

Лекция 7. Аналитическая спектроскопия

В основе фотометрических измерений и расчетов (т.е. измерений и расчетов интенсивности светового излучения) лежит два закона светопоглощения (два закона фотометрии), характеризующие зависимость поглощения монохроматического (с постоянной длиной волны) излучения от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц.

Первый закон светопоглощения – каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока. Другими словами, доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя.

Второй закон светопоглощения – доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации.

Первый закон часто называют **законом Бугера-Ламберта**, а второй – **законом Бугера-Бера**. Оба закона светопоглощения объединяют в один объединенный основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера, который можно представить в логарифмической форме:

$$A = \epsilon c l,$$

где A – оптическая плотность; ϵ – коэффициент погашения; c – концентрация светопоглощающих частиц; l – длина светопоглощающего слоя.

Основной закон светопоглощения справедлив только для поглощения монохроматического светового потока с постоянной длиной волны. Величину ϵ называют молярным коэффициентом погашения, если концентрация c выражена в единицах моль/л, а толщина поглощающего слоя l – в см (оптическая плотность A – безразмерная величина). Молярный коэффициент погашения измеряют в единицах л·моль⁻¹·см⁻¹. Если концентрацию выразить в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 мл раствора, и обозначить ее W , а толщину поглощающего слоя l – в см, то основной закон светопоглощения представляется в форме:

$$A = E W l,$$

где E – удельный коэффициент погашения.

Молярный и удельный коэффициенты погашения связаны между собой соотношением:

$$\epsilon = E M / 10,$$

где M – молярная масса растворенного вещества.

Спектры поглощения.

При поглощении энергии электромагнитного излучения частицы вещества (атомы, ионы, молекулы) увеличивают свою энергию, т.е. переходят в более высоколежащее энергетическое состояние. Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля.

Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется спектром поглощения.

Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения. При поглощении квантов света происходит увеличение внутренней энергии частицы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебания атомов и движения электронов.

Каждый вид внутренней энергии молекулы, как уже отмечалось, имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определенным набором энергетических уровней, или термов, и соответствующих квантовых чисел.

Вращательные спектры. Вращательную энергию молекул обычно рассматривают с помощью модели жесткого ротатора, который представляет собой две массы, находящиеся одна от другой на фиксированном расстоянии. Возбуждение вращательных уровней энергии происходит уже при поглощении далекого инфракрасного и микроволнового излучения, имеющего длину волны $\lambda \geq 102$ мкм или волновое число $\nu' \leq 102$ см⁻¹. Энергия квантов в этой области спектра равна 1,2 кДж/моль и меньше. В настоящее время чисто вращательные спектры в аналитических целях почти не используют. Их применяют главным образом для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний и т.д.

Колебательные спектры. Полосы, связанные с возбуждением колебательных уровней энергии, расположены в области спектра примерно от 200...300 до 4000...5000 см⁻¹, что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж/моль. Поэтому при обычных температурах энергетическое состояние молекул, как правило, характеризуется основным колебательным уровнем.

Простейшей моделью, которая используется при рассмотрении колебаний двухатомной молекулы, является модель гармонического осциллятора. Это

система из двух масс, связанных упругой силой. Реальные колебания молекул ангармоничны. Энергетические уровни ангармонического осциллятора с увеличением квантового числа сближаются.

Для ангармонического осциллятора разрешенными являются переходы между любыми уровнями. Наиболее интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе с $V=0$ на $V=1$. Этой полосе соответствует основная, или фундаментальная, частота. Менее интенсивные полосы дают обертоны, т.е. частоты, характеризующие переход с уровня $V=0$ на уровень $V=2$ (первый обертон, или вторая гармоника); на уровень $V=3$ (второй обертон, или третья гармоника) и т.д.

Сравнительная простота колебательных или колебатель-вращательных спектров двухатомных молекул обусловлена тем, что колебания происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. В многоатомной молекуле происходят колебания всех атомов. Число колебательных степеней свободы у нелинейной молекулы, состоящей из N атомов, равно $3N - 6$, а у линейной $3N - 5$, так как у них отсутствует одна вращательная степень свободы.

Сложную картину колебаний в многоатомной молекуле обычно представляют как суперпозицию так называемых нормальных колебаний. Частоты нормальных колебаний характеризуются положением полос в ИК-спектре, а амплитуда колебаний определяет интенсивность этих полос.

При классификации нормальных колебаний обычно различают валентные и невалентные колебания. Колебания называют валентными, если происходит изменение длины связи без существенного изменения углов между связями. Валентные колебания обозначают буквой ν . Колебания с изменением углов между связями называют невалентными и обозначают буквой δ .

Колебательные спектры многоатомных молекул интерпретируют на основе учения о симметрии молекул и теории групп. Математический аппарат теории групп позволяет вычислить число частот и правила отбора для молекул различной симметрии. Такая информация, чрезвычайно ценная для определения молекулярных констант, изучения строения молекул и т.д., находит сравнительно малое применение для решения химико-аналитических задач. Для решения этих задач используют характеристические частоты.

Анализ ИК-спектров показал, что некоторые из наблюдаемых частот можно привести в соответствие с колебаниями отдельных атомов или групп атомов. Такие частоты называли характеристическими. Они широко используются в практической спектроскопии для определения строения молекул и проведения качественного анализа по ИК-спектрам.

Электронные спектры. Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов примерно в 5000 см^{-1} , или около 60 кДж/моль . Дальнейшее увеличение энергии облучающих квантов чаще всего будет приводить к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные переходы, хотя, конечно, указанная граница может несколько смещаться в ту или другую сторону в зависимости от свойств изучаемого соединения.

