

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ЧАСТЬ 1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	6
Глава 1. Спектрометрические методы	8
<i>Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ</i>	11
<i>Фотоколориметрия</i>	11
<i>УФ-спектроскопия</i>	12
Лабораторная работа № 1. Знакомство с устройством и работой приборов для фотоколориметрического анализа на примере КФК-2	16
Лабораторная работа № 2. Фотоколориметрическое определение содержания хрома методом сравнения.	17
<i>ИК-спектроскопия</i>	19
Лабораторная работа № 3. Идентификация органических веществ методом УФ- и ИК-спектроскопии.	22
<i>ЯМР-спектроскопия</i>	30
<i>Масс-спектрометрия</i>	38
Лабораторная работа № 4. Использование программы ChemBioDraw для интерпретации спектров ЯМР ¹ Н и ЯМР ¹³ С. Изучение масс-спектров.	44
<i>Молекулярно-эмиссионная спектроскопия (Люминесцентный анализ)</i>	47
Лабораторная работа №5. Флуориметрическое определение алюминия с морином	50
<i>Атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный спектральный анализ</i>	52
<i>Атомно-абсорбционная спектроскопия</i>	53
<i>Атомная эмиссионная спектроскопия</i>	56
Лабораторная работа №6. Общие принципы и методы атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа. Определение железа в шампунях методом атомно-абсорбционной спектроскопии	60
Глава 2. Неспектральные оптические методы	63
<i>Нефелометрия и турбидиметрия</i>	63
Лабораторная работа № 7. Турбидиметрическое определение кальция	65
<i>Поляриметрия</i>	66
Лабораторная работа № 8. Исследование оптической активности сахарных растворов различной концентрации с помощью полутеневого поляриметра	68

<i>Рефрактометрия</i>	70
Лабораторная работа № 9. Рефрактометрическое определение состава смеси ацетон-бензол.....	73
Лабораторная работа № 10. Рефрактометрическое определение содержания сахара в водном растворе.....	74
Глава 3. Тестовые задания по темам	75
<i>Тест 1. Спектроскопия УФ, ИК и видимой области. Турбидиметрия.</i>	75
<i>Тест 2. ЯМР и Масс-спектроскопия.</i>	78
<i>Тест 3. Методы ААС АЭС и люминесцентный анализ.</i>	81
<i>Тест 4. Рефрактометрия и поляриметрия</i>	84
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	86

ВВЕДЕНИЕ

В арсенале современной аналитической химии наряду с классическими химическими методами все чаще используются физические и физико-химические методы. Это связано с интенсивным развитием техники в настоящее время. Постоянно совершенствующиеся технологии микроэлектроники, оптики, полупроводниковой техники обуславливают ежегодное, а порой, и более частое обновление парка аналитического оборудования. Однако, в основе работы даже самого технически сложного прибора, по большей части, лежат принципы и законы, сформулированные еще более ста лет назад. Без их знания и понимания попытки в совершенстве овладеть современным оборудованием будут лишены всякого смысла.

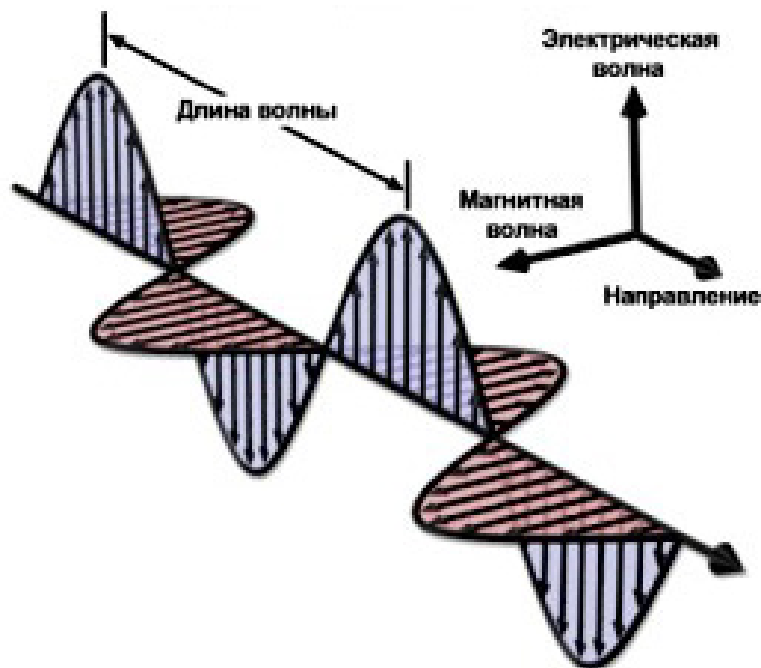
Выбор метода при решении конкретных задач зависит от многих факторов. Прежде всего, используемые методы должны быть направлены на решение задач имеющих большое экономическое или социальное значение. Например, разработка надежных способов аналитического контроля для ядерной энергетики и производства полупроводниковых приборов (эти задачи были успешно решены в 1950-1970-е гг.), а также способов оценки техногенного загрязнения окружающей среды (эта задача решается в настоящее время).

Методы аналитической химии принципиально различны и заимствуются из разных областей наук. Однако целью большинства из них является определение, какого-либо вещества (его структуры) и его количества. Использование физико-химических методов позволяет снизить предел обнаружения, повысить точность и избирательность (селективность), увеличить скорость (экспрессность) анализа, а также дает возможность проводить анализ дистанционно.

Сегодня, посредством физических и физико-химических методов выполняется большинство рутинных анализов в промышленности, разведке полезных ископаемых, медицине, сельском хозяйстве, а также в службе контроля загрязнения окружающей среды.

ЧАСТЬ 1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Все методы в данном разделе основаны на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами (молекулами, ионами) исследуемого вещества. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде спектра. **Спектр** – зависимость интенсивности поглощения (излучения или рассеяния) электромагнитного излучения атома (молекулы) от частоты или длины волны излучения.



Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами:

длина волны (λ) – расстояние между двумя максимумами волны, м, нм, мкм.

волновое число ($\bar{\nu}$) – число длин волн, приходящихся на 1 см пути излучения в вакууме, см^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

частота (ν) – число колебаний в 1 секунду, с^{-1} (Гц).

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где c – скорость света в вакууме ($2,9979 \cdot 10^8$ м/с).

энергия излучения (E), Дж (эВ).

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Частота сигнала зависит от специфических свойств анализируемого вещества, то есть является основой для проведения качественного анализа, а интенсивность сигнала пропорциональна количеству вещества.

Для аналитических целей используют область электромагнитного излучения, в которую входят радиоволны, микроволны, оптическая область, рентгеновское излучение. Оптическая область включает: невакуумную ультрафиолетовую (УФ) с $\lambda = 200-400$ нм, видимую (В) с $\lambda = 400-760$ нм и инфракрасной (ИК) области с $\lambda = 760-25000$ нм.

