

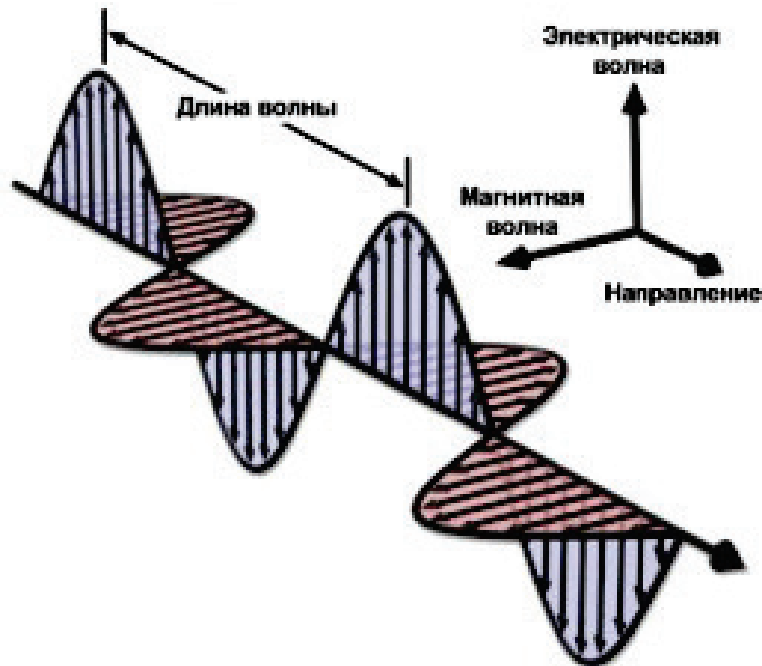
## Оглавление

Оглавление .....	3
Глава 1. Спектрометрические методы .....	5
1.1 Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ .....	7
1.1.1 Фотокolorиметрия .....	9
Лабораторная работа № 1 .....	11
Лабораторная работа № 2 .....	12
Лабораторная работа №3 .....	13
Лабораторная работа №4 .....	14
1.1.2 УФ-спектроскопия .....	15
Лабораторная работа № 5 .....	19
1.1.3 ИК-спектроскопия .....	23
Лабораторная работа № 6 .....	27
1.2 Молекулярно-эмиссионный спектральный анализ (Люминесцентный анализ) .....	35
Лабораторная работа №7 .....	40
1.3 Атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный спектральный анализ .....	42
1.3.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия .....	43
1.3.2 Атомная эмиссионная спектроскопия .....	48
Лабораторная работа №8 .....	53
1.4 Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) .....	57
1.5 Масс-спектрометрия .....	65
Лабораторная работа №9 .....	71
Глава 2. Неспектральные оптические методы .....	74
2.1 Нефелометрия и турбидиметрия .....	74
2.2 Поляриметрия .....	76
2.3 Рефрактометрия .....	78
Лабораторная работа №10 .....	81
Глава 3. Хроматографические методы анализа .....	85
Теоретические основы хроматографического разделения .....	87
3.1 Колоночная адсорбционная хроматография .....	90
3.2 Колоночная ионообменная хроматография .....	91
Лабораторная работа №11 .....	93
Лабораторная работа № 12 .....	94
Изучения состава пробы посредством ионообменной хроматографии .....	94
3.3 Бумажная и тонкослойная хроматография (планарная) .....	96
Лабораторная работа №13 .....	99

<i>Лабораторная работа №14</i> .....	100
3.4 Газовая хроматография .....	101
<i>Лабораторная работа № 15</i> .....	111
Идентификация и количественное определение веществ с помощью газовой хроматографии .....	111
3.5 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) .....	113
<i>Лабораторная работа №16</i> .....	116
Устройство жидкостного хроматографа и апробирование его устройств. Получение хроматограммы .....	116
Глава 4. Электрохимические методы анализа .....	119
Прямая потенциометрия.....	122
Потенциометрическое титрование .....	123
<i>Лабораторная работа № 17</i> .....	125
<i>Лабораторная работа № 18</i> .....	126
<i>Лабораторная работа №19</i> .....	127
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	131

## Глава 1. Спектрометрические методы

Все спектрометрические методы в 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 ( $\lambda$ )** – расстояние между двумя максимумами волны, м, нм, мкм.