Интерпретация электронных спектров может быть сделана на основе квантово-механических представлений, например, метода молекулярных орбиталей (МО). В соответствии с основными положениями этого метода электроны в молекуле могут находиться на связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталях.

Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например, растворителя, обычно вызывает сдвиг полосы поглощения. Если полоса поглощения смещается в сторону более длинных волн, говорят о батохромном смещении или углублении окраски (красное смещение), а если полоса сдвигается в сторону более коротких волн, эффект называют гипсохромным сдвигом или повышением окраски (голубое или синее смещение). Кроме переходов внутри валентной оболочки, известны так называемые переходы Ридберга, связанные с изменением главного квантового числа. Полосы, соответствующие этим переходам, расположены в дальней ультрафиолетовой области.

Электронные переходы являются наиболее сложными в связи с наложением колебательных, а при определенных условиях и вращательных переходов. Наложение большого числа колебательных переходов часто приводит к существенному уширению полос электронных спектров, так как колебательная структура не всегда разрешается. Известны и другие причины, вызывающие уширение полосы поглощения в электронных спектрах, связанные, например, со временем жизни возбужденного состояния.

Изменение свойств электронной оболочки в результате электронного перехода приводит к изменению потенциальной энергии системы, поэтому кривая потенциальной энергии, например, двухатомных молекул в разных электронных состояниях не будет одинакова. В возбужденном состоянии обычно происходят увеличение равновесного межъядерного расстояния, уменьшение энергии диссоциации и изменение других свойств по сравнению со свойствами в основном состоянии.

Существенное значение в электронной спектроскопии имеет принцип Франка-Кондона. При взаимодействии молекулы с квантом света электронная оболочка столь быстро переходит в возбужденное состояние, что положение ядер измениться не успевает. Таким образом, за время перехода молекулы в возбужденное состояние межъядерное расстояние меняться не будет. Однако в новом электронном состоянии равновесное межъядерное расстояние обычно отличается от того, которым обладала молекула в основном состоянии, и колебательные уровни возбужденного состояния также будут другими.

Использование принципа Франка-Кондона в спектроскопии многоатомных молекул также приводит к важным результатам, позволяя решить вопрос о типе колебаний и структуре молекул. В случае многоатомных молекул картина становится значительно более сложной, так как потенциальная энергия многоатомной молекулы может быть представлена уже не просто кривой, а поверхностью потенциальной энергии в n -мерном пространстве (если зафиксировать определенные координаты, потенциальную поверхность можно изобразить и в трехмерном пространстве).

Методы адсорбционного анализа.

К методам абсорбционного анализа относятся: колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия.

Колориметрия. Этот самый простой и самый старый метод основан на визуальном сравнении окраски жидкостей. При проведении колориметрических измерений используют несложные приборы: стеклянные колориметрические пробирки, стеклянные цилиндры с кранами, колориметры, фотометры. Колориметрию применяют в биохимии (например, при определении гемоглобина в крови), в фармации при определении окраски жидкостей, содержания примесей свинца и других тяжелых металлов, реже — для определения pH растворов по окраске соответствующих кислотно-основных индикаторов.

Фотоэлектроколориметрия. Метод основан на измерении интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов в фотоэлектроколориметрах. Световой поток от источника излучения (лампы накаливания) проходит через светофильтр, пропускающий излучение лишь в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый соответствующим прибором. Чем больше светопоглощение

анализируемого раствора (т.е. чем выше его оптическая плотность), тем меньше энергия светового потока, попадающего на фотоэлемент.

Фотоэлектроколориметры снабжаются несколькими светофильтрами, имеющими максимум светопропускания при различных длинах волн. Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят либо с использованием основного закона светопоглощения, предварительно установив концентрационный интервал его выполнимости при заданных светофильтре и толщине поглощающего слоя, либо методом градуировочного графика. В последнем случае строгая выполнимость основного закона светопоглощения необязательна.

Метод обладает сравнительно высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, селективностью, прост по выполнению измерений оптической плотности, или пропускания, использует относительно несложную аппаратуру. Однако немонохроматичность регистрируемого светового потока несколько понижает точность и воспроизводимость аналитических измерений.

Фотоэлектроколориметрия получила широкое распространение в аналитической практике, например, при анализе таких лекарственных препаратов, как левомецетин, ментол, новокаин, рутин, стрептомицин и многие другие.

Спектрофотометрия. Этот метод, применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов адсорбционного молекулярного анализа, основан на использовании специальных спектральных приборов – спектрофотометров, позволяющих регистрировать световые потоки в широком интервале изменения длин волн от 185 до 1100 нм, т.е. в УФ, видимой и ближней ИК-области спектра, и обеспечивающих высокую степень монохроматичности света (0,2 ... 5 нм), проходящего через анализируемую среду.

В качестве источника излучения в спектрофотометрах используют лампы накаливания при работе в видимой области спектра, в которой они обеспечивают непрерывный световой поток, и водородные либо дейтериевые лампы – при работе в УФ диапазоне спектра. Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе при спектрофотометрических измерениях находят, как и в фотоэлектроколориметрии, с использованием либо основного закона светопоглощения, либо градуировочных графиков.

Спектрофотометрические методы обладают, по сравнению с фотоэлектроколориметрическими, большей точностью и чувствительностью, позволяют проводить анализ многокомпонентных систем без разделения

компонентов, определять вещества, не поглощающиеся в видимой области спектра. Спектрофотометрия позволяет не только проводить измерение оптической плотности при фиксированной длине волны, но и получать спектры поглощения в широком спектральном диапазоне.