Электромагнитное взаимодействие проявляется в поглощении или испускании фотонов (квантов). В зависимости от характера взаимодействия пробы с электромагнитным излучением выделяют две группы методов – *эмиссионные* и *абсорбционные*. В эмиссионных методах анализируемая проба в результате ее возбуждения излучает фотоны (кванты). В абсорбционных методах излучение постороннего источника пропускают через пробу, при этом часть квантов избирательно поглощается атомами или молекулами.

В зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал, различают методы *атомной спектromетрии* и методы *молекулярной спектromетрии*.

Кроме спектromетрических, известны и другие методы анализа, основанные на оптических явлениях. В частности, в *нефелометрии* используют эффект рассеяния света, в *рефрактометрии* — преломление светового потока, в *поляриметрии* — вращение плоскости поляризации. Эти оптические методы к числу спектromетрических не относят.

Глава 1. Спектрометрические методы

Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях электромагнитного спектра (табл.1) различен, но в любом случае происходит поглощение молекулой определенного количества энергии (абсорбционная спектроскопия).

Таблица 1

<i>Спектральная область</i>	Мягкое рентгеновское излучение	Ультра-фиолетовая (УФ)	Видимая	Инфра-красная (ИК)	Микро-волновая	Короткие радиоволны
<i>Причина поглощения, излучения</i>	Переходы внутренних электронов в атомах	Переходы валентных электронов		Колебательные переходы молекул	Вращательные переходы молекул	Спиновые переходы ядер и электронов
<i>Наблюдаемый спектр поглощения</i>		УФ - спектр		ИК спектр	ЯМР	
		Электронные спектры				

Для атома возможны только совершенно определенные энергетические уровни, каждый из которых соответствует характеристической конфигурации электронов. Все изменения энергии в пределах одного атома осуществляются через электронные переходы между орбиталями разных энергий. Из-за их ограниченного числа обмен энергией с окружающей средой не может осуществляться непрерывно, но происходит в совершенно определенных границах ($\Delta E =$ разности энергий электронных уровней), которым соответствуют строго установленные частоты поглощенного (излученного) света, так называемые «собственные частоты» атомной системы. Взаимодействуя с электромагнитным излучением, атом поглощает лишь те частоты, которые соответствуют его собственной частоте, при этом электроны переходят на орбитали с большей энергией. Также частоты могут излучаться возбужденным атомом при обратных электронных переходах на орбитали с меньшей энергией. Таким образом, атомные спектры имеют линейчатую структуру (рис.1).



Рис.1. Виды атомных и молекулярных спектров.

В силу более сложной структуры у молекул возможны более разнообразные энергетические переходы, чем у атомов. Электронная система молекулы тоже строится из

дискретных электронных уровней с разной энергией. Поэтому и у молекул наблюдаются поглощения, основанные на электронных переходах в видимой области спектра. Однако молекулярный спектр представляет собой полосы поглощений, состоящие из отдельных линий соответствующих атомов, входящих в ее структуру (рис. 1). У молекул в отличие от атомов электронный переход является не единственно возможным способом изменения количества энергии, а именно имеет место колебательная энергия связи. Но кванты энергии ΔE , определяемые собственными частотами колебаний и необходимые для их возбуждения гораздо слабее количества энергии, требуемое для возбуждения электронов, поэтому поглощение колебаний происходит в обладающей меньшей энергией инфракрасной области спектра электромагнитного излучения. Также в отличие от атома, молекула способна поглощать вращательную энергию связи, которая характеризуется меньшим значением чем колебательная энергия и следовательно находятся в длинноволновой дальней ИК-микроволновой области.

Объединенный Закон Бугера-Ламберта-Бера

Зависимость интенсивности поглощения монохроматического излучения от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя выражается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon l c,$$

где A – абсорбция или оптическая плотность (старое обозначение D),

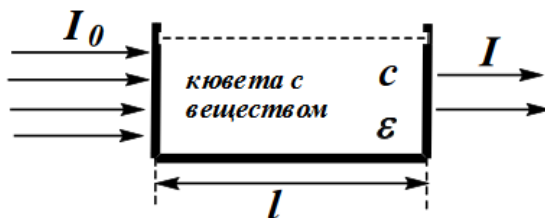
I_0 – интенсивность падающего потока излучения,

I – интенсивность потока после прохождения поглощающего слоя,

c – молярная концентрация исследуемого вещества,

l – толщина поглощающего слоя,

ε – молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции). Является качественной характеристикой исследуемого вещества, и зависит только от его природы и длины волны (λ) излучения. Эта величина отображает оптическую плотность одномолярного раствора толщиной 1 см.



В ИК-области обычно измеряют пропускание (T), равное отношению I к I_0 и связанное с оптической плотностью, следующим соотношением:

$$A = -\lg T,$$

если T приведено в долях от единицы

$$A = -\lg T - \lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T,$$

если T приведено в процентах.

Оптическая плотность является аддитивной величиной. Поэтому для смесей нескольких поглощающих свет соединений, не взаимодействующих между собой, необходимо учитывать, что:

$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера

Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера лишь при монохроматичности светового потока, отсутствии химических изменений в поглощающей системе и постоянстве коэффициента преломления. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется, и график зависимости оптической плотности (A) от концентрации (c) искривляется. Если концентрация уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения, если возрастает – положительные.

Причины отклонения от основного закона светопоглощения могут быть *кажущимися* и *истинными*. Кажущиеся причины, обусловленные немонахроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*, а вызванные химическими воздействиями – *химическими*. Истинные причины связаны с изменением коэффициента преломления.

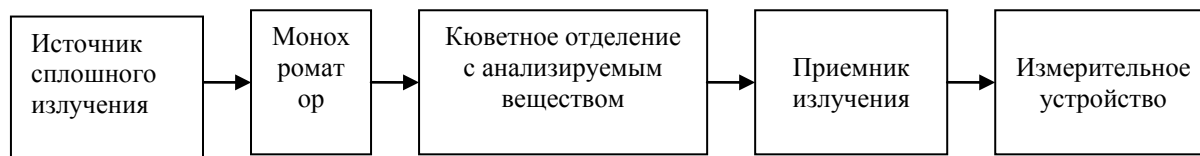
Немонахроматичность светового потока обусловлена несовершенством оптических приборов: каждый монохроматор имеет определенную разрешающую силу, и выходная щель пропускает излучение в каком-то интервале длин волн. На практике при проведении количественных определений, отклонения данного типа не существенны, т.к. измеряются вещества с широкой полосой поглощения. Также нужно избегать смеси веществ с перекрывающимися полосами поглощения.