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

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

**частота ( $\nu$ )** – число колебаний в 1 секунду,  $\text{с}^{-1}$  (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 спектроскопии* и методы *молекулярной спектроскопии*.

Кроме спектрометрических, 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 спектрометрических не относят.



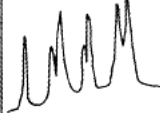
Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях электромагнитного спектра (табл.1) различен, но в любом случае происходит поглощение молекулой определенного количества энергии (абсорбционная спектроскопия).

**Таблица 1**

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

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).

Атомы	Молекулы	
Линейчатый спектр	Полосатый спектр	Полосатый спектр
		
Электронное возбуждение	Колебание	
УФ- и видимая области спектра	ИК-область спектра	

**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  $\Delta E$ , 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.

### **1.1 Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ**

#### **Объединенный Закон Бугера-Ламберта-Бера**

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

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

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

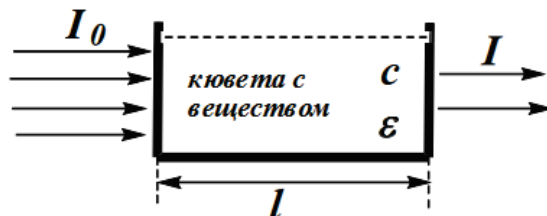
$I_0$  – интенсивность падающего потока излучения,

$I$  – интенсивность потока после прохождения поглощающего слоя,

$c$  – молярная концентрация исследуемого вещества,

$l$  – толщина поглощающего слоя,

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции). Является качественной характеристикой исследуемого вещества, и зависит только от его природы и длины волны ( $\lambda$ ) 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.

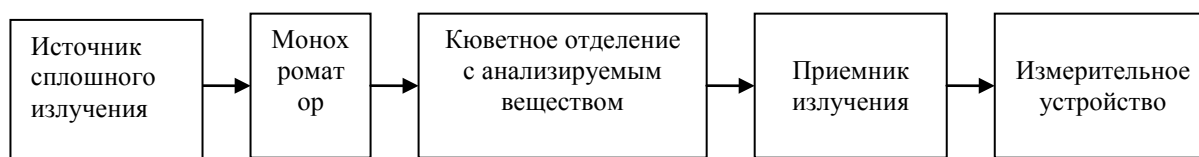
Причины отклонения от основного закона светопоглощения могут быть *кажушимися* и *истинными*. Кажущиеся причины, обусловленные немонахроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*, а вызванные химическими воздействиями – *химическими*. Истинные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

Немонохроматичность 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.

Для измерения поглощения излучения в видимой области спектра используют фотоэлектродетекторы 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
<b>Источник излучения</b>	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
<b>Монохроматор</b>	Кварцевая лампа	Светофильтр, стеклянная призма	Призмы из NaCl, LiF, KBr
<b>Приемники излучения</b>	Фотоэлементы, фотоумножители		Термоэлементы, болометр
<b>Материал кюветы</b>	Кварц	Стекло	Материал из которого выполнен монохроматор

### 1.1.1 Фотоколориметрия

Метод, основанный на измерении степени поглощения немонахроматического света испытуемым веществом с помощью фотоэлектродетекторов (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**

<b>Цвет раствора</b>	<b>Область максимального светопоглощения (нм)</b>	<b>Цвет светофильтра</b>
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



## Лабораторная работа № 1.

### Знакомство с устройством и работой приборов для фотоколориметрического анализа на примере КФК-2

КФК-2 (рис. 2) 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.

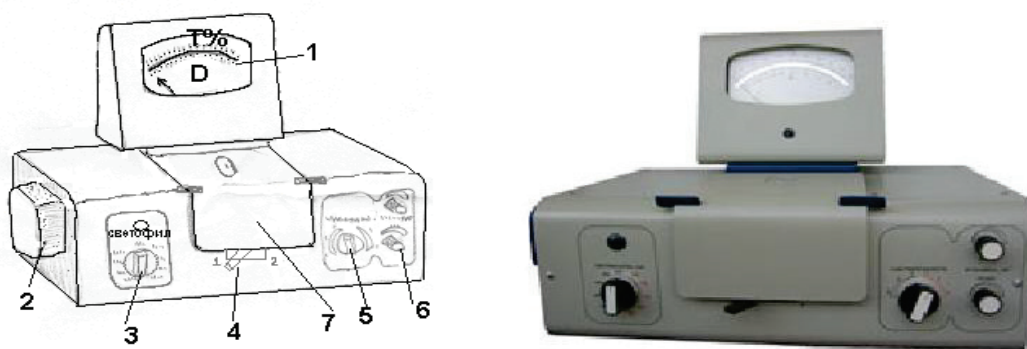


Рис. 2. Вид колориметра спереди

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.