Исследуемое вещество может взаимодействовать (протонирование или депротонирование, ассоциация или диссоциация и др.) с растворителем или другими компонентами раствора. В результате появляются поглощающие частицы с другими оптическими свойствами. Отсюда возможны положительные и отрицательные отклонения от основного закона поглощения. Чтобы предотвратить возможное протекание подобных процессов, необходимо строго соблюдать все оговоренные в используемой методике условия проведения анализа: порядок прибавления реактивов, время проведения реакции, величину pH раствора.

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ

Для измерения поглощения излучения в видимой области спектра используют фотоэлектроколориметры и спектрофотометры в УФ- и ИК-областях.

Вся аппаратура старится по общей схеме:



Для каждого прибора элементы схемы различны (табл.2).

Таблица 2

Узел аппаратуры	Область спектра		
	УФ	Видимая	ИК
Источник излучения	Водородная лампа	Лампа накаливания с вольфрамовой нитью	Глобар-стержень из карбида кремния, нагретый до 1500 °С, Лампа Нернста стержень из оксидов Zr и It, нагретый до 1500 °С
Монохроматор	Кварцевая лампа	Светофильтр, стеклянная призма	Призмы из NaCl, LiF, KBr
Приемники излучения	Фотоэлементы, фотоумножители		Термоэлементы, болометр
Материал кюветы	Кварц	Стекло	Материал из которого выполнен монохроматор

Фотоколориметрия

Метод, основанный на измерении степени поглощения немонахроматического света испытуемым веществом с помощью фотоэлектроколориметров (ФЭК). Данный метод применим для окрашенных прозрачных растворов.

Фотоколориметр – оптический прибор, использующийся для измерения оптической плотности растворов в узком диапазоне спектра. Действие фотоколориметра основано на свойстве окрашенных растворов поглощать проходящий через них свет тем сильнее, чем выше в них концентрация светопоглощающего вещества

Применение различных светофильтров с узкими спектральными диапазонами пропускаемого света позволяет определять по отдельности концентрации разных компонентов одного и того же раствора, так как они поглощают при разных длинах.

Обычно фотоколориметры используются для измерения оптической плотности растворов в диапазоне 315 – 630 нм и последующего определения концентрации этих растворов.

Перед началом проведения измерений необходимо выбрать светофильтр. Светофильтры нужно выбирать так, чтобы максимум и минимум поглощения определяемого вещества попадал в диапазон между максимумом пропускания и минимумом поглощения светофильтра (таблица 3).

Светофильтры необходимо выбирать по окраске анализируемого раствора. В зависимости от цвета раствора, а значит области поглощения, необходимо выбрать светофильтр, вырезающий соответствующий диапазон длин волн.

Фотоколориметрический метод достаточно точен, погрешность составляет 3-5 %. Наименьшая ошибка достигается при величине оптической плотности 0,434.

Измерения, выполненные с помощью фотоколориметра, отличаются простотой и быстротой проведения. Нижние границы определяемых концентраций в зависимости от рода вещества составляют от 10^{-3} до 10^{-8} моль/л.

Таблица 3. Характеристики светофильтров

Цвет раствора	Область максимального поглощения (нм)	Цвет светофильтра
Желто-зеленый	400-450	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий
Оранжевый	480-490	Зелено-синий
Красный	490-500	Сине-зеленый
Пурпурный (фиолетовый)	500-560	Зеленый
Синий	575-590	Желтый
Сине-зеленый	590-625	Оранжевый

УФ-спектроскопия

Неокрашенные вещества поглощают излучение в УФ области спектра, а окрашенные соединения в видимой части спектра. УФ спектр представляет собой график и записывается в виде зависимости интенсивности поглощения (ϵ) (или ее логарифма $\lg \epsilon$) от длины волны (λ). Полосы УФ поглощения обычно очень широкие, т.к. каждому энергетическому уровню отвечают многочисленные подуровни, связанные с колебанием молекулы. Электронные спектры, обычно состоят из нескольких широких полос (и не имеют узких пиков) в виде непрерывной кривой.

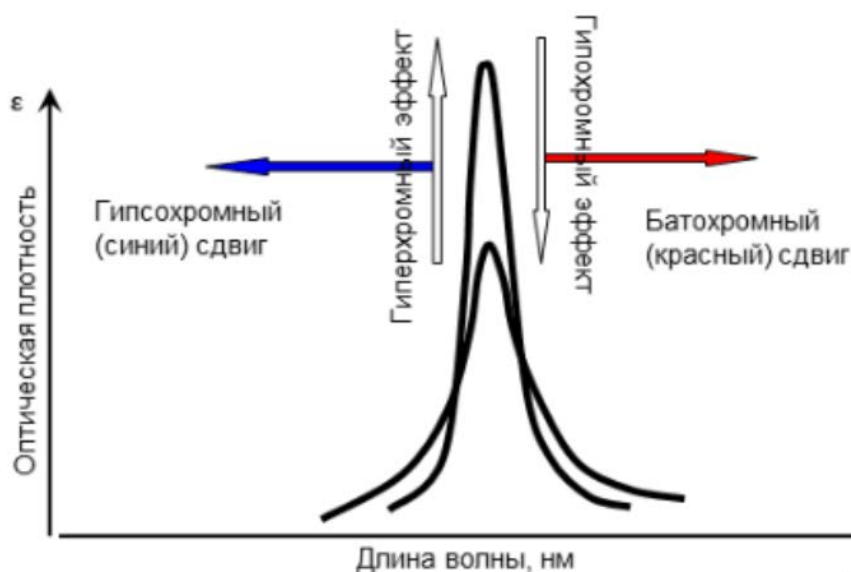


Рис 2. Разные виды смещения полосы поглощения и изменения её интенсивности в электронном спектре.

Электронные спектры снимают в любых растворителях. Чаще всего используют 95% этиловый спирт, прозрачный до 205 нм.

Длина волны, на которой происходит поглощение света веществом, зависит от наличия в нем определенных двойных связей и от их числа. Группы атомов, вызывающие поглощение в УФ и видимой областях спектра получили название **хромофорных**; они содержат кратные связи или атом со свободной парой электронов ($C=O$, $N=O$, $N=N$, $C=C$, $C\equiv C$, NO_2 , ароматические системы и т.д).

Ауксохром – насыщенная группа в органическом соединении, присоединение которой к хромофору изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в спектре. Обычно это группы: $-\text{Alk}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{Hal}$.

Батохромный (красный) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра (в область больших значений λ).

Гипсохромный (синий) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (в область меньших значений λ).

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения.

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения (рис. 2).

Классификация электронных переходов

Появление в спектре полос поглощения определяется тремя основными элементами: С-С одинарной связью, С=С двойной связью и свободной парой электронов. Характер УФ спектра зависит не только от наличия этих структурных элементов, но и от их взаимного расположения. При поглощении света валентные электроны исследуемой молекулы возбуждаются и переходят из основного в возбужденное состояние. Упрощенно это можно представить как перемещение электронов со связывающих σ -, π - и несвязывающих n – молекулярных орбиталей (МО) на разрыхляющие σ^* , π^* МО. Возможны четыре типа электронных переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ (рис.3)

Поглощение света молекулой осуществляется избирательно: поглощаются те кванты света, энергия которых равна разности энергий (ΔE) между орбиталями основного и возбужденного состояний. Чем меньше эта разность, тем больших длин волн поглощается свет (рис. 4). Наибольшая энергия требуется для осуществления $\sigma \rightarrow \sigma^*$ электронного перехода. Поэтому соединения, у которых имеются только σ -связи (С-С), например алканы и циклоалканы поглощают в области длин волн менее 170 нм.

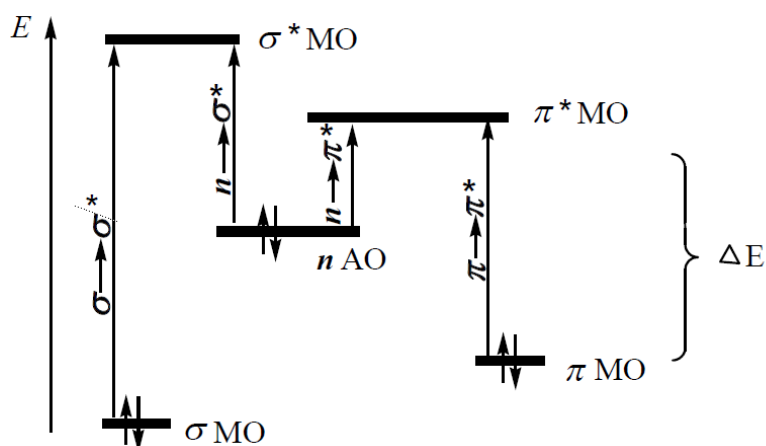


Рис. 3. Типы электронных переходов

Следует отметить, что они не поглощают свет в рабочем интервале серийных УФ спектрометров (200-800 нм). В связи с этим они могут использоваться в качестве растворителей при снятии УФ спектров других соединений.

Значительно меньшей энергии требуют $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, которые характерны для ненасыщенных соединений и лежат в видимой и ближней (200-800 нм) УФ областях. К типичным хромофорам, для которых характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, относятся ароматические системы. Электроны на несвязывающих МО не участвуют в образовании связей, поэтому соответствующих им разрыхляющих орбиталей не существует.

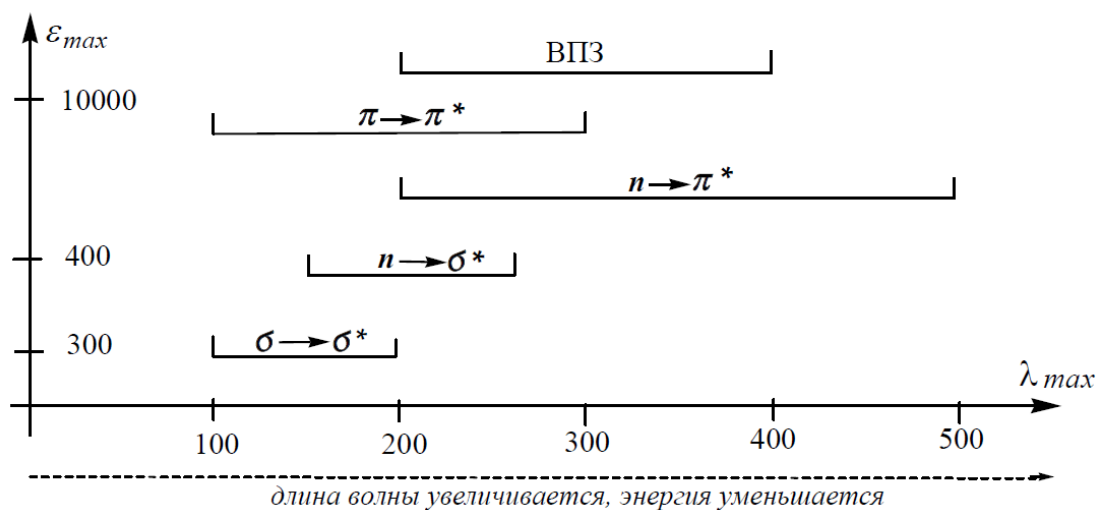
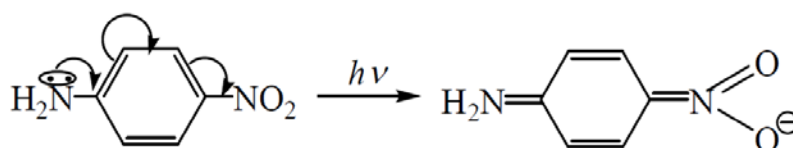


Рис.4. Положение и интенсивность полос поглощения различных типов электронных переходов в УФ-спектрах

Переходы $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, осуществляются с атомных орбиталей основного состояния на σ^* и π^* МО. Переход $n \rightarrow \sigma^*$ характерен для кислород, азот, серо- и галогенсодержащих соединений, проявляющийся в ближней УФ области (~200-250 нм). Переход $n \rightarrow \pi^*$ является формально запрещённым, если электроны находятся на чистой p -орбитали, поэтому его интенсивность всегда мала (характерен для карбонильных соединений). Обычно n -уровни лежат выше π -орбитали, поэтому полоса $n \rightarrow \pi^*$ является наиболее длинноволновой в спектре поглощения (требует наименьшей энергии, рис.4).

Появление в спектре некоторых интенсивных полос связано с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) и их следует выделить в особую категорию. Такие переходы сопровождаются смещением электронной плотности от электронодонорных групп к электроноакцепторным в пределах одной молекулы. Это явление можно рассмотреть на примере молекулы p -нитроанилина:



УФ спектроскопию часто используют для определения концентрации растворов. Такие измерения основываются на применении закона Бугера-Ламберта-Бера (см. стр.8). Обычно такие измерения поглощения выполняются на одной длине волны. Ее выбирают в той части спектра, где вещество имеет самое сильное поглощение.