### Фотоколориметрическое 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.

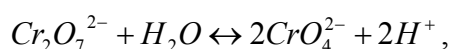
Расчет содержания хрома производится по формуле:

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

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

$C_э$  и  $C_x$  – значения величин концентраций эталонного и исследуемого растворов;

Метод изучается на примере определения концентрации хрома, содержащегося в растворе в виде дихромат-ионов ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). 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 ( $K_2Cr_2O_7$ ). 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  $C_э/A_э$ , сравнить их между собой и рассчитать среднее значение.

**Таблица 4. Результаты измерения оптической плотности эталонных растворов**

Содержание хрома в эталонных растворах $C_э$ , г			
Оптическая плотность эталонных растворов $A_э$			
Отношение $C_э/A_э$			

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.

### Лабораторная работа №3

#### Фотометрическое определение меди методом калибровочного графика

**Цель.** Научиться проводить фотометрическое определение содержания вещества в исследуемом растворе методом калибровочного графика.

Оборудование		Реактивы
Мерная колба (100 мл)	- 6	Сульфат меди(II), $\text{CuSO}_4$
Воронка	- 1	Аммиак, $\text{NH}_3$ , концентрированный
Пипетка (10 мл)	- 1	
Фотоэлектроколориметр	- 1	
Кюветы ( $l = 2,0$ см)	- 1	
Аналитические весы	- 1	
Микробюретка (2 мл)	- 1	

#### Сущность метода.

В основе определения меди лежит образование синего комплексного соединения меди(II) с аммиаком. Комплекс устойчив лишь в избытке аммиака. Максимальное поглощение лучей окрашенным комплексом около 620 нм. Метод применим для определения средних количеств меди (0,02-0,2 мг/мл, чувствительность 4 мкг/мл).

#### Методика определения.

**1. Приготовление стандартного раствора.** Берут на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) навеску 2,5118 г сульфата меди (безводного) или 3,9298 г медного купороса, количественно переносят ее в мерную колбу на 100 мл, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор содержит 10 мг меди в 1 мл. Запишите массу навески сульфата меди и рассчитайте точную концентрацию в мг/мл.

**2. Построение калибровочного графика.** Для построения калибровочного графика готовят серию эталонных растворов с известным содержанием меди. В мерные колбы на 100 мл помещают, используя градуированную пипетку на 10 мл, последовательно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора соли меди, наливают в каждую по 5,0 мл концентрированного раствора аммиака (**в вытяжном шкафу!**). Дистиллированной водой доводят объем каждой колбы до метки, перемешивают и фотометрируют растворы на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (630 нм), используя кюветы с толщиной поглощающего слоя  $l = 2,0$  см. За нулевой раствор принимают дистиллированную воду. Оптическую плотность каждого раствора измеряют 3-4 раза и, вычислив среднее значение ее, на миллиметровой бумаге строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значение концентрации меди (с, мг/мл), а на оси ординат – соответствующие величины оптической плотности.

**3. Определение содержания меди в растворе.** Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 5 мл концентрированного раствора аммиака, доводят объем колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Определяют оптическую плотность исследуемого раствора (3-4 раза) в кювете такой же толщины  $l = 2,0$  см, используя красный светофильтр, относительно дистиллированной воды. Зная оптическую плотность, по градуированной кривой определяют содержание меди в исследуемом растворе.

## Лабораторная работа №4

### Определение содержания меди (II) методом визуального колориметрического титрования (метод дублирования)

#### Сущность метода:

Визуальное колориметрическое титрование основано на уравнивании интенсивности окрасок исследуемого раствора и раствора сравнения. Раствор сравнения содержит все реактивы в таких же количествах, что и исследуемый раствор и титруется стандартным раствором определяемого компонента до уравнивания окрасок обоих растворов. При равенстве окрасок в одинаковых объемах содержатся одинаковые количества окрашенного вещества. Зная количество добавленного стандартного раствора с известной концентрацией определяемого вещества, можно рассчитать концентрацию исследуемого раствора с неизвестной концентрацией этого вещества.