Таблица 4. Характеристики УФ-спектров основных классов органических соединений (в области от 200 до 800 нм)

Число максимумов	Характер максимумов		Выводы о структуре
0	-	-	Отсутствие хромофорных группировок (сопряженных систем из кратных связей, а также ароматических систем и групп C≡O и NO ₂)
1	200-225 нм (lg ε = 4,00 – 4,18) 215-235 нм (lg ε = 4,00 – 4,30) 240-270 нм (lg ε = 3,48 – 3,90) 275-290 нм (lg ε = 1,18 – 1,40) 270-370 нм (lg ε = 4,70 – 5,18) 400-470 нм (lg ε = 5,18 – 5,26)	- - - - - -	<i>α,β</i> -непредельная карбоновая кислота или её производные Ациклический диен или циклический диен с закрепленной трансoidной конфигурацией двойных связей. Цисoidный циклический диен. Предельный альдегид или кетон. Полиен с 3-6 сопряженными двойными связями. Полиен с 7-12 сопряженными двойными связями.
2	200-230 нм (lg ε = 3,85 – 3,95) 200 нм (lg ε = 2,70) 200-230 нм (lg ε = 4,08 – 4,30)	260-280 нм (lg ε = 1,30 – 2,30) 276-280 нм (lg ε = 1,30) 320-340 нм (lg ε = 1,30 – 1,60)	Одноядерные производные бензола. <i>α,β</i> -непредельный альдегид или кетон. Нитросоединения.
3	***	***	Ароматическое ядро, сопряженное с дополнительным хромофором, или многоядерное ароматическое соединение.

Лабораторная работа № 1. Знакомство с устройством и работой приборов для фотоколориметрического анализа на примере КФК-2

КФК-2 (рис. 5) предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых 11 светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а так же определения концентрации веществ в растворах.

КФК-2 позволяет производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Порядок работы

1. Включить колориметр в сеть за 15 мин до начала измерений.
 2. Установить нужный цветной светофильтр.
 3. Установить чувствительность (1,2,3).
 4. Перед измерением открыть крышку фотоприемника и проверить установку «0» (слева на шкале).
 5. Закрыть крышку кюветного отделения и ручками чувствительность и установка «100» грубо и плавно установить отсчет 100 (справа по шкале). Ручка чувствительности может быть в одном из трех положений (1,2,3).
 6. В световой пучок поместить кювету с контрольным раствором и провести все операции пунктов 4-5.
 7. Заменить кювету с контрольным раствором на кювету с исследуемым раствором. Снять показания 3-4 раза и учесть среднее значение.
- При переключении светофильтров чувствительность должна быть «1», а «100» грубо – в крайнем левом положении.

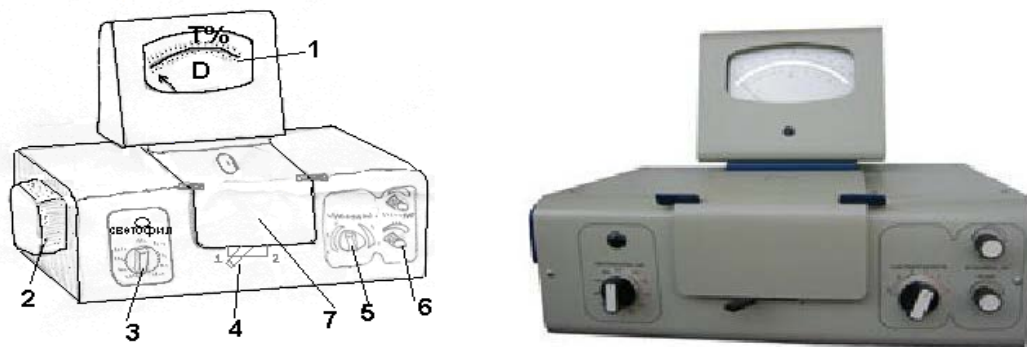


Рис. 5. Вид колориметра спереди

1-регистрирующий прибор со шкалой, оцифрованной в коэффициентах пропускания $T, \%$ и оптической плотности D , 2-блок питания, 3-ручка установки светофильтра, 4-ручка переключения кювет в световом пучке, 5-ручка переключения чувствительности, 6-ручка установки и регулировки чувствительности, 7-крышка кюветного отделения.

Лабораторная работа № 2. Фотокolorиметрическое определение содержания хрома методом сравнения.

Сущность метода

Метод сравнения используется для однократных определений. Величины абсорбционности (оптических плотностей) эталонных и исследуемых растворов измеряют при одной и той же длине волны и толщине поглощающего слоя. Обычно приготавливают 2-3 эталонных раствора, чтобы определить среднее значение концентрации исследуемого раствора. Концентрации исследуемого и стандартных растворов должны быть близки по величине, чтобы избежать больших ошибок в измерении оптических плотностей.

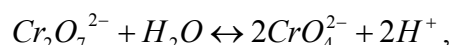
Расчет содержания хрома производится по формуле:

$$C_x = \left(\frac{C_s}{A_s} \right)_{cp} \cdot A_x, \text{ где}$$

A_s и A_x – значения абсорбционности (оптических плотностей) эталонного и исследуемого растворов;

C_s и C_x – значения величин концентраций эталонного и исследуемого растворов;

Метод изучается на примере определения концентрации хрома, содержащегося в растворе в виде дихромат-ионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Максимум поглощения этого иона наблюдается при 400-450 нм. Поскольку в водных растворах, содержащих Cr(VI) равновесие:



определение проводится в кислой среде.

Ход работы

Включить прибор для нагрева в течение 15 мин.

Приготовить эталонные растворы. Для этого в три мерные колбы вместимостью 50 мл отмерить из пипетки 2 мл, 3 мл и 4 мл соответственно 0,05 н раствора дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Прибавить в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты (H_2SO_4 – 1:1), довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать. Колориметрировать в кювете с рабочей длиной кюветы 2 см, используя синий (440 нм) светофильтр. В качестве раствора сравнения используют воду.

Измерив оптическую плотность трех эталонных растворов, рассчитать три соотношения C_s/A_s , сравнить их между собой и рассчитать среднее значение.

Таблица 5. Результаты измерения оптической плотности эталонных растворов

Содержание хрома в эталонных растворах C_s , г			
Оптическая плотность эталонных растворов A_s			
Отношение C_s/A_s			

Получить у преподавателя **контрольный анализируемый раствор** в мерную колбу той же вместимости, добавить к нему 5 мл раствора серной кислоты (H_2SO_4 – 1:1), довести до метки

дистиллированной водой, тщательно перемешать и измерить оптическую плотность A_x при том же светофильтре. Рассчитать содержание хрома в растворе C_x , используя предложенную формулу.

Контрольные вопросы

1. С какой целью в анализируемый раствор вводится серная кислота?
2. Как выбирается светофильтр для измерения оптической плотности?
3. Какие методы для определения концентрации чаще всего используются при применении фотоколориметра и в чем их принципиальное отличие?
4. От каких характеристик вещества зависит оптическая плотность?

ИК-спектроскопия

Инфракрасная область открыта в 1800 г английским астрономом У. Гершелем. В основе получения ИК спектров лежит прямое поглощение света при прохождении через слой вещества. Существуют различные способы введения образца в ИК спектрометр: растворы веществ, тонкие пленки, пасты, твердые вещества. Каждый способ имеет свою методику снятия ИК спектра. При исследовании ИК спектров растворов веществ растворитель должен быть, по возможности, инертен, не иметь собственных интенсивных полос в исследуемой области. Соединения плохо растворимые (не растворимые) изучают в виде суспензии в вазелиновом масле или запрессовывают в пластинки с КВг.

Полный ИК спектр органического соединения лежит в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. Диапазон лабораторных ИК спектрометров от $100-3500\text{ см}^{-1}$; именно в этом диапазоне поглощают большинство органических молекул. Поглощение молекулой энергии в этом диапазоне вызывает изменение колебательных состояний атомов, входящих в состав молекулы, и вращательных состояний молекул. ИК спектроскопия основана на изучении колебаний одних атомов относительно других. Важную роль играют относительные колебания двух атомов, связанных между собой химической связью.

Типы колебаний

Атомы в молекулах совершают непрерывные колебательные движения. Основными типами колебаний атомов в молекулах являются **валентные** и **деформационные**. Последние требуют меньших затрат энергии и поэтому осуществляются при меньших частотах, чем валентные колебания тех же связей. Валентными колебаниями называют колебания при которых происходит колебание ядер вдоль линии связи, в результате чего изменяется длина связей. Валентные колебания обозначают буквой ν и подразделяют на два типа симметричные (ν_s) и асимметричные (ν_{as}). Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла, образованного у общего атома. Деформационные колебания обозначают буквой δ и подразделяют на *плоскостные* (ножничные, маятниковые) и *неплоскостные* (веерные, крутильные). Для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшую частоту (рис 6.)

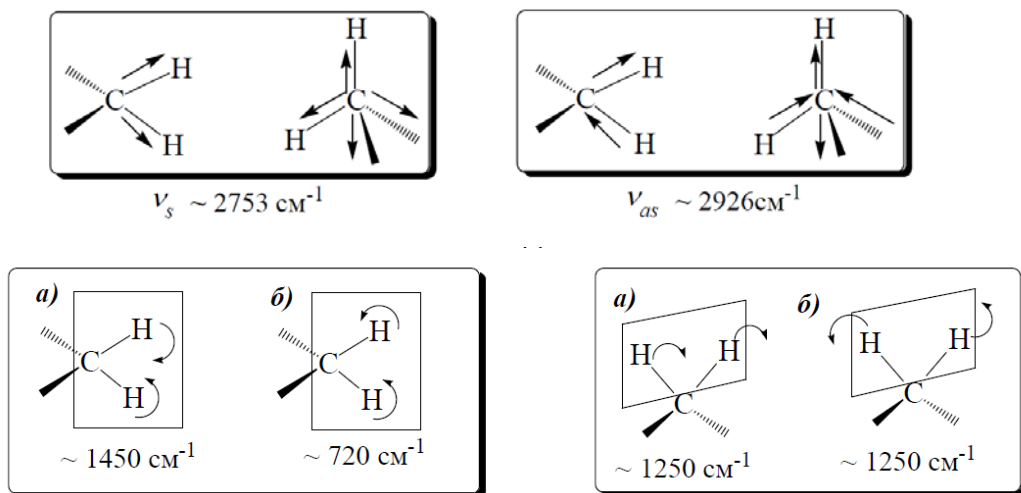


Рис 6. Виды валентных и деформационных колебаний

В молекулах, состоящих из многих атомов, колебания могут быть очень сложными. Например, в молекуле воды происходят колебания трех разных типов. В более сложной

молекуле ацетона, состоящего из 10 атомов, возможны колебания 24 типов. Однако не все типы колебаний играют важную роль. Наиболее заметными для молекулы ацетона являются колебания С=О группы. Остальную часть молекулы можно условно считать неподвижной.

ИК спектр представляет собой график зависимости поглощения или пропускания (в %) от частоты ν (см^{-1}) или длины волны λ (в мкм).

Диапазон ИК излучения 10-15000 см^{-1} можно подразделить на несколько областей:

- 100-400 см^{-1} дальняя ИК область,
- 400-4000 см^{-1} средняя,
- 4000-15000 см^{-1} ближняя.

В дальнюю ИК область попадают практически только колебания связи С-Ме. Ближнюю область используют иногда для количественного анализа. Средняя ИК область является наиболее информативной для органической химии и называется *фундаментальной*. В свою очередь эта область подразделяется на область «отпечатков пальцев» (700-1500 см^{-1}) и область характеристических полос (1500-4000 см^{-1}).

В области отпечатков пальцев (700-1500 см^{-1}) лежат полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи С-С, С-О, С-N (для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям). Характер спектра в этом интервале частот существенно изменяется при небольших различиях в спектре соединений, т.к. каждому соединению присущ только ему характерный набор полос поглощения. Его можно использовать, чтобы различить между собой молекулы, обладающие одинаковой функциональной группой. Например, ацетон и бутанон имеют ИК спектры, неотличимые в области характеристических полос. Однако в области отпечатков пальцев их спектры существенно отличаются (рис. 7).

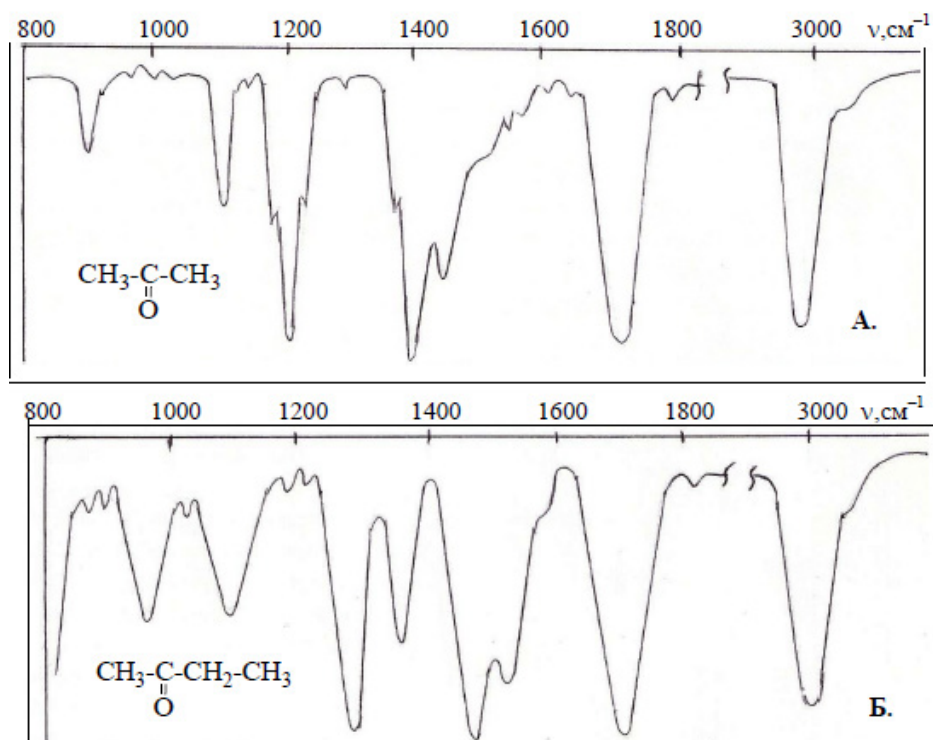


Рис.7. Отличие в области отпечатков пальцев в ИК-спектрах А – ацетона и Б – бутанона.