Способ применим для реакций, в которых окраска возникает сразу и образование ее не связано с дополнительными химическими процессами. Пределы концентраций, в которых применим данный метод, достаточно широки и определяются способностью глаза улавливать различия в окраске. Определение может быть проведено быстро и не требует сложной аппаратуры.

#### Методика определения.

В две одинаковых пробирки емкостью 25 мл поместите по 5 мл раствора аммиака (1:1). Затем в одну пробирку внесите аликвоту 5 мл исследуемого раствора (контрольная задача), а в другой – 5 мл дистиллированной воды.

Во вторую пробирку добавляйте (титруйте) из шприца на 2 мл и ценой деления 0,1 мл стандартный раствор соли меди, содержащий 5 мг/мл  $\text{Cu}^{+2}$  до тех пор, пока окраска во втором цилиндре почти сравняется с окраской в первом цилиндре.

Конечные объемы растворов в обеих пробирках выровняйте, добавляя в первую пробирку столько воды, сколько во вторую было добавлено из шприца стандартного раствора. Затем, если окраска во второй пробирке слабее, дотитровывайте окончательно до полного уравнивания окрасок в обеих пробирках.

Концентрацию исследуемого раствора рассчитайте по формуле:

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}$$

#### 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?

### 1.1.2 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 ( $\epsilon$ ) (или ее логарифма  $\lg\epsilon$ ) от длины волны ( $\lambda$ ).

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.

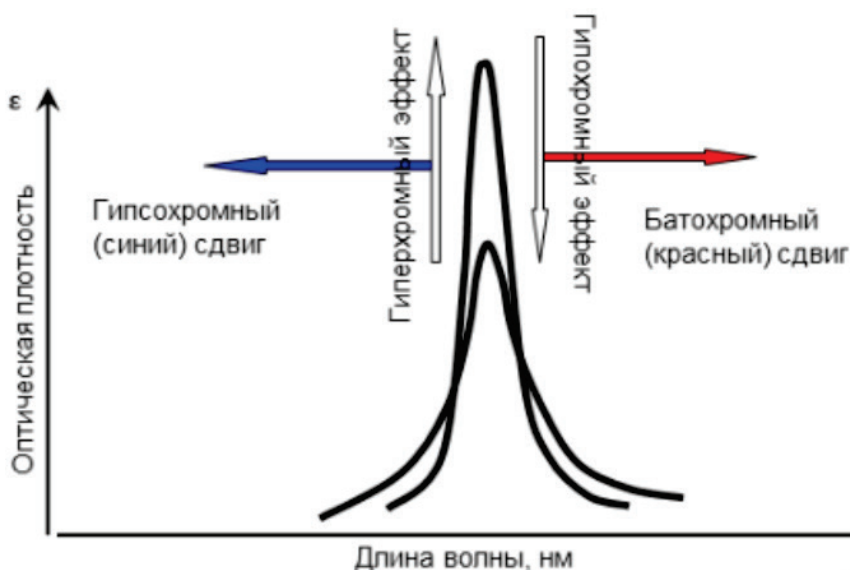


Рис 3. Разные виды смещения полосы поглощения и изменения её интенсивности в электронном спектре.

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:  $-Alk$ ,  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-Hal$ .

**Батохромный (красный) сдвиг** — сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра (в область больших значений  $\lambda$ ).

**Гипсохромный (синий) сдвиг** — сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (в область меньших значений  $\lambda$ ).

**Гиперхромный эффект** — увеличение интенсивности поглощения.

**Гипохромный эффект** – уменьшение интенсивности поглощения (рис. 3).

### 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  $\sigma$ -,  $\pi$ - и несвязывающих  $n$  – молекулярных орбиталей (МО) на разрыхляющие  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  МО. Возможны четыре типа электронных переходов:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  (рис.4)

Поглощение света молекулой осуществляется избирательно: поглощаются те кванты света, энергия которых равна разности энергий ( $\Delta E$ ) между орбиталями основного и возбужденного состояний. Чем меньше эта разность, тем больших длин волн поглощается свет (рис. 5). Наибольшая энергия требуется для осуществления  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  электронного перехода. Поэтому соединения, у которых имеются только  $\sigma$ -связи (С-С), например алканы и циклоалканы поглощают в области длин волн менее 170 нм.