В диапазоне 1500-4000 см^{-1} выходят колебания всех основных функциональных групп, поэтому она носит название области характеристических полос или функциональных групп. Эти группы ведут себя, как бы, изолированно и независимо от остальной части молекулы, т.к. их частоты поглощения мало меняются при переходе от одного соединения к другому. Характеристическими могут быть полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям. Характеристические полосы важнейших групп органических соединений приведены в таблице 6)

Абсолютная интенсивность полос поглощения в ИК спектре не очень важна, как в УФ спектре, и обычно ее вообще не измеряют. Как правило, полосы поглощения в соответствии с их интенсивностью подразделяют на сильные, средние, слабые.

При интерпретации ИК-спектров ароматических соединений выделяют характерные три типа колебаний связей:

Валентные колебания С-Н наблюдаются между 3100 и 3000 см^{-1} . Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос;

Внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области 900 – 675 см^{-1} . Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области 1300 – 1000 см^{-1} .

Скелетные колебания, включая колебания С-С-цикла, поглощают в областях 1600 – 1585 и 1500 – 1400 см^{-1} . Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце (рис. 8).

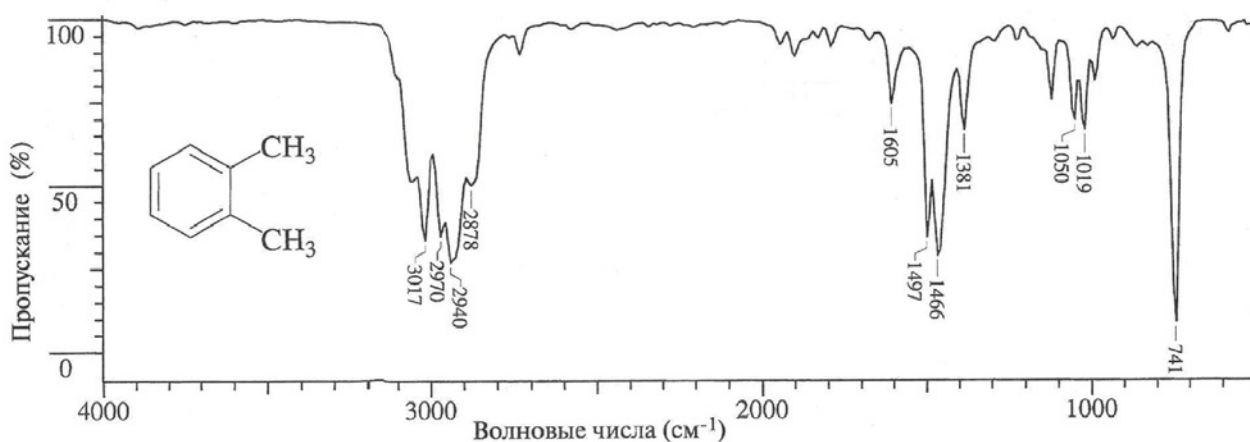


Рис.8. ИК-спектр о-ксилола.

Так, например в ИК-спектре о-ксилола:

Валентные колебания ароматических С-Н: 3017 см^{-1} ;

Валентные колебания метильных С-Н: 2970, 2940, 2878 см^{-1} ;

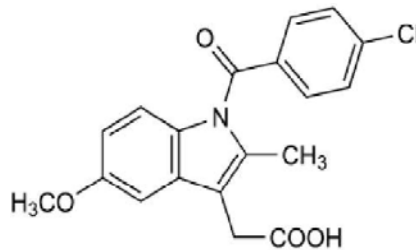
Валентные колебания С-С кольца: 1605, 1497, 1466 см^{-1} ;

Плоскостные деформационные колебания С-Н: 1050, 1019 см^{-1} ;

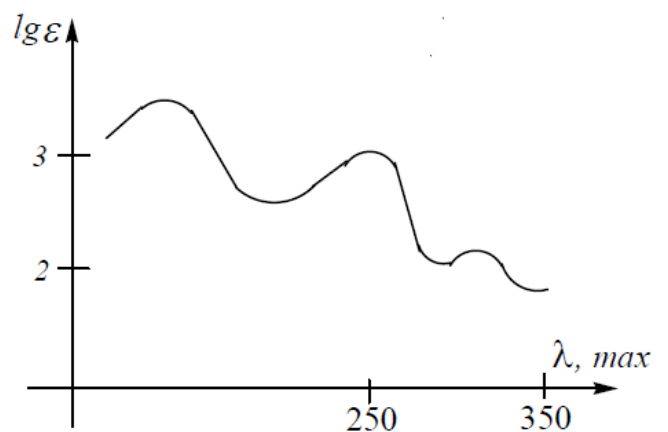
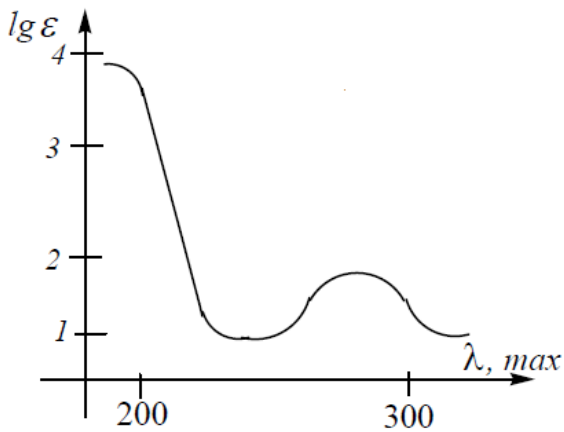
Внеплоскостные деформационные колебания С-Н: 741 см^{-1} .

Лабораторная работа № 3. Идентификация органических веществ методом УФ- и ИК-спектроскопии.