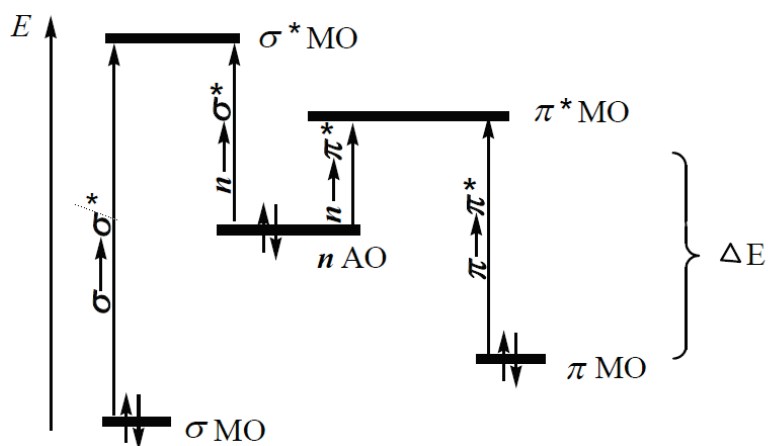


Рис. 4. Типы электронных переходов

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 (200-800нм) 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.

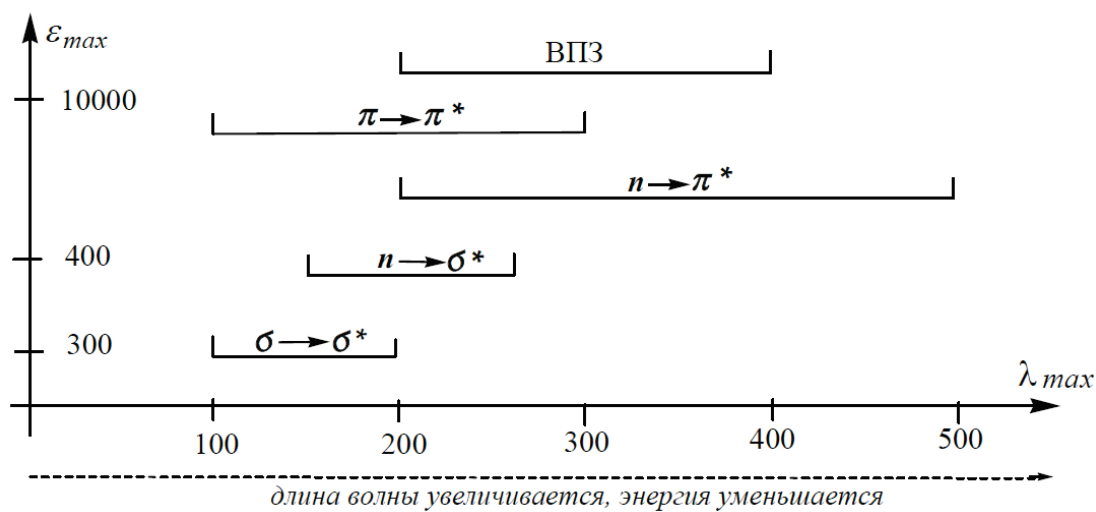
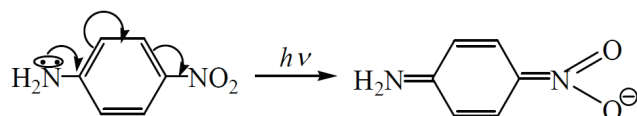


Рис. 5. Положение и интенсивность полос поглощения различных типов электронных переходов в УФ-спектрах

Переходы  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , осуществляются с атомных орбиталей основного состояния на  $\sigma^*$  и  $\pi^*$  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  $\pi$ -орбитали, поэтому полоса  $n \rightarrow \pi^*$  является наиболее длинноволновой в спектре поглощения (требует наименьшей энергии, рис.5).

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  $n$ -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 5. 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 <sub>2</sub> )
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.



Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

[e-Univers.ru](http://e-Univers.ru)