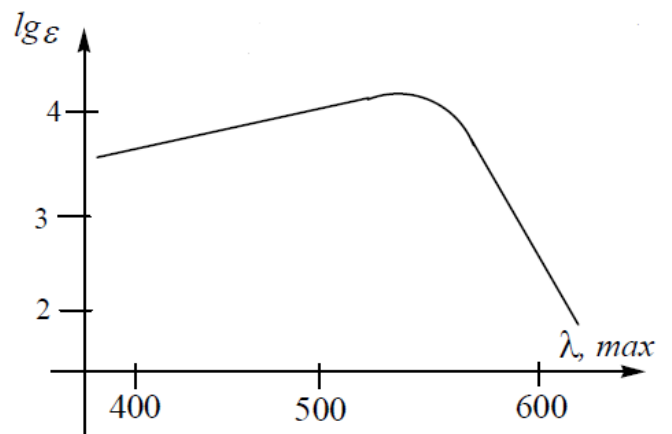
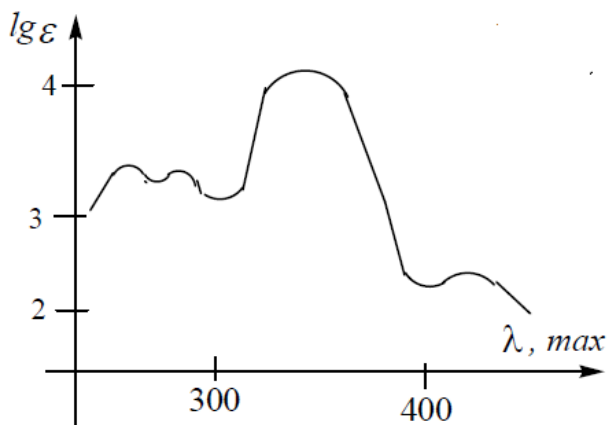
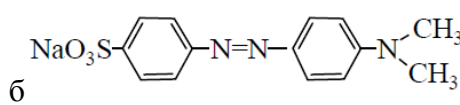
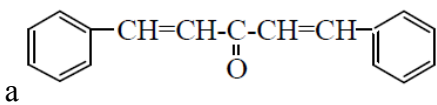
Задание 1. Укажите основные структурные фрагменты молекулы индометацина, являющиеся хромофорами или ауксохромами.



Задание 2. Проанализируйте спектры и укажите, какой из них соответствует нитрометану, а какой нитробензолу.

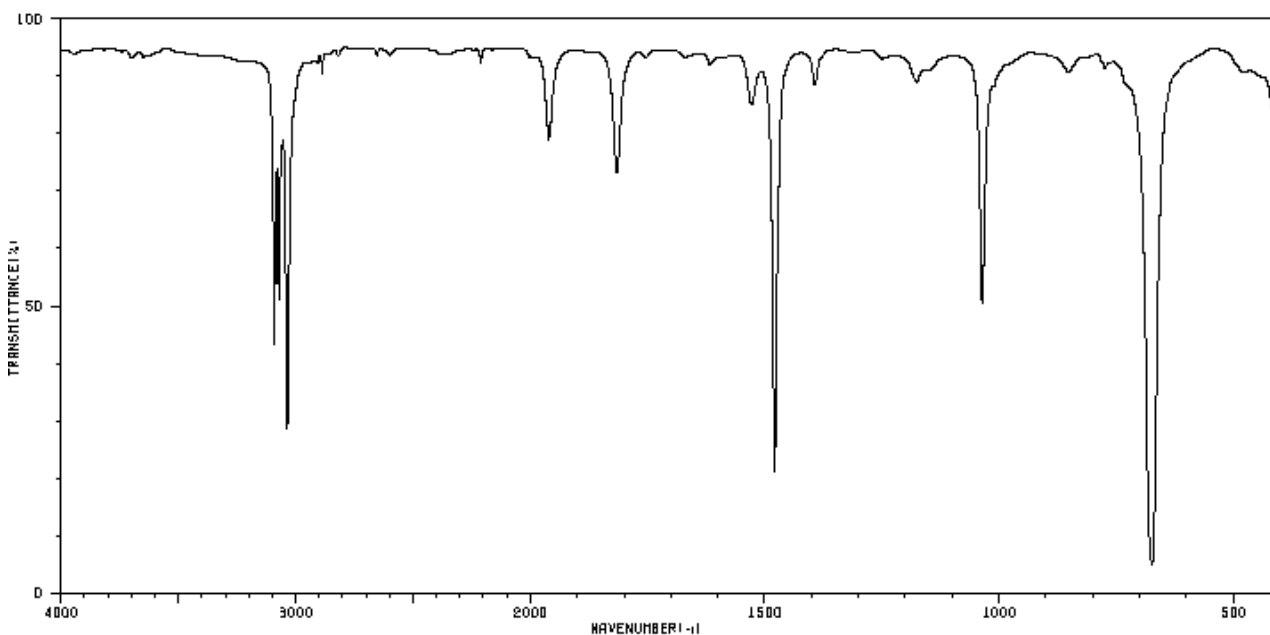


Задание 3: Проанализируйте спектры и укажите, какой из них соответствует бензальдегону, а какой метилоранжу.

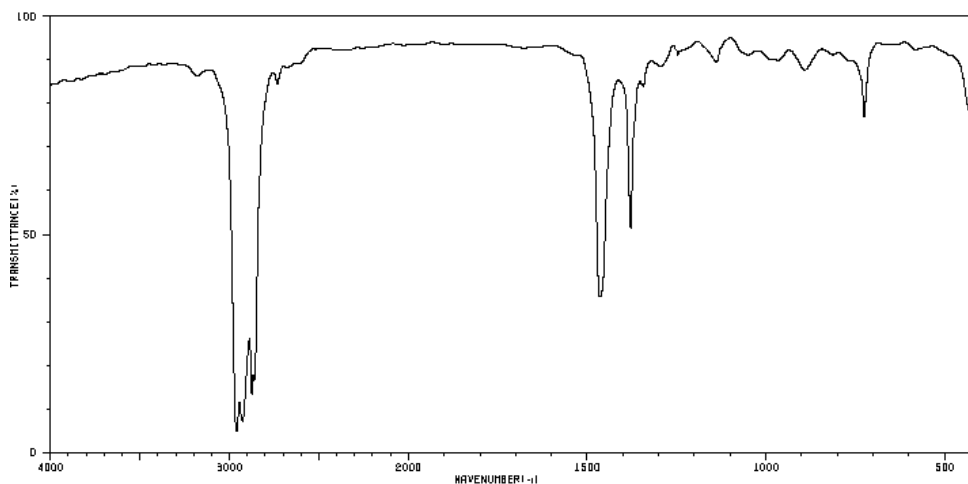


Задание 4

Проанализируйте представленный ниже ИК-спектр бензола и объясните происхождение наблюдаемых полос поглощения.



Задание 5: Ниже представлены спектры гексана, циклогексана и метилциклогексана. Проанализируйте область валентных колебаний связи С-Н. Объясните найденные различия. Дайте объяснение тому факту, что в спектре гексана в области 1379 см^{-1} наблюдается полоса средней интенсивности, которая отсутствует в спектре циклогексана, но вновь появляется в спектре метилциклогексана при частоте 1376 см^{-1} .



ИК-спектр n-гексана, снят в пленке вещества.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru