

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна**

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

Санкт-Петербург
2018

УДК 543.422:547.022(075.8)

ББК 24.46:24.23я73

Э45

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)

А. В. Зиминов;

доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

Р. Ф. Витковская

Э45 Электронные спектры и строение органических соединений: учеб. пособие/ С. С. Лысова и др. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2018. – 83 с.

ISBN 978-5-7937-1536-2

Учебное пособие написано в соответствии с рабочими программами курсов «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы исследования», «Физическая химия», «Органическая химия». Пособие содержит избранные теоретические сведения по теме: «Электронные спектры и строение органических соединений», контрольные задания и лабораторные работы.

Данное пособие может быть полезно не только при усвоении лекций по теме или для самостоятельного изучения материала, но и при подготовке и проведении практических и лабораторных занятий.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 – «Химическая технология»; 20.03.01 – «Техносферная безопасность»; 38.03.07 – «Товароведение». Учебное пособие может быть использовано в подготовке студентов других направлений по указанной теме.

ISBN 978-5-7937-1536-2

УДК 543.422:547.022(075.8)

ББК 24.46:24.23я73

© ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2018

© Лысова С. С., 2018

© Скрипникова Т. А., 2018

© Зевацкий Ю. Э., 2018

© Мызников Л.В., 2018

© Ворона С.В., 2018

Оглавление

Введение	5
Основные определения, используемые в электронной спектроскопии.....	6
1. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Характеристика ультрафиолетового и видимого излучения	7
2. Закон Бугера–Ламберта–Бера.....	9
2.1 Отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера.....	13
3. Понятие об электронном спектре поглощения	15
4. Взаимосвязь спектров поглощения органических соединений с их строением	16
4.1. Электронная теория спектров поглощения	17
4.2. Основные положения современной теории электронных спектров	20
4.2.1. Электронные переходы в молекулах углеводородов	20
4.2.2. Поляризуемые группы.....	24
4.2.3. Копланарность молекул.....	27
4.2.4. Комплексообразование с металлами.....	28
5. Аппаратура для оптической спектроскопии.....	29
5.1. Источники света	29
5.1.1. Лампы накаливания	30
5.1.2. Газоразрядные лампы	30
5.2. Монохроматор или диспергирующий прибор	31
5.3. Детекторы.....	31
5.3.1. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом (вакуумный)	31
5.3.2. Фотоэлемент с внутренним фотоэффектом. Фотодиодные матрицы	33
5.3.3. Фотоэлемент с запирающим слоем (вентельный фотоэлемент)	34
5.4. Приборы и кюветы	35
6. Выбор оптимальных условий проведения спектрофотометрических и фотоколориметрических измерений	39
6.1. Выбор аналитической длины волны	39
6.2. Выбор рабочего диапазона оптической плотности	39
6.3. Выбор раствора сравнения	40
6.4. Выбор растворителя	40
7. Методы количественного анализа в УФ/видимой спектрофотометрии и фотоколориметрии	41
7.1. Метод сравнения	41
7.2. Метод калибровочного графика	42
7.3. Дифференциальный метод	43
7.3.1. Метод высокого поглощения.....	43
7.3.2. Метод низкого поглощения.....	44
7.3.3. Метод двухстороннего дифференцирования	44
7.3.4. Производная спектрофотометрия.....	45
7.4. Метод добавок	47

7.5. Анализ смеси поглощающих веществ. Метод Фирордта	48
8. Кинетические методы анализа	49
9. Применение спектрофотометрического анализа к исследованию кислотно-основных равновесий.....	51
9.1. Спектрофотометрический метод определения констант диссоциации органических соединений.....	52
10. Лабораторные работы	55
10.1. Общие указания к выполнению лабораторных работ	55
10.2. Инструкция по работе на фотоэлектроколориметре КФК-2	56
10.3. Инструкция по работе на спектрофотометре СФ-56.....	58
10.4. Лабораторная работа 1. Определение содержания кобальта и никеля при их совместном присутствии фотоколориметрическим методом.....	60
10.5. Лабораторная работа 2. Спектрофотометрическое исследование светопоглощения и определение концентрации эозина.....	62
10.6. Лабораторная работа 3. Количественное определение молибдена, являющегося катализатором в окислительно-восстановительной реакции.	64
Контрольные задания	68
Библиографический список.....	83

Введение

Физико-химические методы анализа – неотъемлемая часть современной аналитической, физической и некоторых других областей химии.

Одним из важнейших физических методов анализа является электронная спектроскопия. Электронная спектроскопия – это раздел оптической спектроскопии, который включает получение и исследование спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Основы этого метода были заложены еще в XVIII в., когда была обнаружена связь ослабления света, проходящего через образец с толщиной этого образца. В начале XIX в. было обнаружено, что концентрацию окрашенных растворов можно оценивать, сравнивая на глаз интенсивность их окраски с заранее приготовленной шкалой эталонных растворов. Позднее были изобретены приборы для количественного измерения поглощения света растворами; установлены закономерности светопоглощения окрашенных веществ. В начале XX в. стало возможным определять концентрацию бесцветных растворов, поглощение которых измеряли в УФ- или в ближней ИК-области. В настоящее время развитие электронной спектроскопии связано с усовершенствованием приборов, однако теоретические основы метода за последние 100 лет не претерпели изменений.

С помощью электронной спектроскопии определяют количественное содержание соединений разнообразного строения, изучают электронное и пространственное строение молекул, устанавливают положения таутомерных равновесий, определяют константы диссоциации кислот и оснований, проводят кинетические исследования, рассчитывают энергетику разнообразных внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

В пособии изложены сведения, необходимые для освоения учебного материала по молекулярной абсорбционной спектроскопии органических соединений с минимальным описанием применяемых теорий: закон Бугера–Ламберта–Бера, типы и характеристики электронных переходов в молекулах органических соединений. Приведены примеры интерпретации электронных спектров поглощения для определения строения органических соединений и решения задач количественного анализа. Уделено внимание аппаратному оформлению электронной спектроскопии, принципам работы основных элементов (узлов) приборов, используемых при современных исследованиях.

В связи со значительным прогрессом, произошедшим в последнее время в области оптоэлектроники, лазерных технологий и микрокомпьютерной техники, трудно охватить весь материал достойный интереса в рассматриваемой теме. Однако авторы надеются, что данное пособие облегчит студентам понимание современного состояния электронной спектроскопии органических соединений и поможет в подготовке и проведении лабораторных занятий.

Основные определения, используемые в электронной спектроскопии

Полоса поглощения – область электромагнитного спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами поглощения электромагнитного излучения исследуемым образцом.

Электронный переход – переход электрона с одной молекулярной орбитали на другую (с одного квантового состояния в другое).

УФ/вид – ультрафиолетовый и видимый.

Хромофор – структурная группа в органическом соединении, которая обуславливает избирательное поглощение света в электронном спектре. Пример групп: $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{HC}=\text{CH}-$, $>\text{C}=\text{O}$.

Ауксохром – насыщенная группа в органическом соединении, которая сама по себе не проявляет поглощения в исследуемой спектральной области, однако в соединениях с хромофорами изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в УФ-спектре. Пример групп: $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$, OR , $-\text{CR}_3$.

Батохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра (в область больших значений λ), *рис. 1*.

Гипсохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (в область меньших значений λ), *рис. 1*.

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения, *рис. 1*.

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения, *рис. 1*.

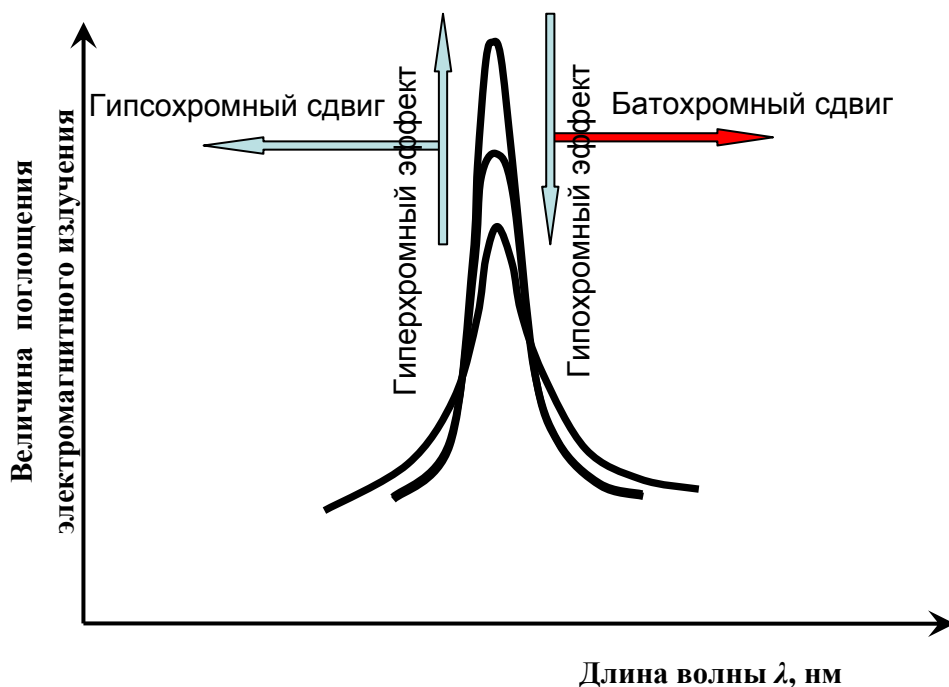


Рис. 1. Виды смещения полосы поглощения и изменения её интенсивности в электронном спектре

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ. ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. С одной стороны, электромагнитное излучение распространяется как волна, а с другой стороны, его можно представить как поток дискретных частиц (фотонов), обладающих квантованной энергией.

Фотон (от др.-греч. «свет») – элементарная частица, квант электромагнитного излучения.

Двойственное описание излучения носит название корпускулярно-волнового дуализма.

Волновые свойства электромагнитного излучения принято характеризовать либо длиной волны λ , либо частотой ν , либо волновым числом $\bar{\nu}$. Все эти характеристики связаны между собой соотношениями

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c}, \quad (1)$$

где c – скорость распространения электромагнитного излучения. В вакууме $c = 2997925 \pm 3$ м/с.

Длина волны λ – расстояние, которое проходит волна за один период её колебаний. Размерность длины волны метры (м) (рис. 2). При проведении спектрофотометрических измерений обычно используют кратные единицы – нанометр (1 нм = 10^{-9} м) или микрометр (1 мкм = 10^{-6} м).

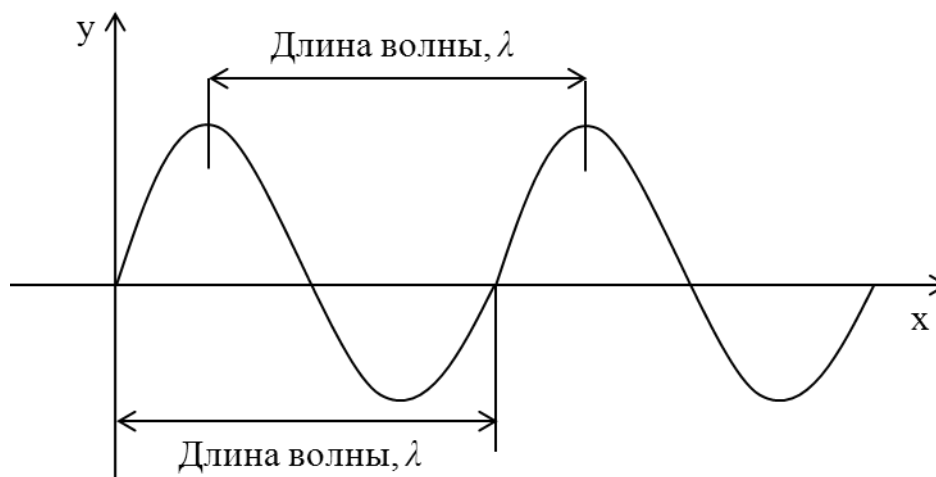


Рис. 2. Длина волны

Волновое число $\bar{\nu}$ – число волн, приходящихся на 1 единицу длины, размерность м^{-1} . На практике обычно $\bar{\nu}$ измеряют в обратных сантиметрах (см^{-1}).

Взаимосвязь между волновой и корпускулярной природой электромагнитного излучения устанавливает уравнение Планка

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h \cdot c}{\nu}, \quad (2)$$

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

Из этой формулы следует важный вывод о независимости ν от скорости распространения электромагнитного излучения. Свет, распространяясь в различных средах, меняет длину волны.

В СИ единицей измерения энергии является Джоуль (Дж). В спектроскопии часто используют внесистемную единицу – электрон-вольт ($1\text{эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж). Это кинетическая энергия, которую приобретает один электрон, проходя разность потенциалов в 1 В. Чем больше длина волны электромагнитного излучения, тем меньше его энергия.

Совокупность всех энергий на различных длинах волн электромагнитного излучения называется электромагнитным спектром.

Электромагнитный спектр включает в себя весь диапазон от сверхдлинных радиоволн до высокоэнергетического гамма-излучения. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки (рис. 3).

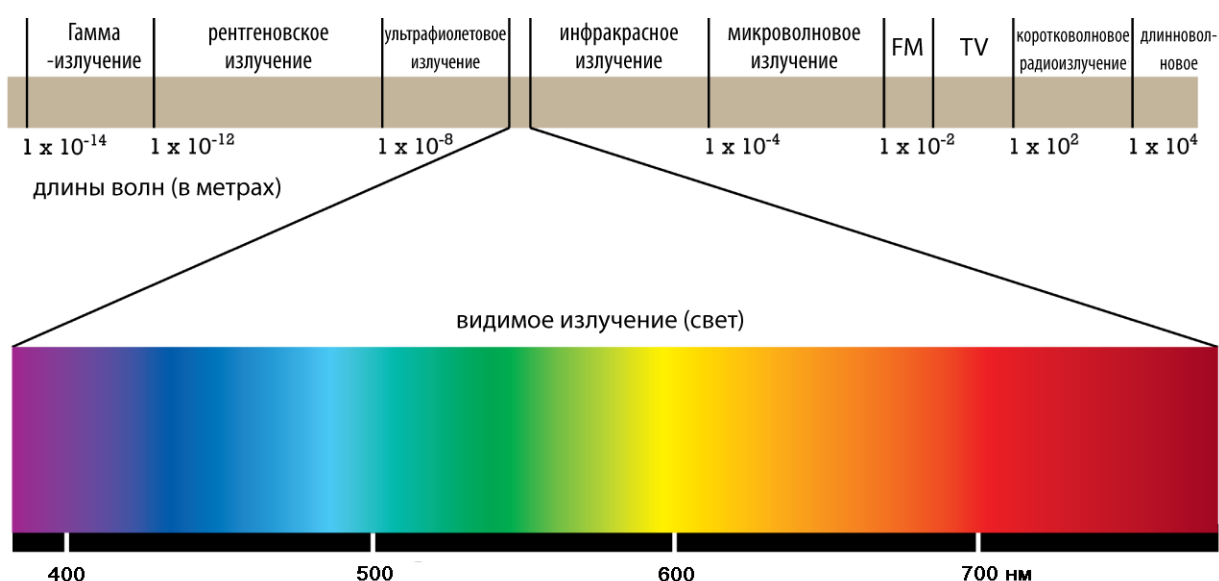


Рис. 3. Основные области электромагнитного излучения

К первичной стадии взаимодействия электромагнитного излучения с веществом относят поглощение, отражение и рассеяние. К последующим стадиям взаимодействия относят излучение энергии (флуоресценция, фосфоресценция), ионизацию, диссоциацию, излучение тепла (не квантовое), перемену молекулярного строения и т. д. Комбинация первичной стадии с

последующими образует механизм процесса взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Учитывая, что возможно не менее трех первичных и более десяти последующих стадий взаимодействия, существует и описано несколько десятков механизмов процесса взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

В настоящем пособии основное внимание уделено механизму молекулярной абсорбции УФ и видимого света, что исключает из рассмотрения многочисленные процессы флуоресценции и фосфоресценции, ионизации и диссоциации, комбинационного рассеяния, таутомерии, полимеризации и т. д. Это обусловлено тем, что из всего многообразия вторичных стадий рассматривается только диссипация энергии в виде тепла.

В УФ/вид области поглощают все органические соединения. Как правило, в электронной спектроскопии в аналитических целях используется область 190–900 нм, чаще всего от 200 до 400 нм. В этих областях прозрачны оптические материалы для изготовления призм и кювет. Длины волн менее 190 нм (дальняя область УФ-спектра) малоприспособна для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха – кислород и азот, поэтому используются специальные вакуумные камеры, что очень сильно усложняет технику эксперимента.

Пример

Определите длину электромагнитной волны в вакууме, если известна ее частота равная 2 МГц.

Решение

Длина волны равна

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{2 \cdot 10^6} = 150 \text{ м.}$$

2. ЗАКОН БУГЕРА–ЛАМБЕРТА–БЕРА

При прохождении через слой вещества (раствора) с толщиной поглощающего слоя l , светового потока с интенсивностью I_0 , его интенсивность в результате поглощения в слое, отражения и рассеяния уменьшается до значения I (рис. 4).

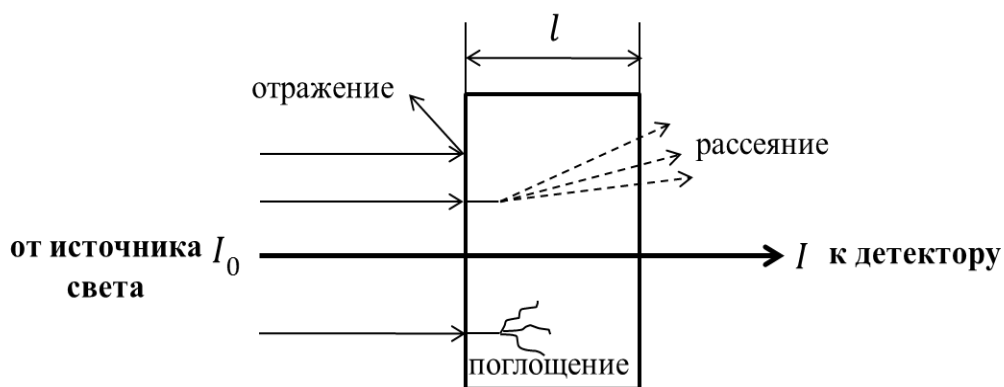


Рис. 4. Поглощение электромагнитного излучения раствором вещества

Закон поглощения света был открыт Пьером Бугером в 1729 г. Авторство этого закона часто приписывают Иоганну Генриху Ламберту, который, однако, цитировал «Буйерский эссе» и даже ссылаясь на него в своей «Фотометрии» в 1760 г. Закон Бугера-Ламберта гласил, что ослабление света, проходящего через прозрачную среду, пропорционально интенсивности света I и толщине исследуемого образца dl :

$$dI \sim I \cdot dl . \quad (3)$$

Введя коэффициент поглощения (экстинкции), получим

$$dI = \varepsilon' \cdot I \cdot dl . \quad (4)$$

Значительно позднее, в 1852 г., Август Бер обнаружил, что поглощение пропорционально концентрации поглощающих субстанций в образце материала. Объединив открытие Бера с законом Бугера-Ламберта, получим закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$dI = -\varepsilon' \cdot C \cdot I \cdot dl . \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (5) по всей толщине l образца дает

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l} . \quad (6)$$

В логарифмической форме уравнение (6) будет иметь вид

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon' \cdot C \cdot l \cdot \log(e) . \quad (7)$$

С учетом так называемого коэффициента молярной экстинкции ε (моль⁻¹·л·см⁻¹)

$$\varepsilon = \varepsilon' \cdot 0,4343, \quad (8)$$

получаем

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (9)$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ называют оптической плотностью (поглощением, абсорбцией) образца и обозначают D . Так как логарифм – безразмерная величина, D не имеет физической размерности

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl. \quad (10)$$

Отношение $\frac{I}{I_0}$ называют пропусканием и обозначают T , то же соотношение, выраженное в процентах, – коэффициент прозрачности

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%. \quad (11)$$

Взаимосвязь между значением оптической плотности и пропусканием определяется зависимостью

$$D = -\lg T. \quad (12)$$

Если T выражена в процентах, то

$$D = 2 - \lg T. \quad (13)$$

Соотношение (10) выражает зависимость оптической плотности от концентрации поглощающего вещества. Объединенный закон светопоглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера) справедлив не только для спектрофотометрии в видимой и УФ-области, но и для других абсорбционных спектроскопических методов (атомно-абсорбционных, инфракрасных, рентгеновских).

При соблюдении основного закона светопоглощения (10), оптическая плотность раствора, в отличие от пропускания, прямо пропорциональна молярному коэффициенту поглощения (экстинкции), концентрации вещества и толщине поглощающего слоя (рис. 5). Этот закон справедлив только для монохроматического и коллимированного (параллельного) света. Монохроматический свет имеет электромагнитные колебания только одной частоты.

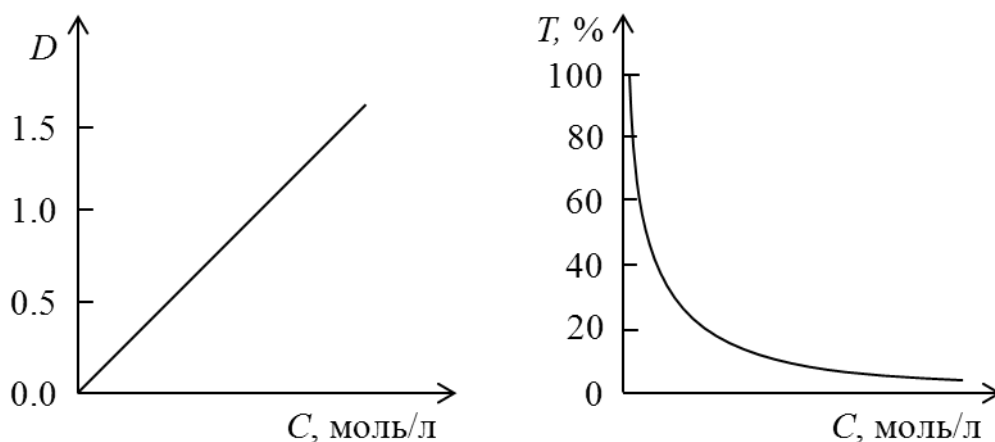


Рис. 5. Зависимость D и T от концентрации вещества

Молярный (или удельный) коэффициент светопоглощения, представляющий собой угловой коэффициент прямолинейной зависимости D от C , может быть использован, наряду с другими способами расчёта, для определения концентрации поглощающего вещества в растворе.

Из выражения (10) видно, что если $l = 1$ см и $C = 1$ моль/дм³, то $D = \varepsilon$. Это равенство отражает физический смысл молярного коэффициента поглощения ε . Молярный коэффициент поглощения характеризует внутренние свойства вещества и зависит от температуры, длины волны монохроматического света, природы вещества и природы растворителя. Молярный коэффициент поглощения не зависит от толщины слоя, концентрации вещества и интенсивности падающего излучения. Величина ε на длине волны λ является специфической физической константой для каждого соединения.

На практике часто пользуются значением удельного коэффициента поглощения $E_{\text{см}}^{1\%}$, что соответствует поглощению 1%-го раствора вещества при $l = 1$ см. При этом

$$\varepsilon = E_{\text{см}}^{1\%} \frac{M}{10}, \quad (14)$$

где M — молярная масса соединения.

Величины ε и $E_{\text{см}}^{1\%}$ определяют чувствительность метода для конкретного соединения: чем больше числовое значение коэффициента поглощения, тем выше чувствительность. Величины показателей поглощения вычисляют по опытным данным серии растворов различных концентраций конкретного соединения. Значения показателей поглощения для некоторых соединений, концентрации которых часто приходится определять спектрофотометрическим методом, можно найти в справочных руководствах по спектроскопии, в фармакопеех и в периодической литературе. Литературные значения показателей поглощения не рекомендуется использовать для количественного определения, так как при измерении электронных спектров оптическая плотность одного и того же раствора может сильно отличаться на разных приборах.

Пример

В образце легированной стали массой 1,0 г содержится марганец. После окисления марганца до марганцевой кислоты и разбавления полученного раствора до 500 мл поглощение при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 2,0 см оказалось равным 0,68. Определить процентное содержание марганца в стали, если при $\lambda=540$ нм молярный коэффициент поглощения марганца равен $3000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Решение

Определим молярную концентрацию марганца, используя закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,68}{3000 \cdot 2} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Определим массу марганца:

$$m = C \cdot V \cdot Ar(\text{Mn}) = 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 54,94 = 3,10 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Вычислим процентное содержание марганца в стали:

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn})}{m_{\text{сталь}}} 100\% = \frac{3,16 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1} = 0,316\%.$$

Пример

Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином равен $1,6 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при длине волны 485 нм. Какую кювету необходимо выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,3 при содержании алюминия 10^{-5} моль/л .

Решение

Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера

$$l = \frac{D}{\varepsilon \cdot C} = \frac{0,3}{1,6 \cdot 10^4 \cdot 10^{-5}} = 1,875 \text{ см.}$$

Выбираем кювету толщиной 2 см.

Пример

Рассчитайте удельный коэффициент поглощения фенола, если известно, что его значение коэффициента экстинкции равно $6200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Решение

Молярная масса фенола равна 94,11 г/моль.

Удельный коэффициент поглощения равен:

$$E_{\text{см}}^{1\%} = \frac{10\varepsilon}{M} = \frac{10 \cdot 6200}{94,11} = 658,8 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

2.1. Отклонения от закона Бугера–Ламберга–Бера

В соответствии с уравнением (10) оптическая плотность линейно связана с концентрацией, однако опыт показывает, что это не всегда так (рис. б).

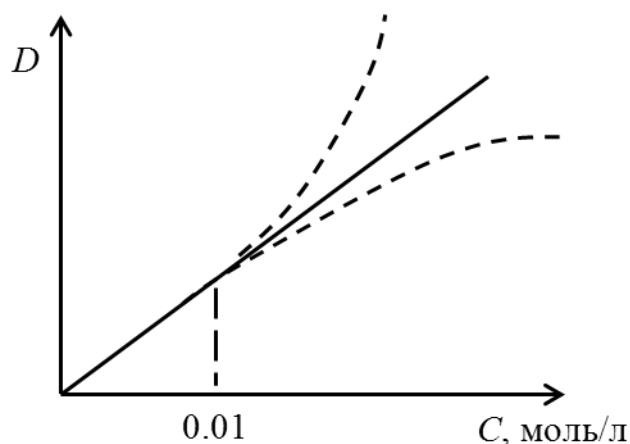


Рис. 6. Положительное и отрицательное отклонение от основного закона светопоглощения

Причины несоблюдения закона Бугера–Ламберга–Бера.

1. *Немонохроматичность источника*

При выводе основного закона светопоглощения сделано предположение о строгой монохроматичности источника света. В действительности, в спектре испускания любого источника всегда присутствуют фотоны различных длин волн. Для различных приборов спектральная ширина полосы пропускания может быть различной. Поэтому в спектрофотометрии построение калибровочного графика и измерение оптической плотности анализируемого образца выполняют на одном и том же приборе.

2. *Посторонние излучения*

Отклонения от основного закона светопоглощения вызывает и влияние рассеянного света. Рассеянный свет – это постороннее излучение, которое возникает в оптической системе прибора вследствие отражения и рассеяния света от поверхностей линз, зеркал и других оптических деталей. Рассеянное излучение включает все длины волн источника излучения и накладывается на излучение из монохроматора.

Следовательно, на раствор попадает излучение, выходящее из монохроматора, равное $I_0 + I_{\text{рас}}$,

где I_0 – излучение, вышедшее из монохроматора;

$I_{\text{рас}}$ – рассеянное излучение.

На раствор попадает тем больше рассеянного света, чем шире щель монохроматора. Раскрывать щель монохроматора приходится, если I_0 мало или оптическая плотность раствора сравнения велика. Щель увеличивают также при уменьшении чувствительности детектора. Особенно сильно рассеянное излучение сказывается в УФ-области, где чувствительность детектора в несколько раз меньше, чем в длинноволновой. Рассеянный свет может вызвать смещение максимума поглощения или даже появления ложных максимумов. Для уменьшения рассеянного излучения в монохроматорах перед попаданием

излучения на кювету в областях, где влияние его особенно велико, на пути светового потока ставят специальные светофильтры.

3. Влияние концентрации

В концентрированных растворах при концентрации больше чем $0,01$ моль/дм³, а также в малополярных растворителях соли находятся как в виде свободных ионов, так и в виде ионных пар:



Интенсивность поглощения свободных ионов, как правило, выше, чем у тех же ионов, входящих в состав ионных пар. Поэтому оптическая плотность растворов при достаточно большой их концентрации меньше, чем рассчитанная по формуле (10) на основании молярного коэффициента поглощения свободных ионов.

При разбавлении растворов электролитов изменяется степень диссоциации их на ионы, что также вызывает отклонения от закона Бугера–Ламберга–Бера.

4. Эффекты, связанные с неидеальностью или неистинностью растворов

Например, опалесценция (способность рассеивать свет), присущая коллоидным растворам и растворам полимеров.

5. Другие химические процессы

Закон не соблюдается, если в растворе протекают различные процессы, в результате которых изменяется концентрация поглощающего вещества: гидролиз, ионизация, гидратация, ассоциация, комплексообразование и др. Необходимо отметить, что в большинстве случаев эти явления ярко выражены в растворах больших концентраций, в разбавленных же растворах при концентрациях $0,001$ моль/дм³ и меньше такие отклонения от закона Бугера–Ламберга–Бера чрезвычайно редки.

3. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

В зависимости от вида частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением, спектроскопические методы анализа разделяют на атомные и молекулярные. Атомные и молекулярные спектроскопические методы отличаются друг от друга характером получаемых спектров. Атомные – линейчатые, с множеством полос поглощения. Молекулярные состоят из широких полос поглощения. УФ/вид спектры органических соединений, как правило, сплошные с несколькими максимумами и минимумами.

УФ/вид спектром поглощения называют графическую зависимость интенсивности поглощения от длины волны λ . Область интенсивного поглощения называется полосой поглощения (*рис. 7*).

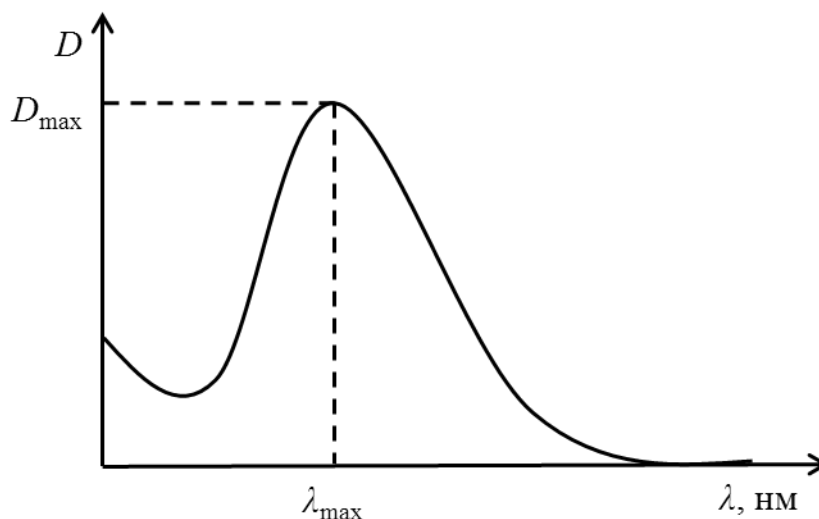


Рис. 7. Электронный спектр поглощения

К основным характеристикам полосы поглощения относят длину волны в максимуме поглощения λ_{max} и интенсивность поглощения в максимуме D_{max} . По спектру поглощения можно определить состав и строение соединений, так как различные функциональные группы характеризуются определенными полосами поглощения в спектре.

Электронные спектры поглощения обычно состоят из нескольких широких полос и не имеют узких пиков, так как любой электронный переход сопровождается изменениями во вращательных и колебательных состояниях молекул. В неполярных растворителях иногда удается наблюдать тонкую структуру полос, тогда как в полярных средах в силу различных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом детали тонкой структуры утрачиваются и наблюдается только уширенные полосы.

Максимум поглощения в определенной спектральной области является важной физико-химической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность (это своего рода “отпечатки пальцев” вещества), так как в природе не встречаются вещества с одинаковыми спектрами, за исключением оптических изомеров.

4. ВЗАИМОСВЯЗЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИХ СТРОЕНИЕМ

Известно, что избирательное поглощение части излучения из общего светового потока в видимой области электромагнитного спектра является основой появления окраски окружающих нас предметов. Первые попытки объяснить зависимость цвета органических соединений от их строения возникли в связи с развитием химии синтетических органических красителей.

О. Витт предложил в 1876 г. так называемую хромофорную теорию. Хромофорами стали называть ненасыщенные функциональные группы атомов, обуславливающие цвет химического соединения, поглощающие электромагнитное излучение в определенной области длин волн. К хромофорам относят азогруппу —N=N— , нитрогруппу —NO_2 , нитрозогруппу —N=O , карбонильную группу >C=O , сопряженные системы двойных связей, хиноидные группировки и др. Другие функциональные группы, введение которых способствует углублению окраски, получили название ауксохромов (—OH , —NH_2 и др.).

Согласно современным представлениям связь строения и спектров поглощения соединений более сложная, однако предложенные названия групп атомов (хромофоры и ауксохромы), оказывающих значительное влияние на спектр поглощения, сохранились до настоящего времени.

4.1. Электронная теория спектров поглощения

Основы современной электронной теории спектров поглощения органических соединений были заложены в многочисленных работах В. А. Измаильского, начатых в 1913 г. Основная идея Измаильского заключается в том, что способность органических соединений поглощать свет определяется особым электронным состоянием их молекул. Это состояние возникает при наличии достаточно длинной цепочки сопряженных двойных связей и присоединенных к ней *электронодонорных* (поставляющих электроны) и *электроноакцепторных* (принимающих электроны) заместителей. Развитие и уточнение представлений В. А. Измаильского привело к созданию принятой в настоящее время теории электронных спектров органических соединений.

Энергия возбуждения молекул, энергетические уровни молекул

Причиной избирательного поглощения излучения определенных длин волн, т. е. фотонов определенной энергии, является квантованность внутренней энергии молекул. Поскольку каждому виду молекул свойственны строго определенные значения (уровни) внутренней энергии, переход от одного значения к другому совершается скачкообразно, путем поглощения или выделения только такого кванта (порции) энергии, который сразу переводит молекулу с одного, присущего ей энергетического уровня, на другой. Вследствие этого молекула способна поглотить из светового потока только такие фотоны, энергия которых соответствует разности характерных для нее уровней энергии. Все остальные фотоны большей или меньшей энергии не будут поглощаться данным веществом.

Если энергию молекулы в обычном, нормальном состоянии, называемом основным, обозначить через E_0 , а энергию в состоянии возбуждения, в которое молекула переходит в результате поглощения света, через E^* , то разность

$$\Delta E = E^* - E_0, \quad (15)$$

называемая *энергией возбуждения*, будет соответствовать энергии фотона, избирательно поглощаемого данной молекулой.

Связь между длиной волны избирательно поглощаемого света и энергией возбуждения для одной молекулы можно выразить следующим уравнением из уравнений (1) и (2):

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (16)$$

Для моля соединения — уравнением

$$\Delta E = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda}, \quad (17)$$

где N_A — число Авогадро.

Подставляя значения $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, $h = 6,62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с, $c = 3 \cdot 10^{17}$ нм/с, получим

$$\Delta E \approx \frac{12 \cdot 10^4}{\lambda} \quad [\text{кДж/моль}]. \quad (18)$$

Расчет по этой формуле показывает, что в границах той части спектра которая используется в спектрофотометрических измерениях (λ от ~200 до 900 нм), энергия возбуждения ΔE соответствует 600 и 133 кДж/моль. Следовательно, в этой области поглощают свет только те вещества, которые переходят в возбужденное состояние от поглощения порций энергии в пределах 133–600 кДж/моль. Если энергия возбуждения ΔE более 600 кДж/моль, вещество поглощает в дальней ультрафиолетовой (УФ) или более коротковолновой области спектра. Если ΔE менее 133 кДж/моль, то вещество будет поглощать в инфракрасной (ИК) или более длинноволновой области спектра.

Таким образом, в УФ/вид спектре поглощения соединения величина λ_{\max} является мерой энергии возбуждения его молекул, а величина ϵ_{\max} , интенсивность поглощения, — мерой вероятности того, что при взаимодействии со светом, имеющим длину волны λ_{\max} , молекула поглотит соответствующий фотон и перейдет в возбужденное состояние.

Энергия фотонов электромагнитного излучения, поглощаемая молекулой, идет на увеличение ее внутренней энергии или на перевод терма молекулы из основного состояния в возбужденное. Поскольку полная энергия молекулы складывается из вращательной энергии E_v , колебательной энергии E_k и энергии электронов E_s ($E = E_v + E_k + E_s$), энергия поглощенных фотонов может расходоваться на увеличение каждого из этих слагаемых. При поглощении квантов видимого и УФ-света наибольший вклад в эту сумму вносит энергия электронных переходов. Именно поэтому спектры поглощения видимого и УФ-света также называют электронными спектрами.

Современная теория электронных спектров основывается на квантово-механических представлениях, и наиболее широко в этом случае применяется традиционный метод молекулярных орбиталей (МО). Метод МО предполагает, что энергетические уровни, на которых располагаются валентные электроны, — это *молекулярные орбитали*, которые образуются как линейные комбинации атомных орбиталей (принцип МО ЛКАО). Каждая молекула имеет свой набор молекулярных орбиталей со своими волновыми функциями. В органических соединениях это *связывающие* σ - и π -орбитали, *несвязывающая* n -орбиталь и *разрыхляющие* (антисвязывающие) σ^* - и π^* -орбитали, причем каждым связывающим σ - и π -орбиталям соответствуют разрыхляющие σ^* - и π^* -орбитали. Относительное расположение энергетических уровней валентных электронов показано на *рис. 8*.

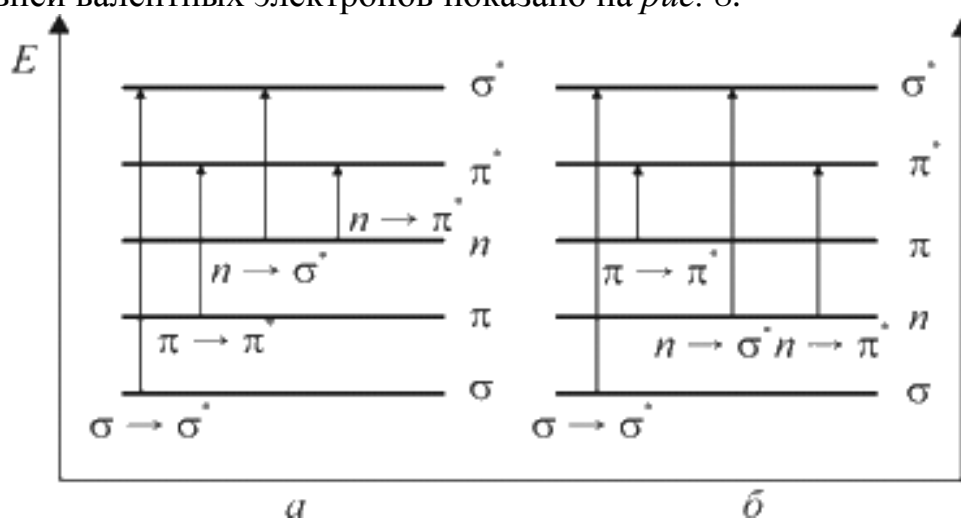


Рис. 8. Энергетические уровни и типы электронных переходов в простых (а) и сложных (б) молекулах

В соответствии с принципом Паули на каждой орбитали может размещаться не более двух электронов. Обычно в основном состоянии все связывающие и несвязывающие орбитали заняты. Связывающие орбитали заняты валентными электронами, образующими химическую связь между атомами. Образование связи всегда сопровождается выигрышем энергии, вследствие чего уровень энергии связывающих орбиталей значительно ниже уровня энергии атомных орбиталей. Несвязывающие орбитали занимают валентные электроны, не участвующие в образовании связей с другими атомами. Это неподеленные пары электронов, локализованные в поле одного ядра; они имеют энергию того же порядка, что и валентные электроны в атоме.

Переход молекулы в возбужденное состояние означает переход валентных электронов на свободные орбитали с более высокими уровнями энергии, т. е. разрыхляющие орбитали. Различают переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$.

В большинстве случаев по уровню энергии орбитали располагаются в ряд: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$. Однако в случае сложных молекул с достаточно большими

сопряженными системами энергия некоторых π -орбиталей может быть больше энергии n -орбиталей, и тогда последовательность меняется: $\sigma < n < \pi < \pi^* < \sigma^*$.

4.2. Основные положения современной теории электронных спектров

4.2.1. Электронные переходы в молекулах углеводородов

Молекулы органических соединений могут иметь σ -, π - и n -электроны. Простую, одинарную связь образуют σ -электроны. Они прочно удерживаются атомом, и для их возбуждения необходима большая энергия. Например, в молекулах насыщенных углеводородов связи σ С–Н и σ С–С переходят в возбужденное состояние при поглощении энергии более 800 кДж/моль, что соответствует энергии фотонов дальней ультрафиолетовой части спектра.

В ненасыщенных углеводородах двойная связь образуется π -электронами. π -электроны более подвижны, легче возбуждаются, и их переходы на высшие энергетические уровни требуют меньших затрат энергии. Однако углеводороды с одной двойной связью или с несколькими изолированными (не сопряженными) двойными связями поглощают коротковолновое УФ излучение, так как для их возбуждения также необходимы фотоны с энергией, превышающей 585 кДж/моль.

Сопряжение двойных связей повышает подвижность π -электронов. В органическом соединении с длинной цепочкой сопряженных двойных связей π -электроны образуют единое электронное облако, принадлежащее уже не отдельным атомам, а всей молекуле в целом. Чем длиннее цепочка сопряженных двойных связей, тем подвижнее π -электроны и тем меньшие кванты энергии нужны для их возбуждения и перевода на высшие энергетические уровни. Эту закономерность можно проследить на примере ненасыщенных алифатических углеводородов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Зависимость максимума поглощения диена от количества сопряженных кратных связей

Соединение	λ_{\max} , нм	ΔE , кДж/моль
Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	553
Гексатриен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	260	461
Оксатетраен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	302	397

Полосы поглощения, появление которых вызывается электронными ($\pi \rightarrow \pi^*$)-переходами, обусловленными наличием сопряженной системы в молекуле, получили название *K-полос* (от слова «конъюгация» — сопряжение). Отличительной особенностью *K-полос* является высокая интенсивность поглощения ($\epsilon_{\max} = 10\,000 \div 200\,000$). При дальнейшем удлинении цепи сопряжения энергия возбуждения снижается до значений, соответствующих энергии фотонов видимой части спектра (*K-полоса* смещается в длинноволновую часть спектра), и такие соединения воспринимаются человеческим глазом как окрашенные. Например, в молекуле ликопина — красящего вещества томатов — содержится цепочка из одиннадцати сопряженных двойных связей. Длины волн поглощаемого света ($\lambda_{\max} = 506$ нм) обуславливают ярко-красный цвет с синеватым оттенком.

Особое значение для органической химии имеют замкнутые системы сопряженных двойных связей — ароматические ядра. В молекуле бензола двойные облака шести π -электронов перекрываются друг с другом и образуют единое электронное облако, состоящее из двух кольцеобразных частей, расположенных по обе стороны плоскости ароматического ядра. Это создает дополнительные возможности электронных переходов и, соответственно, вызывает появление дополнительных полос поглощения. Увеличение числа π -электронов в молекулах ароматических соединений оказывает на спектр такое же влияние, как удлинение сопряженной цепочки в алифатических соединениях: энергия возбуждения снижается и поглощение смещается в длинноволновую область.

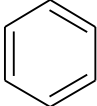
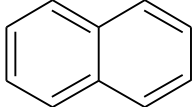
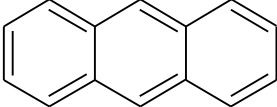
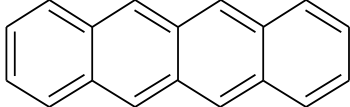
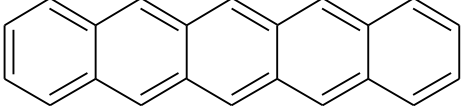
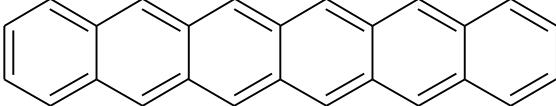
Примеры электронных переходов и соответствующие им энергии и длины волн поглощаемого света приведены в *табл. 2* и *3*.

Т а б л и ц а 2. Электронные переходы и соответствующие им энергии и длины волн поглощаемого света

Тип электронного перехода	Тип связи	Энергия электронного перехода, кДж/моль	Область поглощения, нм
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Одинарная связь	838–1080	100–150
$\pi \rightarrow \pi^*$	Изолированная двойная связь	585–838	150–200
	Сопряженная двойная связь	увеличение числа сопряженных связей приводит к снижению энергии	Более 300
$n \rightarrow \sigma^*$	Неподеленные электронные пары гетероатомов	400–600	200–300
$n \rightarrow \pi^*$	Неподеленные электронные пары гетероатомов	350–400	300–350

Несколько примеров значений ΔE и соответствующих параметров некоторых ароматических соединений приведены в *табл. 3* и на *рис. 9–11*.

Т а б л и ц а 3. Характеристики спектров поглощения полициклических углеводородов

Углеводород	Энергия электронного перехода ΔE , кДж/моль	λ_{\max} , нм (Окраска)
 Бензол	471	255 (Бесцветный)
 Нафталин	383	311 (Бесцветный)
 Антрацен	324	370 (Бесцветный)
 Тетрацен	261	460 (Оранжевый)
 Пентацен	207	508 (Фиолетовый)
 Гексацен	173	693 (Сине-зеленый)

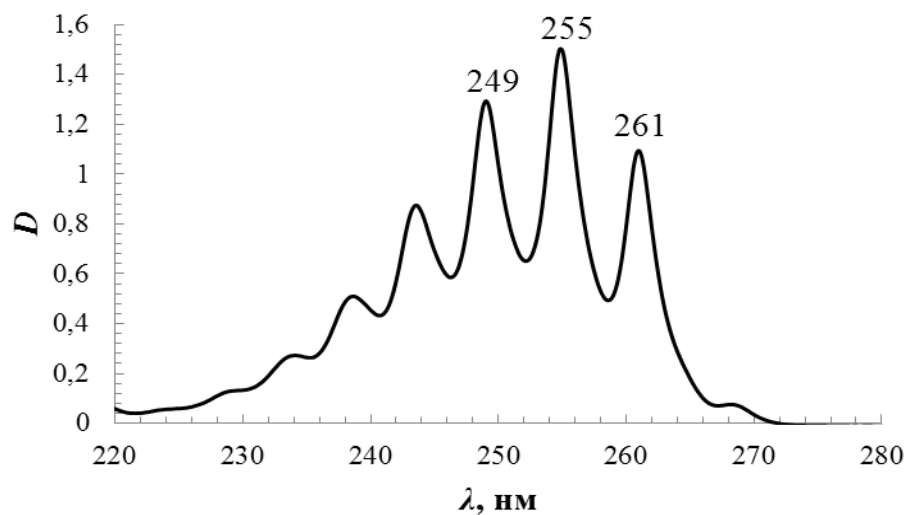


Рис. 9. Спектр поглощения бензола в изопропиловом спирте

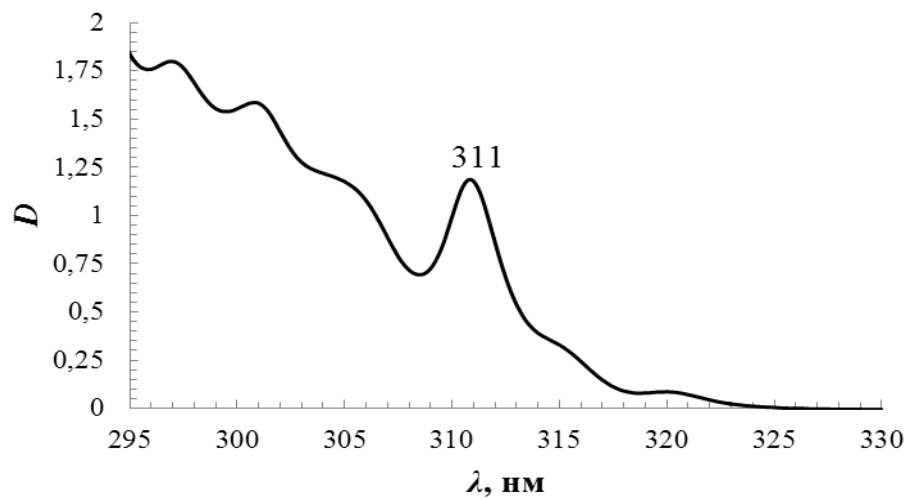


Рис. 10. Спектр поглощения нафталина в изопропиловом спирте

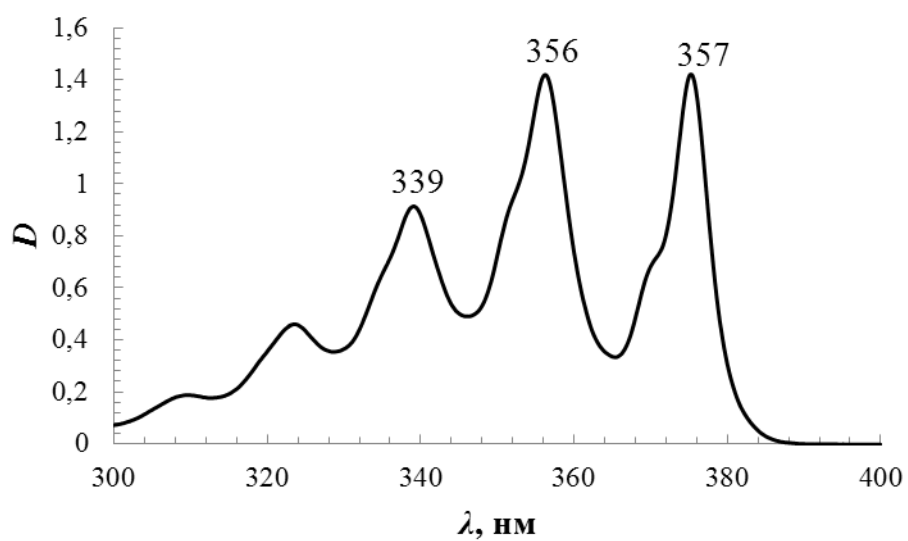


Рис. 11. Спектр поглощения антрацена в изопропиловом спирте

Таким образом, наличие в молекулах органических соединений линейных или циклических цепочек сопряженных двойных связей уменьшает энергию возбуждения и приводит к сдвигу максимума поглощения света в их спектрах в длинноволновую часть спектра. Это явление называется батохромным сдвигом или батохромным эффектом. Обратное явление – смещение полосы поглощения в коротковолновую область под влиянием заместителей или при изменении других факторов – называется гипсохромным сдвигом.

4.2.2. Поляризующие группы

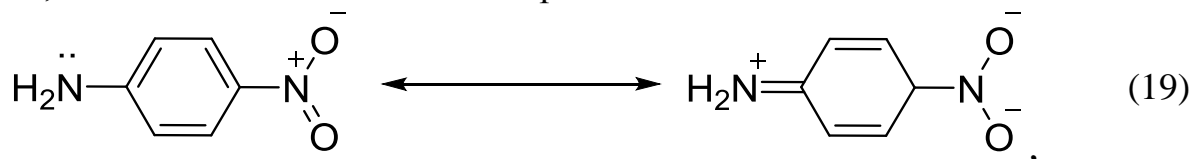
Молекулы органических соединений могут содержать атомы с n -электронами, которые не участвуют в связях между атомами. Эти неподеленные электроны возбуждаются квантами УФ-области спектра и, таким образом, не являются хромоформными структурами.

Однако такие группы с n -электронами, находясь в структуре соединения, могут оказывать поляризующее действие на группы с π -электронами, вызывая их смещение, и таким образом влиять на спектр. Эти поляризующие группы, в зависимости от влияния на π -электроны, могут обладать электронодонорными свойствами – "отдавать" электроны или электроноакцепторными свойствами – "захватывать" электроны.

К электронодонорным относятся группы: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SH}$ и другие замещенные амино-, окси- и меркаптогруппы.

К электроноакцепторным относятся группы $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{NH}$ и др.

Особенно сильное влияние на спектр поглощения оказывает одновременное присоединение электронодонорных и электроноакцепторных групп к противоположным концам цепочки сопряженных двойных связей. При этом электроноакцепторные группы, притягивающие электроны, образуют частичный отрицательный заряд, а электронодонорные группы, соответственно, частичный положительный заряд



Поляризация молекул органических соединений приводит к батохромному сдвигу полос поглощения. Причина заключается в увеличении дипольного момента молекулы, что в соответствии с законами электродинамики приводит к снижению частоты собственных колебаний электронной структуры молекулы. Это, в свою очередь, обуславливает снижение частоты электромагнитных колебаний света, вызывающих резонансное поглощение. Схема (19) является простейшим примером резонансных структур молекулы. Установление числа и вида возможных резонансных структур молекулы облегчает объяснение вида электронного спектра. Чем больше структур с разделением заряда (цвиттер-ионов), чем дальше друг от друга разнесены

резонансные заряды, тем сильнее и глубже окрашено соединение. Иначе говоря, будет наблюдаться батохромный сдвиг и гиперхромный эффект.

Ионизация электронодонорных и электроноакцепторных групп приводит к батохромному или гипсохромному сдвигу. Наибольшее значение в этом случае имеют ионизация электронодонорных групп – гидроксильной группы (-OH), аминогруппы (-NH₂), меркаптогруппы (-SH) и электроноакцепторных групп – карбонильной группы >C=O и хинониминной группы >C=NH. Например, ионизация гидроксильной группы, происходящая в щелочной среде, приводит к появлению дополнительной пары n- электронов, в связи с этим на атоме кислорода возникает отрицательный заряд, в результате чего полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг и ее интенсивность возрастает (рис. 12).

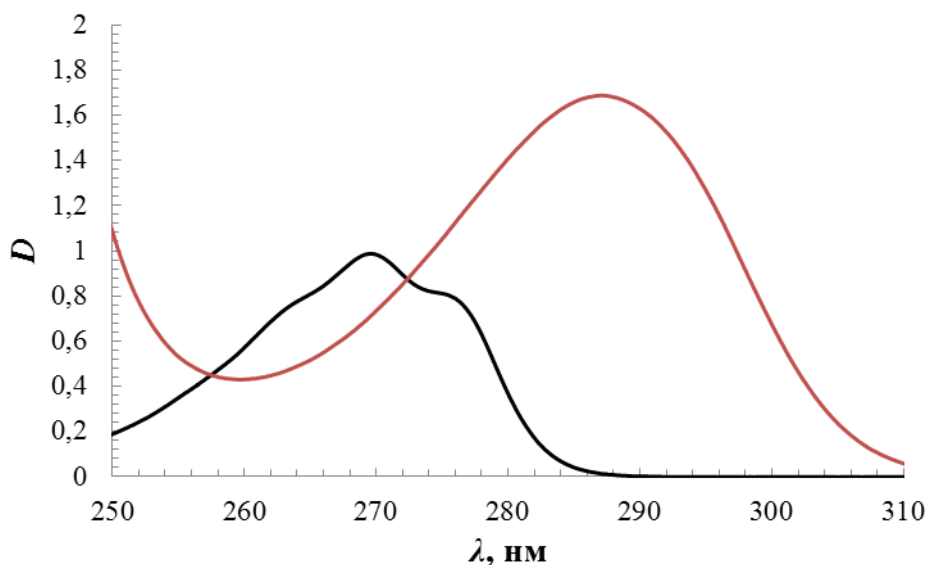
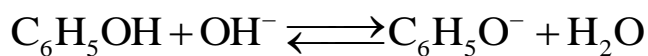
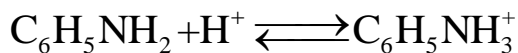


Рис. 12. Спектры поглощения фенола в воде (—) и в растворе 0.1M NaOH (—)

Ионизация аминогруппы происходит в кислой среде и заключается в присоединении протона к атому азота и появлению положительного заряда (рис. 13).



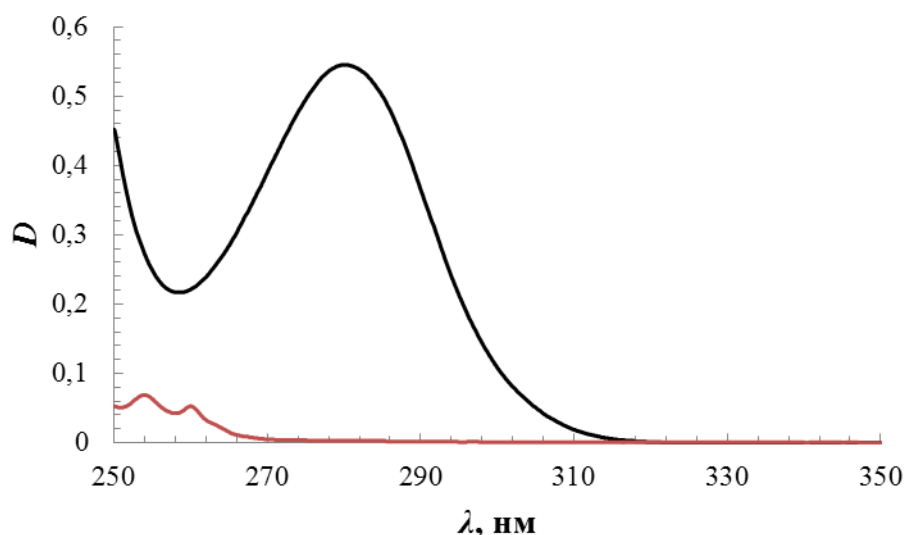
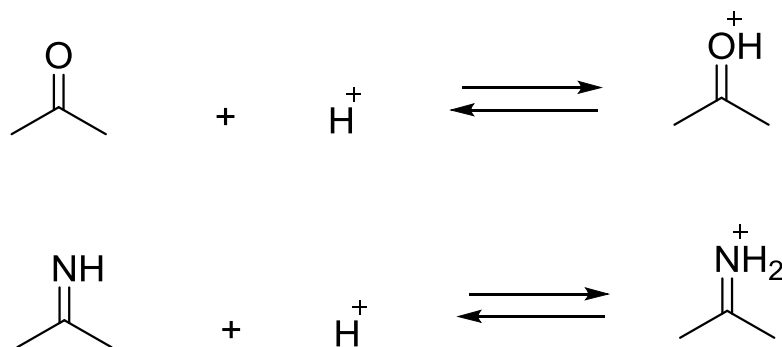


Рис. 13. Спектры поглощения анилина в воде (—) и в растворе 0,1М НСl (—)

Неподеленная пара электронов у атома азота используется на связь с протоном, и в результате аминогруппа перестает быть донором электронов, при этом спектр поглощения сдвигается в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). Таким образом, ионизация электронодонорных групп может привести к усилению или исчезновению их электронодонорных свойств.

Ионизация таких электроноакцепторных групп, как $>C=O$, $>C=NH$, также может происходить в кислой среде и приводить к присоединению протона к атому кислорода или азота:



Такая ионизация приводит к усилению электроноакцепторных свойств и, соответственно, к батохромному сдвигу в спектре поглощения.

Таким образом, ионизация электронодонорных групп, приводящая к усилению электронодонорности, и ионизация электроноакцепторных групп, приводящая к усилению электроноакцепторности, приводит к батохромному сдвигу. Ионизация тех же групп, приводящая, соответственно, к снижению электронодонорности и электроноакцепторности, приводит к гипсохромному сдвигу.

4.2.3. Копланарность молекул

Копланарность молекулы (расположение атомов в одной плоскости) облегчает смещение π -электронов по цепочке сопряженных двойных связей. Нарушение копланарности молекулы затрудняет взаимодействие π -электронов в цепи сопряженных связей и приводит к гипсохромному сдвигу в спектре поглощения этой молекулы.

Чаще всего копланарность молекулы нарушается вследствие свободного вращения отдельных частей молекул вокруг С-С связи. Например, в молекуле бинафтила возможен поворот двух нафталиновых ядер вокруг связи С-С, что нарушает сопряжение π -электронов ароматических ядер, и поэтому бинафтил – бесцветное соединение. В отличие от бинафтила в молекуле перилена вторая связь С-С – стабилизирует молекулу от поворота нафталиновых колец, поэтому молекула перилена имеет плоскую форму, и максимум поглощения этого соединения сильно сдвигается в длинноволновую область более чем на 140 нм (рис. 14).

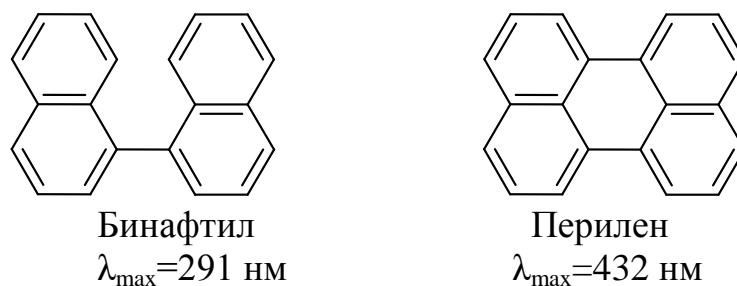


Рис. 14. Максимумы поглощения бинафтила и перилена

Свободное вращение вокруг δ -связи С-N= затруднительно, если атом углерода принадлежит ароматическому кольцу, а атом азота имеет неподеленную пару электронов. Взаимодействие этой пары электронов с π -электронами ароматического кольца затрудняет вращение вокруг -С-N= связи, и поэтому молекулы, в которых ароматические кольца соединены азогруппами, как правило, имеют плоскую форму и, соответственно, максимумы поглощения находятся в видимой части спектра. Такие структурные фрагменты часто входят в состав органических красителей. Фрагмент структуры таких молекул приведен на рис. 15.

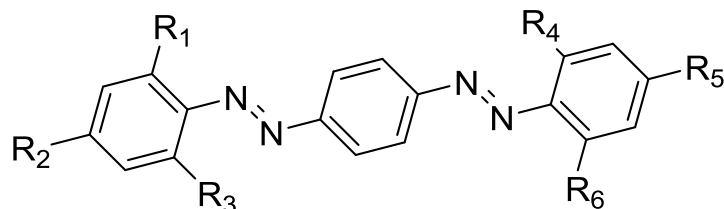
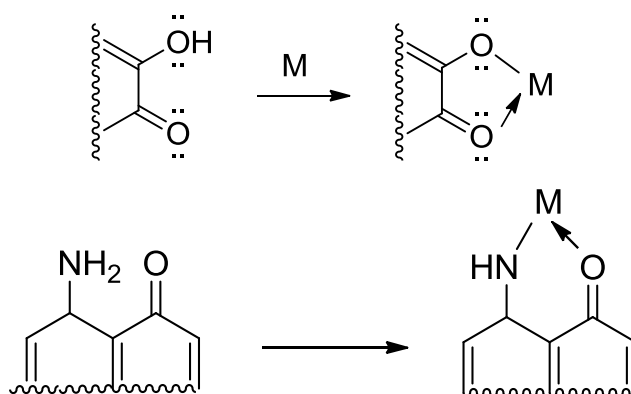


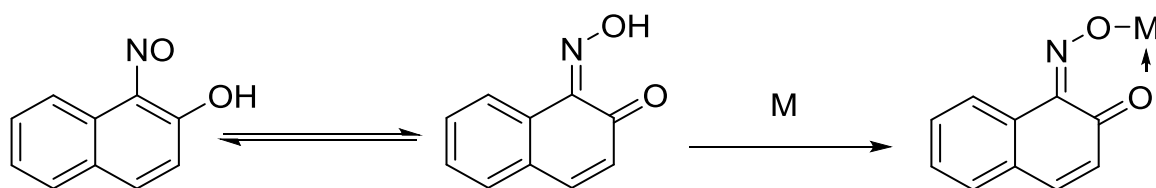
Рис. 15. Фрагмент структуры органических красителей

4.2.4. Комплексообразование с металлами

Если в молекулу соединения вводится атом металла, может происходить углубление цвета (батохромный сдвиг). В качестве комплексообразователей используются металлы: хром, кобальт, никель, медь, железо, т. е. металлы, атомы которых имеют вакантные d-орбитали и являются хорошими акцепторами электронов. В молекуле красителя атом металла (M) входит в устойчивый пяти- или шестичленный цикл:



Атом металла, связываясь с кислородом оксигруппы или азотом аминогруппы, замещает при этом атом водорода, а с кислородом карбонильной группы образует координационную (донорно-акцепторную) связь, т. е. образуется комплексное соединение. В образовавшемся комплексном соединении, в зависимости от комплексообразователя, электронная оболочка металла влияет на сопряженную систему двойных связей в молекуле красителя и, таким образом, приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения. Например, краситель 1-нитрозо-2-нафтол при образовании комплексного соединения с солями железа меняет оранжево-желтый цвет на зеленый, а в случае комплексообразования с соединениями хрома – до оливкового цвета:



Комплексообразование красителей с металлами широко используется в аналитической химии для качественного и количественного определения катионов металлов, в том числе при использовании спектрофотометрических методов анализа.

5. АППАРАТУРА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Объектами исследования в УФ и видимой спектрофотометрии и фотокориметрии являются растворы. Принцип измерения аналитического сигнала в спектрофотометре заключается в сравнении интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через кювету с исследуемым раствором, а второй – через кювету с раствором сравнения (или растворителем).

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства, который включает источник света, монохроматор, кювету с исследуемым образцом и кювету сравнения, детектор, а также компьютер для обработки и хранения данных. На *рис. 16* представлена схема двухлучевого спектрометра с двумя детекторами.

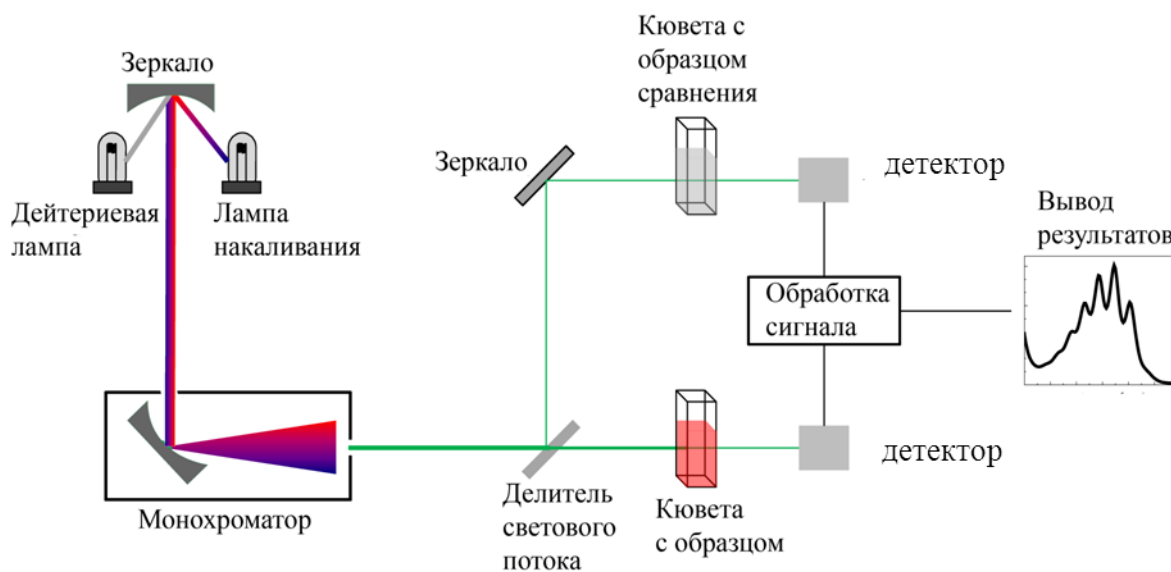


Рис. 16. Принципиальная схема двухлучевого оптического спектрометра с двумя детекторами

5.1. Источники света

Различают два типа световых источников. Первый тип представляет собой тепловой излучатель, типичными представителями которых являются лампы накаливания. Второй тип источников света – люминесцентные излучатели, принцип действия которых основан на возбуждении электронов атомов, которые при релаксации излучают свет. Основными люминесцентными источниками света являются газоразрядные лампы, светоизлучающие диоды (СИД) и лазеры. Стоит отметить, что не существует такого источника излучения, который способен выполнить измерение по всей интересующей области спектра – от вакуумного ультрафиолета до дальней инфракрасной зоны. Например, лампа накаливания пригодна только для видимой и ближней ИК-областей спектра и совершенно не подходит для ультрафиолетовой и

инфракрасной зон. В оптической спектроскопии для работы в УФ и видимой области чаще всего используют дейтериевые и вольфрамово-галогенные лампы. Получение светового потока по всему диапазону длин волн достигается за счет автоматического переключения зеркал с одной лампы на другую. Если требуется проводить точные измерения при наличии одного источника света, то лучше использовать ксеноновые лампы.

5.1.1. Лампы накаливания

Лампы накаливания широко применяются в оптической спектроскопии благодаря их простоте, низкой стоимости и невысоким требованиям к подаче питания. Лампы накаливания представляют собой двойную скрученную вольфрамовую проволоку, помещенную в стеклянный баллон с откачанным воздухом, которая нагревается электрическим током (температура нити накаливания ~ 2500 К). Для снижения затемнения лампы наполняют инертным газом (аргоном, криптоном, ксеноном). Значительное повышение качества ламп накаливания было достигнуто при добавлении в качестве газа-носителя галогеновых газов (бромидов). При циклическом процессе испарения атомы вольфрама реагируют с бромидом, соединение оседает на нить накаливания и распадается, пополняя нить накаливания вольфрамом. По этой технологии можно изготавливать миниатюрные, короткие и компактные нити накаливания с увеличенной температурой нагрева нити до 3450 К.

5.1.2. Газоразрядные лампы

К инертному газу, содержащему следовые количества ртути, при подаче высокого напряжения происходит ускорение свободных электронов до более высокой кинетической энергии, способной ионизировать газ. Последующая рекомбинация приведет к возбуждению атомов инертного газа. Эта энергия будет передаваться атомам ртути, которые начнут излучать свет. В этом состоит основной принцип действия ртутных газоразрядных ламп.

Источником «непрерывного света» в УФ области являются водородные лампы. В кварцевом баллоне размещены вольфрамовые анод и катод. Предварительно они нагреваются до 100 °С, а затем начинают светиться при подаче 220 В. Теплопроводность значительно сокращается, если применяют дейтерий вместо водорода. Его удвоенная атомная масса позволит увеличить энергию излучения на 30 %. Максимум излучения дейтериевых ламп приходится на длину волны 220 нм, а водородных – на 290 нм. Единственный пик для атома водорода (Hg серии Бальмера) приходится точно на 486,12 нм, а дейтерия – на 485,99 нм, что можно использовать для калибровки длин волн по эталонным калибровочным источникам.

Миниатюрные (карандашного типа) газоразрядные лампы, заполненные высокоочищенным газом (аргоном, гелием, криптоном, неон, ксеноном) или парами ртути, с соответствующими источниками питания и эталонными

спектрами используются в качестве калибровочных ламп для всей УФ видимой области спектра.

5.2. Монохроматор или диспергирующий прибор

Монохроматор – это оптическая система, выделяющая из всего спектра источника света излучение определенной длины волны. В качестве монохроматоров используются светофильтры, призмы, дифракционные решетки. Светофильтры бывают абсорбционные и интерференционные. Абсорбционные представляют собой обычные цветные стекла и имеют небольшую прозрачность и широкую полосу пропускания (свыше 30 нм). Интерференционные обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и узкой полосой пропускания (5–10 нм). Призмы и дифракционные решетки позволяют непрерывно менять длину волны и обеспечивают более высокую монохроматичность света, чем светофильтры.

Дифракционные решетки были известны уже 180 лет назад. Так как они являются очень важным инструментом в спектроскопии, то они постоянно совершенствовались. Сначала они были только трансмиссионными (пропускающими). Как правило, дифракционные решетки – это квадраты размером 50x50 мм с 1200 бороздками на мм; суммарная длина бороздок составляет при этом 3 км. Бороздки делаются механическим процарапыванием алмазными инструментами по стеклу. В настоящее время чаще применяются отражающие дифракционные решетки и голографические решетки (интерференционные решетки). Их получают посредством двух расширяющихся и пересекающихся лазерных лучей, например аргонового, с длиной волны 488 нм, которые образуют интерференционную картину в форме требуемой решетки. Затем соответствующим фотохимическим процессом бороздки (штрихи) протравливаются и покрываются защитным слоем SiO₂. Голографические решетки изготавливают до 6600 штрихов на мм с помощью удвоения частоты лазерной аргоновой линии 257 нм и на любой искривленной поверхности (вогнутые решетки). Голографические решетки отличаются ничтожно малыми погрешностями, генерируя в 10–100 раз меньше рассеянного света.

5.3. Детекторы

5.3.1. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом (вакуумный)

В качестве приемников излучения служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Принцип действия фотодетекторов этого класса основан на внешнем фотоэффекте. На *рис. 17* приведена схема регистрации светового потока простейшим фотоэлементом с внешним фотоэффектом.

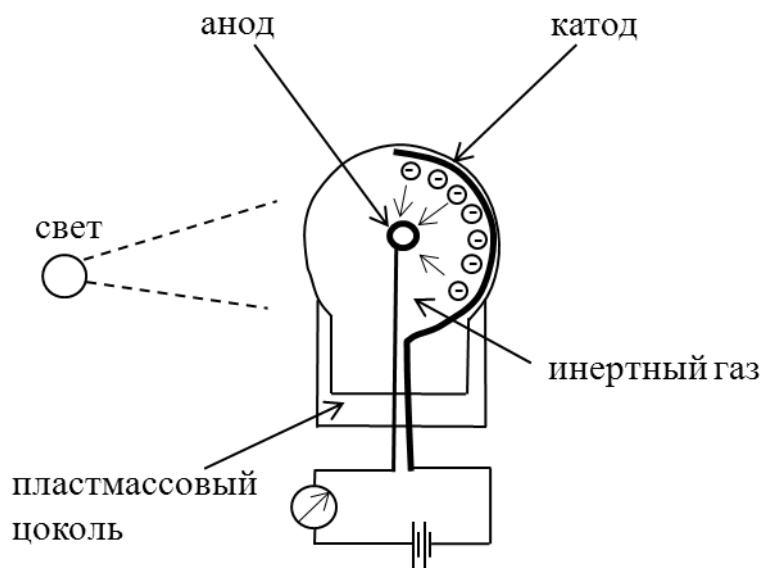


Рис. 17. Конструкция фотоэлемента с внешним фотоэффектом

Этот фотоэлемент представляет собой стеклянный баллон, из которого откачан воздух. На внутреннюю стенку с одной стороны нанесен фотокатод – сплав щелочного металла с полупроводниковым элементом (Sb-Cs, Na₂-K-Sb, Cs-Te и другие). В центре баллона закреплен металлический анод в виде небольшого кольца или пластины. К аноду и катоду подключают источник электрической энергии – батарею. Электроны, вылетающие с поверхности освещенного катода, направляются на положительно заряженный анод, и наблюдается индуцированный светом электрический ток – «фототок». Если электрическое поле ускоряет фотоэлектроны, то фотоэлемент работает в режиме ФЭУ. Фотоны, бомбардируя поверхность фотоэлемента, выбивают из него электроны, количество которых прямо пропорционально интегральной интенсивности света. Другой особенностью этого фотоэлемента является его вольт-амперная характеристика.

Более дорогие и более чувствительные фотоумножители, именуемые также вторично-электронными умножителями (ВЭУ), представляют собой электровакуумные фотоэлементы, которые посредством динодов по каскадному принципу усиливают электроны, на основе фотоэффекта удаляемые фотонами из фотокатода (рис. 18). Их число в широком диапазоне пропорционально числу возникающих фотонов. Это умноженное число электронов формирует на аноде соответствующий сигнал.

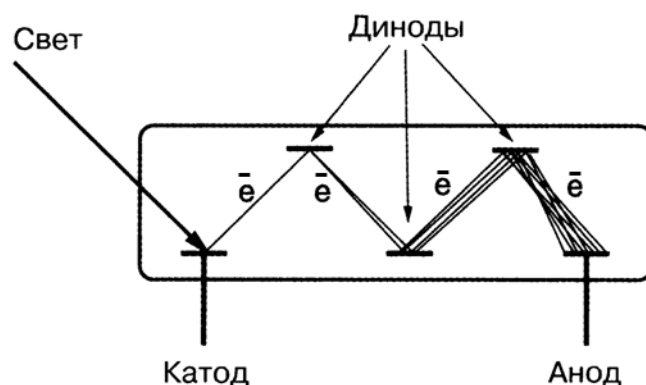


Рис. 18. Принцип действия вторично-электронного умножителя

Все детекторы, обладают зависимой от длины волны чувствительностью. У фотоумножителей материал катода определяет положение максимума чувствительности и ее спектральное распределение. Длинно-волновой предел чувствительности задан потенциалом выхода электронов при данном материале катода. Чтобы индцировать всю УФ/видимую область, применяют сложные (многокомпонентные) щелочные фотокатоды. Для материала окна выбирают либо кварц (с перекрытием всего УФ-спектра), либо боросиликатное стекло, ограничивающее УФ-область на уровне ниже 300 нм.

5.3.2. Фотоэлемент с внутренним фотоэффектом. Фотодиодные матрицы

В полупроводниковых детекторах кванты падающего на них света увеличивают количество носителей свободного заряда в твердом теле (это так называемый внутренний фотоэффект). К фотоэлементам с внутренним фотоэффектом относятся фотодиоды.

Фотодиоды – полупроводниковые приборы, в основу действия которых положено свойство электронно-дырочного перехода изменять обратное сопротивление под действием светового потока. При освещении фотодиода увеличивается число «дырок» в области полупроводника с электронной проводимостью. При включении напряжения эти «дырки» проходят через электронно-дырочный переход, вызывая увеличение тока в цепи.

Диодная матрица состоит из ряда фотодиодов, размещенных бок о бок на кремниевом кристалле. Такого рода матрица, в зависимости от конструктивного исполнения, содержит, например, 328, 512 или 1024 фотодиодов, обеспечивающих спектральное разрешение от 1 до 2 нм во всем спектральном диапазоне от 190 до 900 нм. Вследствие этого спектральная информация одновременно попадает на приемно-регистрирующее устройство и подлежит затем последовательному считыванию.

Технология создания диодных матриц близка к производству схем со сверхвысокой степенью интеграции. Диодные матрицы обладают сложной конструкцией, но при этом весьма надежны, поскольку речь идет о

твердотельных структурах. Светочувствительная площадь составляет около $18 \times 0,5$ мм, причем интервал между отдельными фотодиодами равен примерно 25 мкм. Кремниевые диоды демонстрируют высокую стабильность при постоянной температуре, поэтому большинство диодных фотометров весьма просты в изготовлении и оснащены однолучевой оптикой.

Весь свет проходит через пробку и фокусируется на входной щели полихроматора. Диспергирующий элемент вызывает спектральное разложение света, но, в отличие от монохроматора, выходная щель здесь отсутствует. Вместо этого диодная матрица таким образом позиционируется в спектрально разложенном свете, что этот свет перекрывает всю спектральную область. При этом к каждому диоду отнесена определенная узкая область спектра. Далее ширина полосы на каждый диод есть функция размера входной щели и дисперсии полихроматора, а также ширины отдельного диода. Роль выходной щели в монохроматоре здесь берет на себя геометрия каждого отдельного диода. В отличие от традиционных спектрофотометров, пробка и диспергирующий элемент в ходе лучей меняются местами, в связи с чем такую конструкцию нередко называют инверсной оптикой.

5.3.3. Фотоэлемент с запирающим слоем (вентельный фотоэлемент)

Фотоэлемент с запирающим слоем (разновидность внутреннего фотоэффекта) представляет собой систему, состоящую из металлической подложки, тонкого слоя полупроводника и верхнего металлического полупрозрачного электрода. На стальное основание нанесен слой полупроводника (Se), на котором помещается тончайшая полупрозрачная пленка из золота (селеновый фотоэлемент). Когда на светочувствительную поверхность падают лучи, они проникают сквозь прозрачную пленку золота в полупроводник, освобождают в нем электроны, которые переходят в металлическую пленку и заряжают ее отрицательным зарядом. При этом электрод вследствие ухода электронов заряжается положительно. Возникает разность потенциалов, и в цепи элемента возникает фототок (рис. 19).

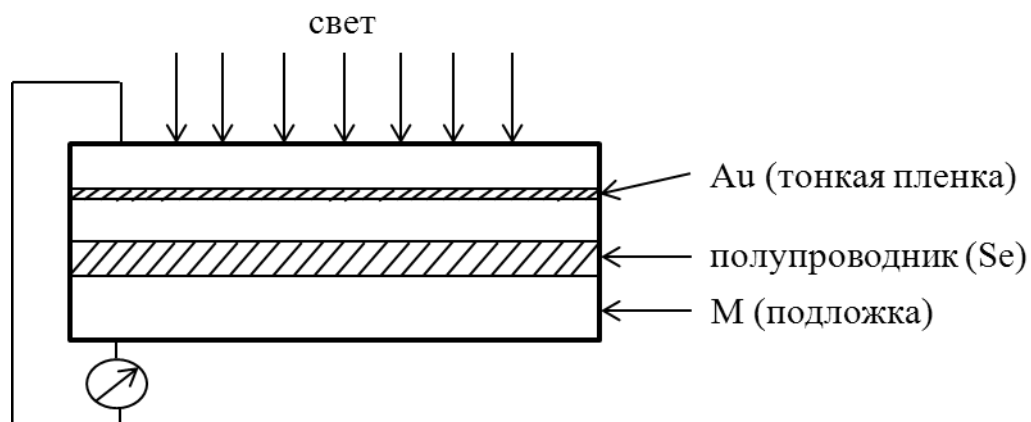


Рис. 19. Фотоэлемент с запирающим слоем

На границе соприкосновения полупроводника и золота возникает «запирающий» слой, пропускающий электроны из полупроводника в слой золота.

5.4. Приборы и кюветы

Для рутинных измерений в электронной спектроскопии используют две группы приборов – фотоколориметры и спектрофотометры, которые в свою очередь подразделяются на однолучевые и двухлучевые.

В однолучевых спектрометрах только один световой луч идет от источника к детектору. В однолучевых приборах в поток излучения вначале помещают кювету сравнения и настраивают по ней прибор на ноль оптической плотности. Затем в поток излучения помещают рабочую кювету. При изменении длины волны настройку прибора следует повторить.

Так называемые двухлучевые спектрометры обладают более сложной оптикой и значительно дороже однолучевых исполнений. Падая от источника непрерывного излучения, свет поочередно проходит через измерительную кювету и кювету сравнения. Это достигается посредством вращающегося секторного зеркала.

Фотоколориметры предназначены для работы в видимой и более длинноволновой области спектра (315–800 нм). В фотоколориметрах имеется только один детектор (селеновый фотоэлемент), который измеряет интенсивность участков спектра, выделяемых монохроматором.

В качестве монохроматоров в фотоколориметрах применяют избирательные поглотители света – светофильтры. Ширина спектрального интервала, пропускаемого светофильтром, составляет примерно 80-100 нм, остальная часть спектра им практически поглощается. Светофильтр подбирают таким образом, чтобы максимум поглощения исследуемого раствора соответствовал бы минимуму поглощения светофильтра (максимуму его пропускания) (рис. 20).

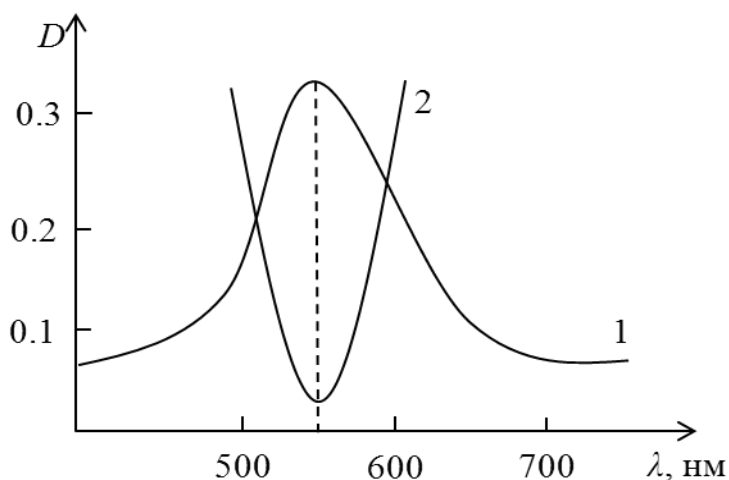


Рис. 20. Кривые спектрального поглощения: 1 – анализируемого раствора; 2 – правильно подобранного к раствору светофильтра

Выбор светофильтра может быть проведен по дополнительному цвету к окраске раствора, как это показано в *табл. 4*.

Т а б л и ц а 4. Цвет растворов и соответствующих им светофильтров

Цвет прошедшего света (цвет раствора)	Область максимального поглощения излучения раствором, нм	Поглощаемый цвет (цвет светофильтра)
Желто-зеленый	400-500	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий
Красный	490-500	Сине-зеленый
Синий	575-590	Желтый
Сине-зеленый	625-700	Красный

Спектрофотометры имеют более сложное устройство, чем фотоэлектродиметры, и предназначены для измерения пропускания или оптической плотности в диапазоне от 190 до 900 нм (*рис. 21*). В качестве монохроматоров в таких приборах используют призмы и дифракционные решетки. Создание спектрофотометра с диодной матрицей стало безусловным прогрессом в области современной инструментальной аналитики. По сравнению со спектральными фотометрами с их последовательной регистрацией спектральных данных, с помощью приборов с диодной матрицей удастся получить полный спектр одновременно при всех длинах волн.



Рис. 21. Двухлучевой спектрофотометр UV-2700

Широко распространенным способом регистрации является измерение в растворе, для этого используются кюветы — обычно с толщиной слоя 1 см. Однако при необходимости возможна меньшая (до 0,1 мм) или большая (до 100 мм) толщина. Выбор той или иной кюветы зависит от концентрации образца, его объема, спектрального диапазона и температуры измерений. Оптическая проницаемость определяется материалом кюветы, в качестве которого находят применение разные виды стекла. Так, оптическое стекло прозрачно только до длины волны около 300 нм. Для измерения всей УФ-области до 190 нм требуются кюветы из более дорогого кварцевого стекла (*рис. 22*).

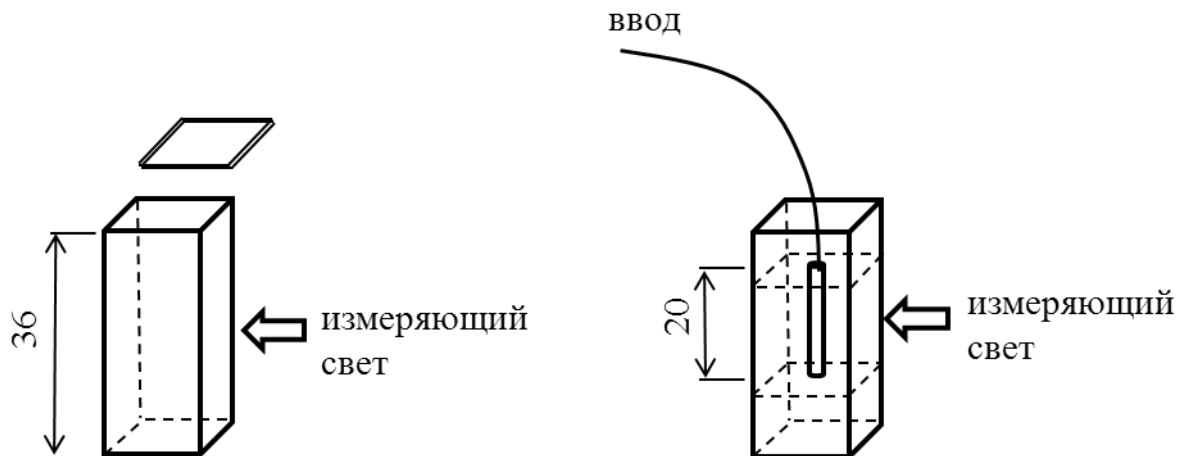


Рис. 22. Горизонтальная стандартная кювета (а) и микрокювета в стандартном варианте (б)

В большинстве спектрофотометров применяются стандартные кюветы, которые предназначены для такого размещения, которое предусматривает горизонтальную траекторию луча света. Основным недостатком подобных кювет является то, что только небольшая часть образца (около 10 %) освещается измеряющим светом. В случае большой ценности образца или доступности его в небольшом объеме, можно использовать микрокюветы или ультрамикрокюветы с объемом 50 или даже 2,5 мкл. Кюветы очень маленьких объемов проявляют капиллярные свойства, и возникают проблемы с образованием пузырьков воздуха, что требует дегазации. Наконец, из таких кювет сложно извлечь обратно образец.

При исследовании белков и ДНК высокоэффективный анализ проводится при одновременном измерении большого количества отдельных маленьких кювет-ячеек, скомпонованных в микропланшеты по 96 или 384 штуки (рис. 23).

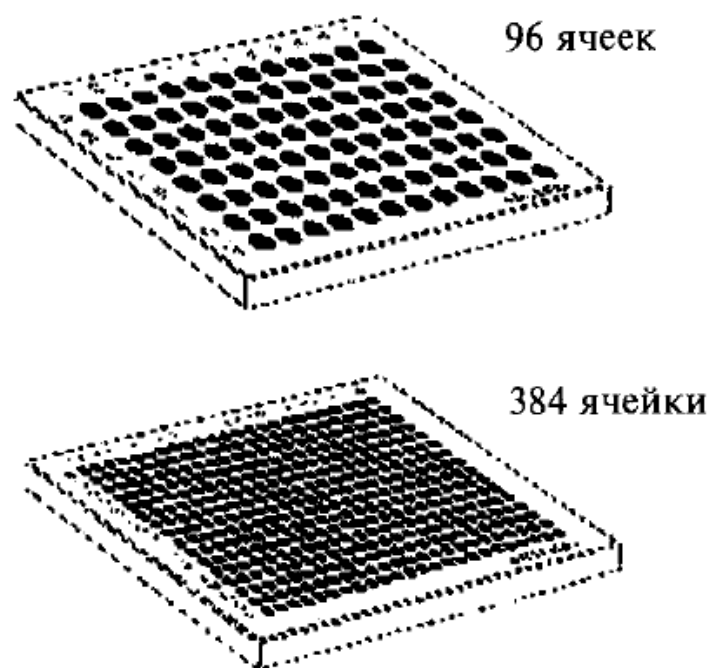


Рис. 23. Два обычных типа микропланшет на 96 и 384 ячейки

Анализ подобных образцов проводят с использованием специальных спектрофотометров, называемых микропланшетными ридерами (рис. 24).



Рис. 24. Микропланшетный ридер

В простейшем варианте кюветы заполняются вручную и помещаются в камеру образца. Иногда устройства оснащаются подходящими направляющими салазками для одновременного приема сразу нескольких кювет. Наряду с вариантами ручного заполнения, пользуются популярностью также самозаполняющиеся кюветы и исполнения с загрузкой через воронку, находящуюся за пределами камеры. Опорожнение и промывка осуществляются путем подключения небольшого всасывающего насоса. В других случаях раствор пробы подается по принципу всасывания через тефлоновый шланг.

Для непрерывных измерений в режиме реального времени имеются специальные кюветы с прокачкой.

Камера образца должна быть надежно закрыта от окружающего света. Измерения при температурах, отличных от комнатной, возможны при использовании держателя кювет с термоэлектрическим контролем температуры.

6. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Чтобы исключить влияние светорассеяния анализируемый раствор должен быть прозрачным, т. е. не должно быть взвешенных частиц. Прочие эффекты компенсируют, используя раствор сравнения и одинаковые кюветы.

Для обеспечения требуемой точности анализа необходимо правильно выбирать условия его проведения.

6.1. Выбор аналитической длины волны

Чувствительность и погрешность спектрофотометрического определения зависит от аналитической длины волны, при которой проводятся измерения. Чем больше значение молярного коэффициента поглощения ϵ исследуемого соединения, тем больше чувствительность спектрофотометрического определения. Согласно закону Бугера–Ламберга–Бера, наибольшее значение ϵ имеет при длине волны λ_{max} , для которой наблюдается максимальное поглощение. При большом значении ϵ исследуемого соединения меньше влияние присутствующих в растворе поглощающих свет примесей. Поэтому в большинстве случаев аналитическую длину волны выбирают на максимуме поглощения определяемого вещества. Более предпочтительными являются пологие максимумы, так как при этом меньше сказывается погрешность в установлении длины волны.

6.2. Выбор рабочего диапазона оптической плотности

Установлено, что относительная погрешность измерения оптической плотности принимает минимальные значения при $D = 0,434$. Поэтому стараются работать в области значений оптических плотностей от 0,3 до 0,8, в которой прибор откалиброван с наибольшей точностью. Поскольку оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества в анализируемой пробе и толщине поглощающего слоя, именно этими параметрами стоит варьировать для выбора оптимальных значений оптической плотности. Концентрацию выбирают таким образом, чтобы ее значение укладывалось в интервале, при котором наблюдается подчинение закону Бугера–Ламберта–Бера. Установлено, что относительная погрешность измерения оптической плотности принимает минимальные значения при $D = 0,434$ и составляет ~

0,9 %. В интервале оптической плотности от 0,2 до 0,8 относительная погрешность не превышает 3 % (рис. 25).

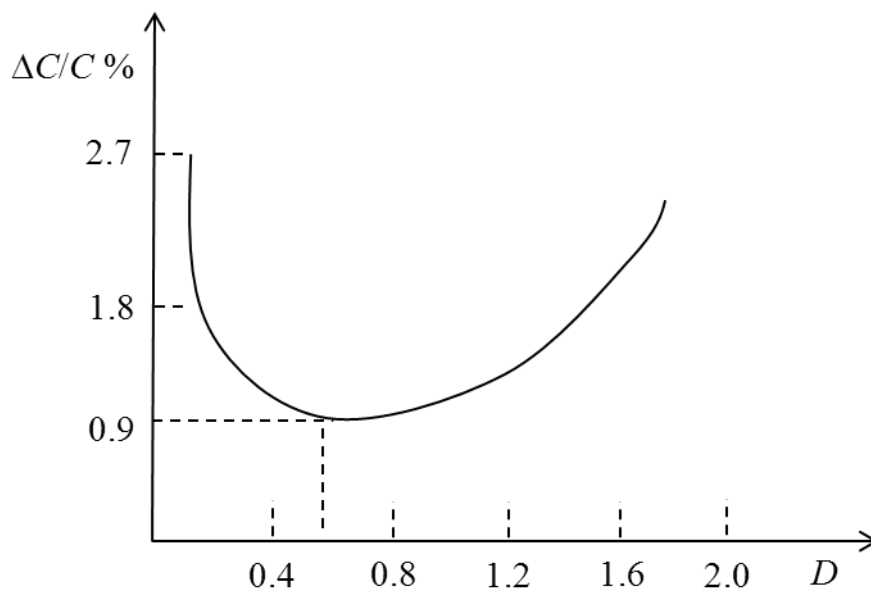


Рис. 25. Зависимость относительной погрешности в определении концентрации от оптической плотности раствора

Значение $D = 0,434$ называют оптимальной оптической плотностью. Следовательно, для более точных определений рекомендуется подобрать концентрацию раствора и толщину поглощающего слоя так, чтобы измерения проводились в интервале оптической плотности 0,2–0,8. Однако толщина поглощающего слоя не должна превышать 5 см, так как с увеличением толщины слоя увеличивается рассеивание света. Чаще всего используют кюветы с длиной оптического слоя 1 см. Для проведения анализа очень сильно поглощающих растворов могут использоваться кюветы толщиной 0,5; 0,2 и 0,1 см.

6.3. Выбор раствора сравнения

Фотометрические определения в любой области спектра предполагают использование растворов сравнения – это растворители или растворы, содержащие все компоненты анализируемой пробы, кроме определяемого вещества. Фотометрические приборы сконструированы таким образом, чтобы использование кювет с раствором сравнения позволило вывести на ноль шкалу оптических плотностей и тем самым нивелировать поглощение, обусловленное стенками кюветы, растворителем и другими реактивами, используемыми для подготовки анализируемого образца.

6.4. Выбор растворителя

При проведении фотометрического анализа большее значение имеет выбор растворителя, который должен хорошо растворять анализируемое

вещество и не должен поглощать свет в исследуемом интервале длин волн. В табл. 5 приведены некоторые растворители, используемые в спектрофотометрических методах, и предел пропускания в длинах волн, ниже значения которого проводить измерения невозможно.

Т а б л и ц а 5. Пределы пропускания некоторых растворителей

Растворитель	Предел пропускания, нм	Растворитель	Предел пропускания, нм
Вода, ацетонитрил	190	Хлороформ	240
Гексан	201	Этилацетат	260
Алифатические спирты метанол, этанол, изопропанол и др.	210	Диметилформамид, уксусная кислота	270
Диоксан	215	Бензол	280
Диэтиловый эфир	220	Толуол	285
Глицерин	230	Пиридин	300
Дихлорметан	235	Ацетон	330

Следует учитывать сольватохромный эффект, который обусловлен взаимодействием растворенного соединения с растворителем, поэтому протонные и полярные растворители часто не желательны для исследования определенных соединений по причине сильного изменения спектра.

7. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА В УФ/ВИДИМОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИИ

Спектрофотометрический метод широко используется для установления количественного содержания и определения чистоты веществ. Указанный метод с успехом применяется также для количественного анализа многокомпонентных смесей. Достоинствами метода являются относительная простота эксперимента, специфичность и использование сравнительно небольшого количества вещества (2–5 мг). Метод относится к среднечувствительным (в большинстве случаев измеряют концентрации 10^{-1} - 10^1 мкг/мл). В основе количественного определения лежит Бугера–Ламберга–Бера, который устанавливает прямо пропорциональную зависимость между оптической плотностью и концентрацией вещества в исследуемом растворе.

7.1. Метод сравнения

В методе сравнения, как следует из названия, сравнивают поглощение исследуемого раствора D_x и стандартного $D_{ст}$ с известной концентрацией $C_{ст}$.

Расчет неизвестной концентрации C_x проводят по следующей формуле, исходя из закона Бугера–Ламберга–Бера:

$$C_x = \frac{D_x \cdot C_{ст}}{D_{ст}}. \quad (20)$$

При необходимости измерения проводят с несколькими стандартными растворами, близкими по концентрации к исследуемому раствору, и усредняют C_x . Этот способ требует строгого подчинения поглощения закону Бугера–Ламберга–Бера, в тоже время расчета коэффициента молярного поглощения не требуется.

Основным ограничением его является наличие стандартного раствора с точно известной концентрацией.

7.2. Метод калибровочного графика

Записывают спектр поглощения раствора исследуемого вещества и находят длину волны, соответствующую максимуму поглощения. Затем готовят серию минимум из 5 стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют их оптическую плотность при выбранной длине волны и толщине слоя. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентрации соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. Строят калибровочный график в координатах $D=f(C)$. В случае подчинения закону Бугера–Ламберга–Бера и при измерении оптической плотности относительно растворителя, график представляет собой прямую, проходящую через начало координат (рис. 26). Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора D_x и по графику находят неизвестную концентрацию C_x вещества в растворе.

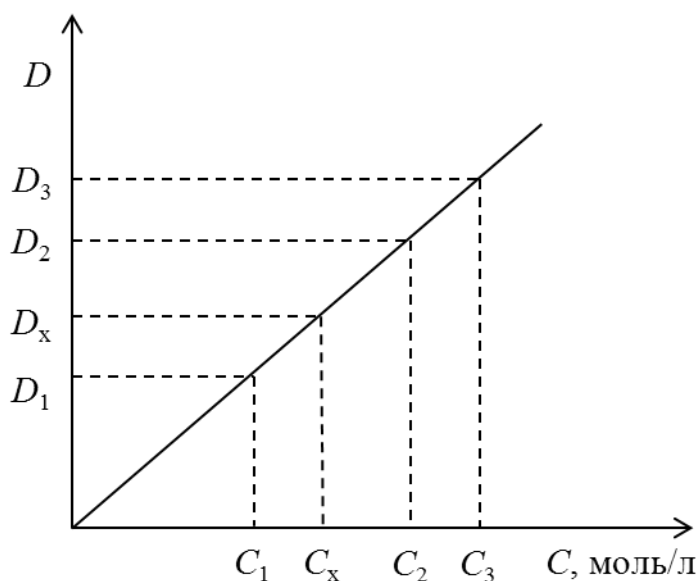


Рис. 26. Определение концентрации методом калибровочного графика

Достоинствами способа расчета по калибровочному графику являются:

- простота и удобство при многократном фотометрировании однотипных по химическому составу растворов (серийные фотометрические анализы);
- возможность проводить количественное определение анализируемого вещества при несоблюдении закона Бугера–Ламберга–Бера. В этом случае строят калибровочный график для узкого интервала концентраций, в пределах которого зависимость оптической плотности наиболее линейна.

Недостатки:

- появление погрешностей измерений оптических плотностей, связанных с изменением условий (например, температуры);
- трудоемкость и длительность анализа при приготовлении эталонных растворов.

7.3. Дифференциальный метод

Дифференциальный метод применяют для повышения воспроизводимости результатов анализа при определении больших или малых концентраций веществ, когда нарушается основной закон светопоглощения или когда значения оптических плотностей либо слишком высоки и выходят за пределы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление раствора может привести к увеличению погрешности определения, либо при анализе очень разбавленных растворов.

Метод состоит в том, что оптические плотности исследуемого и стандартных растворов измеряют не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением, а по отношению к раствору определяемого вещества с известной концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора. Полученное значение оптической плотности называют относительной оптической плотностью $D_{\text{отн}}$.

В зависимости от способов измерения относительной оптической плотности различают несколько вариантов метода.

7.3.1. Метод высокого поглощения

В этом методе в качестве раствора сравнения используют раствор определяемого вещества с известной концентрацией C_0 . При этом концентрация раствора сравнения меньше концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе ($C_0 < C_x$). Значения относительной оптической плотности $D_{\text{отн}}$ представляют собой разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения:

$$D_{\text{отн}} = D_x - D_0 = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_0). \quad (21)$$

Концентрация анализируемого раствора C_x может быть найдена по уравнениям

$$C_x = \left(\frac{D_{\text{отн}}}{\varepsilon \cdot l} \right) + C_0. \quad (22)$$

или

$$C_x = \frac{(D_{\text{отн}} + D_0)}{\varepsilon \cdot l}. \quad (23)$$

С помощью дифференциальной фотометрии анализируют концентрированные растворы, у которых оптическая плотность больше оптимальной. Так, например, при измерении оптической плотности по отношению к растворителю получили $D_x = 1,3$, измерение такого значения оптической плотности недостаточно точно. Если мы в качестве раствора сравнения возьмем раствор анализируемого вещества с $D_0 = 0,8$, то получим $D_{\text{отн}} = 0,5$, что соответствует оптимальным условиям измерения, поэтому метод дифференциальной фотометрии является наиболее точным методом.

7.3.2. Метод низкого поглощения

В этом методе концентрация раствора сравнения больше концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе ($C_0 > C_x$). В этом случае применяют обратный порядок измерения: анализируемый и стандартные растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность изначального раствора сравнения. При обратном порядке измерения относительная оптическая плотность D' равна разности оптических плотностей исследуемого раствора (стандартного) и раствора сравнения:

$$\begin{aligned} D'_x &= D_0 - D_x, \\ D'_{\text{ст}} &= D_0 - D_{\text{ст}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Концентрацию C_x рассчитывают по формуле

$$C_x = C_0 - F \cdot D'_x, \quad (25)$$

где

$$F = \frac{C_0 - C_{\text{ст}}}{D'_{\text{ст}}}, \quad (26)$$

Метод низкого поглощения применяют чаще всего к растворам с оптической плотностью менее 0,1.

7.3.3. Метод двухстороннего дифференцирования

Метод предельной точности сочетает в себе оба метода с прямым и обратным порядком измерения оптической плотности растворов.

При работе этим методом готовят несколько стандартных растворов с концентрациями, меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же

ния спектрофотометрические методики могут давать погрешности, величина которых является основным ограничением использования спектрофотометрии. Одним из способов, позволяющих увеличить разрешающую способность спектральных измерений, является производная спектрофотометрия.

Первая, вторая и более высокие производные (дифференцирование) от спектра поглощения определяются следующим образом:

$$\frac{dD}{d\lambda} = f(\lambda) \quad (27)$$

или

$$\frac{d^n D}{d\lambda^n} = f(\lambda). \quad (28)$$

Первая производная – это наклон спектральной кривой в каждой отдельной точке в зависимости от длины волны (рис. 28), максимум спектра поглощения соответствует пересечению первой производной с нулевой линией.

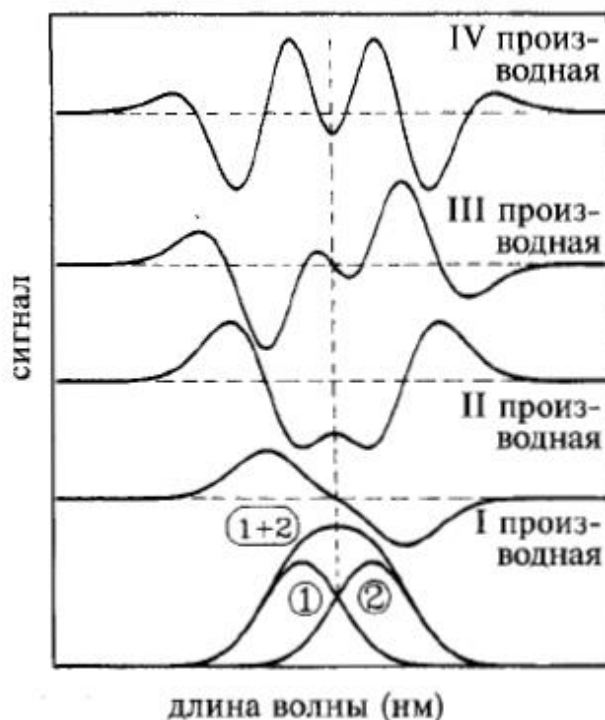


Рис. 28. Первая – четвертая производные от аддитивного спектра (1 + 2), состоящего из двух подобных кривых Гаусса, слегка смещенных относительно друг друга (1, 2)

Оптимумы первой производной соответствуют изменению наклона в исходном спектре. Недостатком первой производной может быть то, что одной полосе поглощения соответствует положительный и отрицательный

максимумы, что значительно усложняет форму кривой и может затруднить интерпретацию полученных данных.

Вторая производная по общей форме значительно ближе к исходным спектрам компонентов 1 и 2; максимуму поглощения соответствует минимум на второй производной. С обеих сторон наблюдаются дополнительные пики, которые называют сателлитами.

В четвертой производной обе исходные компоненты лучше разрешимы, чем во второй, с положением точек максимума в том же (положительном) направлении, как и у исходных компонент, что облегчает интерпретацию.

Высота дифференциальных спектров прямо пропорциональна концентрации, что увеличивает ее аналитическое значение. В соответствии с законом Ламберта – Бера (10) первая производная будет иметь вид

$$\frac{dD}{d\lambda} = C \cdot l \frac{d\varepsilon}{d\lambda}, \quad (29)$$

вторая производная

$$\frac{d^2D}{d\lambda^2} = C \cdot l \frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2}, \quad (30)$$

наиболее ценная четвертая производная будет иметь вид

$$\frac{d^4D}{d\lambda^4} = C \cdot l \frac{d^4\varepsilon}{d\lambda^4}. \quad (31)$$

На практике дифференцирование заменяют разностью длин волн

$$d\lambda \rightarrow \Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1. \quad (32)$$

С увеличением порядка производной выявляются отдельные компоненты спектра, не разрешимые в исходном спектре. Однако таким же образом возрастает вероятность получения артефактных (ложных) значений. Например, в четвертой производной примера на *рис. 28* появляются сателлиты слева и справа от пиков, которые не соответствуют ни одной из реальных компонент исходного спектра.

Преимущества производной спектрофотометрии:

- позволяет более чётко определять положение максимумов поглощения λ_{\max} ;
- позволяет определять вещества, поглощающие при близких длинах волн, исходные спектры которых частично накладываются друг на друга;
- уменьшает систематические погрешности определения, связанные с наличием неучитываемого фонового сигнала.

7.4. Метод добавок

Метод добавок позволяет учесть влияние третьих компонентов, поэтому его применяют для анализа растворов сложного состава. Вначале определяют

оптическую плотность анализируемого раствора D_x с неизвестной концентрацией C_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента $C_{ст}$ и вновь определяют оптическую плотность $D_{x+ст}$.

При соблюдении закона Бугера–Ламберга–Бера

$$D_x = C_x \cdot \varepsilon \cdot l, \quad (33)$$

$$D_{x+ст} = \varepsilon \cdot l (C_x + C_{ст}).$$

Из (33) концентрацию C_x рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{x+ст} - D_x}. \quad (34)$$

Концентрацию анализируемого вещества в методе добавок можно также определить графически (рис. 29).

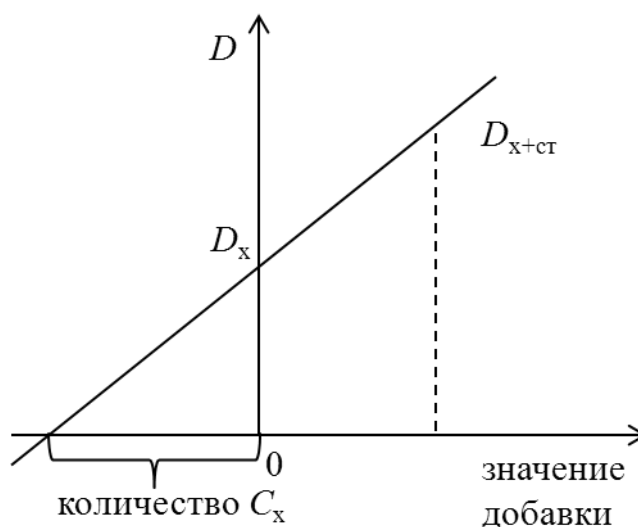


Рис. 29. Определение концентрации вещества в методе добавок

7.5. Анализ смеси поглощающих веществ. Метод Фирордта

Данный приём спектрофотометрического анализа используется в том случае, если в растворе присутствуют несколько поглощающих веществ, которые не взаимодействуют друг с другом. В основе метода Фирордта лежит закон аддитивности оптических плотностей, т. е. оптическая плотность смеси представляет собой сумму оптических плотностей ее компонентов при одной и той же длине волны λ :

$$D^\lambda = D_1^\lambda + D_2^\lambda + \dots + D_n^\lambda = (\varepsilon_1^\lambda \cdot C_1 + \varepsilon_2^\lambda \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_n^\lambda \cdot C_n) l, \quad (35)$$

где n — количество компонентов в смеси.

Например, для двухкомпонентной смеси, используя свойство аддитивности оптической плотности, составляют систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} D^{\lambda_1} &= \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l, \\ D^{\lambda_2} &= \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot C_2 \cdot l. \end{aligned} \quad (36)$$

Значение молярных коэффициентов поглощения определяют экспериментально при тех длинах волн, при которых проводят фотометрирование с использованием стандартных растворов индивидуальных веществ. Если решить данную систему уравнений, то можно найти неизвестные концентрации C_1 и C_2 .

Если в растворе присутствуют не два, а n поглощающих веществ, то для расчёта их концентраций необходимо иметь не менее n -уравнений, для этого требуется измерять оптическую плотность не менее, чем при n -длинах волн. Для обработки полученных сложных систем уравнений существуют специальные математические приёмы.

Если спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга, то определение каждого из компонентов проводят независимо друг от друга любым методом анализа (сравнения, калибровочного графика, добавок).

8. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кинетические методы анализа основаны на зависимости между скоростью химической реакции и концентрацией реагирующих веществ. Определяемое вещество в кинетических методах анализа может участвовать в реакции или быть катализатором.

В большинстве случаев в кинетических методах используются каталитические реакции, для которых (37):

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C_k (C_{x \text{ нач}} - C_{x \text{ обр}}), \quad (37)$$

где dC/dt – скорость реакции, моль/с;

k – константа скорости реакции;

$C_{(k)}$ – концентрация катализатора, моль/л;

$C_{x \text{ нач}}$ – начальная концентрация определяемого вещества, моль/л;

$C_{x \text{ обр}}$ – концентрация образующегося вещества (моль/л);

$C_{x \text{ нач}} - C_{x \text{ обр}}$ – концентрация определяемого вещества в каждый момент времени, моль/л.

Остальные, участвующие в реакции вещества берутся в избытке, поэтому их концентрация остается практически постоянной.

Если во время проведения опыта концентрация определяемого вещества изменяется незначительно $C_{x \text{ обр}} \ll C_{x \text{ нач}}$, то скорость реакции будет приблизительно постоянной:

$$\frac{dC_{x\text{обр}}}{dt} = k \cdot C_k \cdot C_{x\text{нач}} \quad (38)$$

Между концентрацией образующегося при реакции вещества $C_{(x\text{обр})}$ и временем t будет иметь место прямопропорциональная зависимость

$$C_{x\text{обр}} = k \cdot C_{x\text{нач}} \cdot C_k \cdot t \quad (39)$$

В этом случае можно построить график зависимости $C_{x\text{обр}} = f(t)$ (рис. 30) и по величине тангенса угла наклона прямой определить скорость реакции. Причем на оси ординат вместо концентрации можно отложить любую пропорциональную ей величину, например оптическую плотность раствора (D). Аналитическую длину волны λ выбирают такую, где молярный коэффициент поглощения ε исследуемого соединения велик, а молярные коэффициенты поглощения прочих реагентов и продуктов реакции малы.

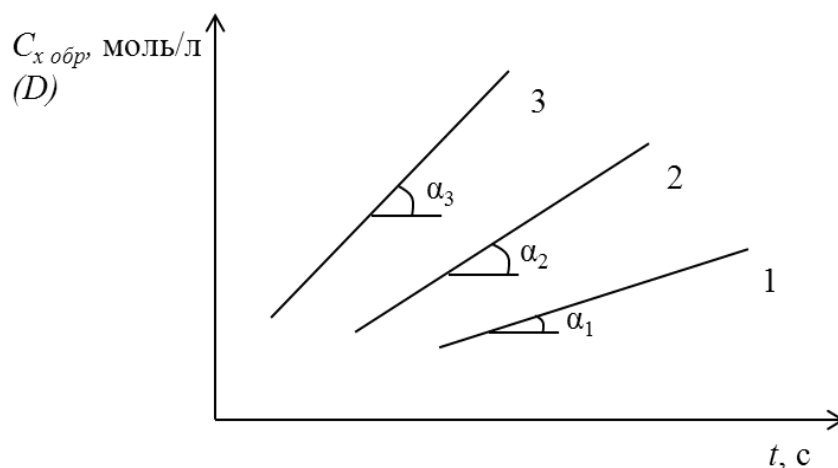


Рис. 30. Зависимость концентрации образующегося вещества от времени для разных концентраций катализатора: 1 — C_{k1} ; 2 — C_{k2} ; 3 — C_{k3}

Затем по значению тангенса угла наклона кривых, построенных для разных концентраций катализатора, строят кривую зависимости скорости реакции от концентрации катализатора C_k (рис. 31).

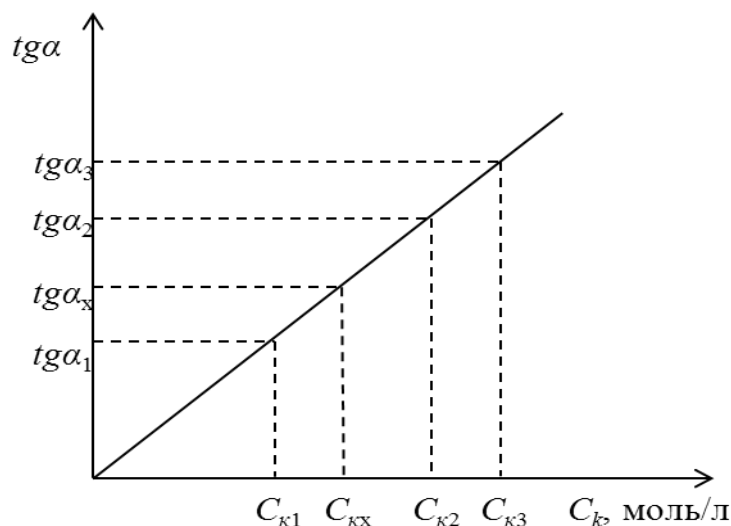


Рис. 31. Зависимость скорости реакции $\text{tg}\alpha$ от концентрации катализатора C_k

Аналогично измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией катализатора и строят графическую зависимость величины оптической плотности от времени (рис. 30). Определяют тангенс угла наклона полученной кривой $\text{tg}\alpha_x$ и, используя полученный калибровочный график (рис. 31), определяют неизвестную концентрацию катализатора $C_{кx}$.

9. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА К ИССЛЕДОВАНИЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ

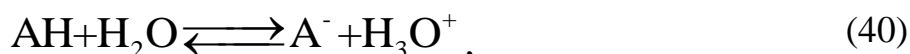
Спектрофотометрия является традиционным методом, позволяющим количественно интерпретировать сложные системы кислотно-основных равновесий в растворах электролитов, до сих пор не утратила своей актуальности и широко используется в повседневной практике современных научных исследований. Классическая спектрофотометрическая методика широко используется для определения констант диссоциации одно- и многоосновных кислот и оснований, в частности, биологически важных органических соединений в водных и водно-органических растворах.

В настоящее время, наряду со стандартной спектрофотометрией успешно применяются усовершенствованные методы регистрации спектров поглощения. В литературе описаны методы производной и двухволновой спектрофотометрии, использование факторного анализа. Современные тенденции применения спектрофотометрического метода с использованием фотодиодных матриц в сочетании с разделительными и градиентными методами включают обязательную обработку полных спектров поглощения смесей прототропных форм, как, например, многоволновая спектрофотометрия.

Спектрофотометрическая методика точна, имеет хорошую воспроизводимость при определении констант диссоциации труднорастворимых веществ и позволяет работать с низкими концентрациями образцов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л). Работа при малых концентрациях анализируемых веществ облегчает вычисление поправок при нахождении термодинамических констант ионизации pK_a^T , а также в случае очень низких или очень высоких значений (менее 1,5 или более 11 лог. ед.). Однако в этом случае должно быть хорошее разрешение полос поглощения равновесных форм в УФ или видимой области спектров.

9.1. Спектрофотометрический метод определения констант диссоциации органических соединений

Как известно, сила любой кислоты АН в водном растворе оценивается константой кислотности K_a , реакцией переноса протона от кислоты к воде:



Термодинамическая константа диссоциации кислоты АН в соответствии с равновесием (40) равна

$$K_a^T = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{АН}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (41)$$

где a_{A^-} , $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, $a_{\text{АН}}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активности соответствующих частиц.

В разбавленных растворах активность воды можно принять постоянной, и обычно $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ обозначают как активность протона a_{H^+} – активность ионов водорода, тогда можно записать

$$K_a^T = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{АН}}}. \quad (42)$$

Часто применяют так называемую наблюдаемую или «кажущуюся» константу диссоциации:

$$K_a^{\text{набл}} = \frac{C_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{C_{\text{АН}}}, \quad (43)$$

где a_{H^+} определяют из уравнения $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, причем pH как правило определяется потенциометрическим методом; C_{A^-} и $C_{\text{АН}}$ – концентрации анионной и нейтральной форм соответственно.

Для ориентировочных расчетов можно использовать концентрационную константу кислотности, которая изменяется при разбавлении:

$$K_a^C = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H^+}}{C_{AH}}, \quad (44)$$

где C_{A^-} , C_{H^+} , C_{AH} – концентрации соответствующих частиц.

Термодинамическая константа диссоциации связана с наблюдаемой и концентрационной следующим соотношением:

$$K_a^T = K_a^{\text{набл}} \frac{f_{A^-}}{f_{AH}} = K_a^C \frac{f_{A^-} \cdot f_{H^+}}{f_{AH}}, \quad (45)$$

где f_{A^-} и f_{AH} – коэффициенты активности анионной и нейтральной форм соответственно; f_{H^+} – коэффициент активности протона. Коэффициенты активности зависят от концентрации, температуры и среды.

При бесконечном разбавлении термодинамическая, наблюдаемая и концентрационная константы становятся равными $K_a^T = K_a^{\text{набл}} = K_a^C$. Так как измерения проводятся в реальных условиях, именно зависимость коэффициентов активности от многих факторов и определяет различия между K_a^T , $K_a^{\text{набл}}$ и K_a^C .

В классическом варианте спектрофотометрический метод определения констант кислотности основан на измерении спектров соединения при нескольких значениях pH в окрестности предполагаемого значения pK_a ($pK_a = -\log K_a$). В качестве первичных экспериментальных данных используют зависимости D (оптическая плотность) – pH, которые получают, как правило, снимая спектры исследуемого вещества при одной концентрации в ряде буферных растворов с различными значениями pH при постоянной ионной силе (рис. 32).

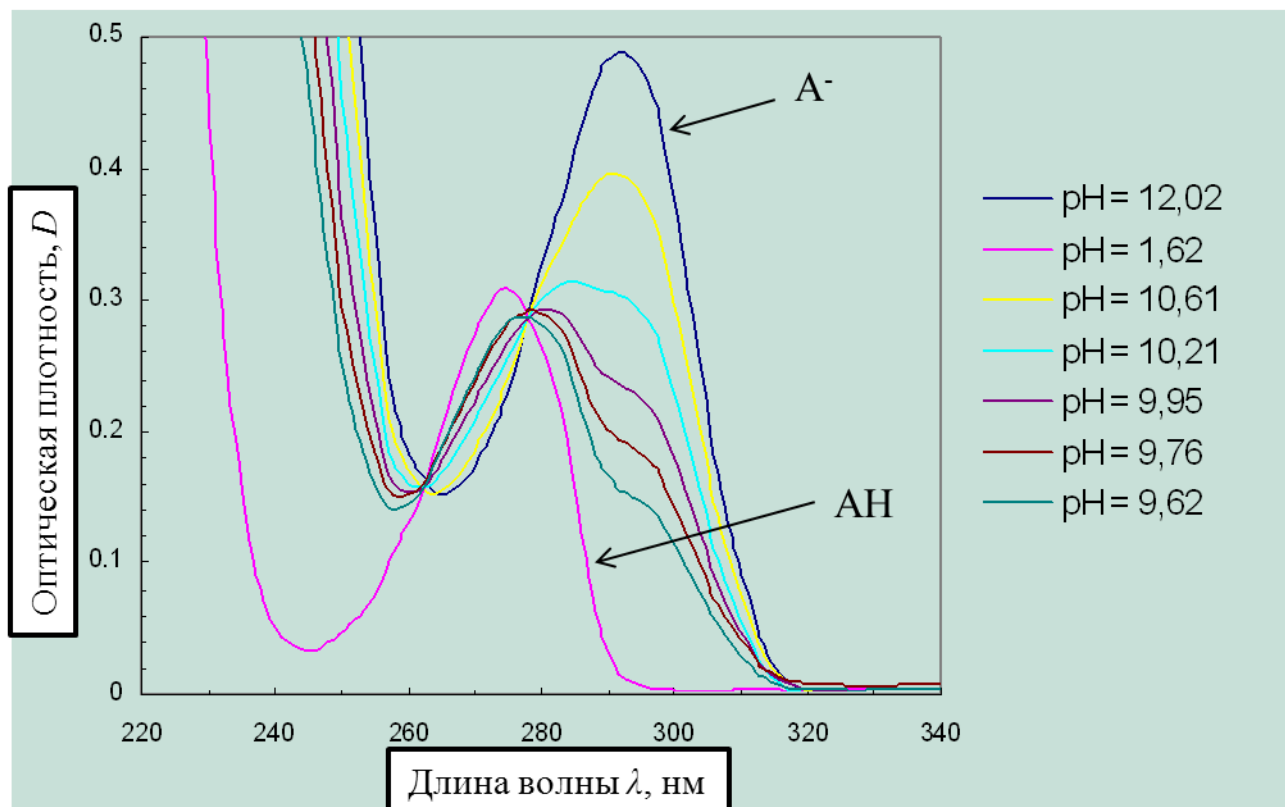


Рис. 32. Электронные спектры поглощения 4-трет-бутил-фенола при различных значениях рН

На основании законов Бугера–Ламберта–Бера и Фирордта, а также материального баланса находится отношение равновесных концентраций протонированной АН и непротонированной А⁻ форм (индикаторное соотношение $\frac{[АН]}{[А^-]}$) изучаемого вещества. Смешанную величину $pK_a^{\text{набл}}$ для нейтральной кислоты типа АН находим по уравнению

$$pK_a^{\text{набл}} = pH + \lg \frac{[АН]}{[А^-]} = pH + \lg \frac{D_{A^-} - D}{D - D_{АН}}, \quad (46)$$

где D – оптическая плотность анализируемого раствора при данном значении рН;

D_{A^-} и $D_{АН}$ – оптическая плотность раствора, содержащего только форму А⁻ или АН.

При расчете значения термодинамической константы pK_a^T по значению наблюдаемой константы $pK_a^{\text{набл}}$ учитывают поправку на активность. Согласно предельному закону Дебая-Хюккеля, в разбавленных водных растворах при ионной силе ($I \leq 0.01$) коэффициент активности иона f_i определяется уравнением

$$\lg f_i = -A \cdot z_i^2 \sqrt{I}, \quad (47)$$

где A – постоянная, для воды равна 0,505 при 25 °С;
 z_i – заряд иона;
 I – ионная сила раствора.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot z_i^2, \quad (48)$$

где C_i – молярная концентрация иона.

С учетом поправки на активность, уравнение для расчета термодинамической величины pK_a^T одноосновной кислоты имеет вид

$$pK_a^T = pK_a^{\text{набл}} + \lg f_i = pK_a^{\text{набл}} + B\sqrt{I}. \quad (49)$$

В связи с этим точность определения pK_a^T в классическом варианте зависит не только от выбранного подхода обработки спектрофотометрических данных, но и от погрешности измерений рН. Кроме того, классическая спектрофотометрическая методика требует приготовления большого числа буферных растворов и относительно большого расхода анализируемого вещества.

Некоторые исследователи предпочитают отказаться от использования буферных растворов и проводить определение pK_a^T в серии растворов исследуемого вещества различных концентраций с добавлением сильной кислоты (основания). В ходе эксперимента концентрация сильной кислоты (основания) является постоянной величиной и, как правило, на порядок меньше концентрации исследуемого вещества (во многих случаях не превышает значений 10^{-3} моль/л). В таких растворах с очень низкой ионной силой ($I \rightarrow 0$) обычно пренебрегают межмолекулярными взаимодействиями и ассоциацией, считая такие растворы близкими к идеальным, что приводит к совпадению значений концентрационных констант pK_a^C с термодинамической pK_a^T . Таким образом, по сравнению с классическим спектрофотометрическим рН-титрованием данная методика обладает рядом преимуществ: не требует измерений значений рН среды; не требует использования буферных растворов с постоянной ионной силой; не требует внесения поправок на ионную силу по уравнениям Дебая–Хюккеля, Стокса–Робинсона и др.; позволяет проводить простые, низкочастотные по времени эксперименты.

10. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

10.1. Общие указания к выполнению лабораторных работ

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ, необходимо ознакомиться со следующими рекомендациями:

1. Внимательно прочитать все, что касается лабораторной работы, и разобраться в сути химических превращений и процедур измерений.

2. Строго следовать методике приготовления растворов и условиям проведения анализа. Особенно тщательно готовить стандартные растворы определяемого компонента. Объем стандартных растворов следует отбирать с максимальной точностью градуированной пипеткой или бюреткой.

3. Кюветы для измерения оптической плотности тщательно промыть дистиллированной водой и далее ополоснуть исследуемым раствором. Стенки кюветы тщательно высушить снаружи фильтровальной бумагой. Не следует прикасаться руками к рабочим стенкам кюветы.

4. Кювету заполнить до такого уровня, чтобы поток излучения проходил через слой раствора (многие кюветы снабжены меткой минимального уровня заполнения). Установить их в кюветное отделение в строго определенном положении, чтобы избежать ошибок, связанных с отражением и рассеиванием излучений.

5. Прежде чем проводить измерения на приборах, необходимо внимательно прочитать инструкцию к прибору.

6. По окончании работы необходимо выключить прибор, вымыть кюветы дистиллированной водой, протереть их фильтровальной бумагой и сдать инженеру. Рабочее место привести в порядок.

10.2. Инструкция по работе на фотоэлектроколориметре КФК-2

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315–980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности растворов анализируемых веществ. Весь спектральный диапазон (315–980 нм) разбит на 11 спектральных интервалов, выделяемых с помощью светофильтров.

Принцип действия колориметра основан на поочередном измерении светового потока I_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и потока I , прошедшего через исследуемый раствор (рис. 33).

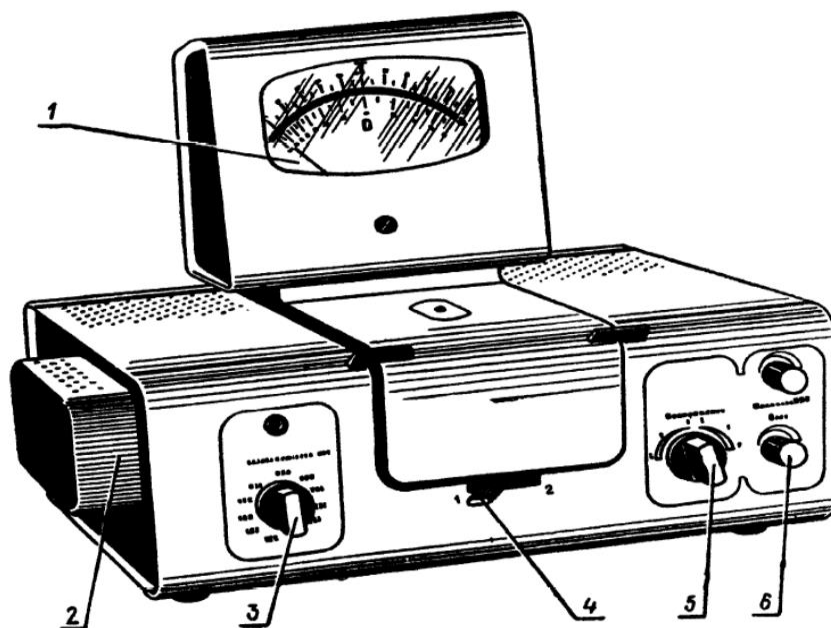


Рис. 33. Общий вид фотоколориметра КФК-2

1. Прибор следует включить в сеть за 15 мин до начала измерений для прогрева источников излучения (2). Во время прогрева прибора кюветное отделение прибора должно быть открытым.

2. Кюветы с анализируемым раствором и с раствором сравнения помещают в кюветное отделение. Кювету с раствором сравнения ставят в положение I, с анализируемым раствором – в положении II поворотом ручки 4 на панели фотоколориметра. Крышка кюветного отделения должна быть закрыта.

3. Поворотом ручки (положение I) вводят в световой поток кювету с чистым растворителем. С помощью ручки 6 на панели фотоколориметра «грубо» и «точно» устанавливают стрелку прибора на ноль по шкале абсорбции (D) (1). Если стрелка не устанавливается на ноль, то следует подобрать другое положение ручки 5 «чувствительность». Ручка «чувствительность» может находиться в одном из трех положений: «1, 2, 3».

4. При измерениях со светофильтрами (3), помеченными на лицевой панели КФК-2 черным цветом, ручку «чувствительность» следует установить в положения «1, 2, 3», помеченные черным цветом. Аналогично поступают при измерениях со светофильтрами, помеченными красным цветом.

5. Поворотом ручки 4 (положение II) вводят в световой поток кювету с анализируемым раствором.

6. Снимают отсчет по шкале абсорбции (D) (нижняя шкала) с точностью до сотых, результат измерения заносят в таблицу.

10.3. Инструкция по работе на спектрофотометре СФ-56

Спектрофотометр СФ-56 – это однолучевой спектрофотометр, предназначенный для измерения коэффициентов пропускания растворов в спектральном диапазоне 190–1100 нм. Прибор оборудован автоматизированным кюветным отделением на 6 образцов, что ускоряет проведение исследований и облегчает повторный анализ (рис. 34).




Рис. 34. Спектрофотометр СФ-56

1. Произвести включение спектрофотометра, установив клавишу блока питания в положение «включено», при этом загорается зеленый светодиод. Внимание! Повторное включение спектрофотометра должно производиться не ранее, чем через минуту после выключения сетевой клавиши.

2. Включить компьютер. Дождаться загрузки операционной системы.

3. Запустить программу СФ-56 .

4. После загрузки программы выбрать команду «прибор/подключиться»

 Программа проверяет наличие связи с прибором, запускает процедуру инициализации и коррекции.

5. Убедиться, что процедуры инициализации и коррекции завершены без сообщений об ошибках. Убедиться, что лампа, необходимая для планируемых измерений, включена. Это можно проверить визуально (не рекомендуется смотреть на УФ-лампу без защитных очков) или по сообщению программы в окне «режим работы/тест». В этом же окне можно выбором значения «включена» включить нужную лампу.

6. Перед использованием следует прогреть спектрофотометр в течение 30 мин.

7. Режим «сканирование» позволяет производить регистрацию спектров в выбранном диапазоне длин волн (от 190 до 1100 нм) для произвольного количества образцов в ручном режиме и до пяти в автоматическом, выполнять обработку результатов и сохранение данных.

8. Установить параметры измерения (рис. 35).

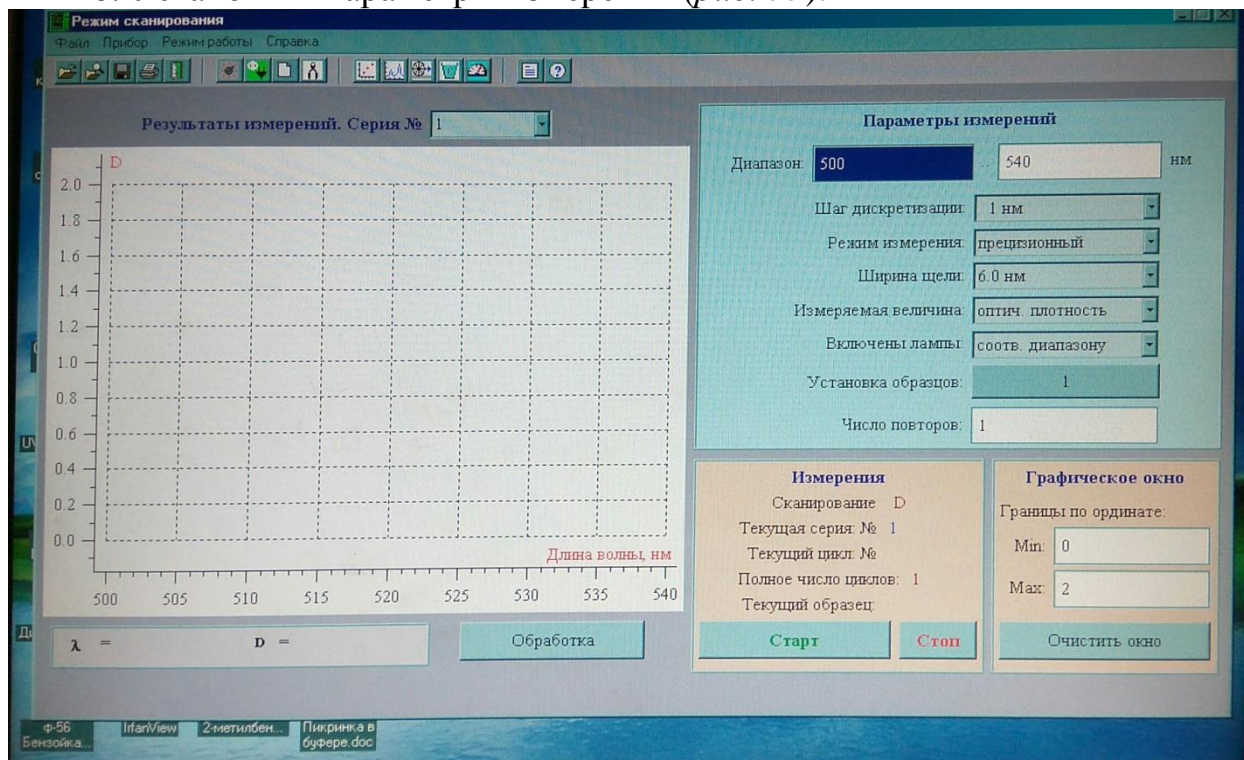


Рис. 35. Работа в режиме «сканирование»

8.1. Спектральный диапазон – минимальное и максимальное значение интервала сканирования. Эти параметры необходимо задавать в нанометрах.

8.2. Шаг дискретизации – выпадающий список, в котором можно выбрать одно из предложенных значений шага сканирования по спектру. Для выполнения лабораторных работ рекомендуется выбрать шаг дискретизации 1 нм.

8.3. Режим измерения – выпадающий список, в котором можно выбрать прецизионный либо обзорный режим. В прецизионном режиме устанавливается время измерения 0,03 с на точку, в обзорном – 0,12 с на точку. Для выполнения лабораторных работ рекомендуется выбрать прецизионный режим измерения.

8.4. Ширина щели – выпадающий список, в котором можно выбрать ширину щели монохроматора. Для выполнения лабораторных работ рекомендуется выбрать 6 нм.

8.5. Измеряемая величина – выпадающий список, в котором можно выбрать одно из трех значений: «пропускание», «оптическая плотность» или

«интенсивность». Для выполнения лабораторных работ рекомендуется выбрать в качестве измеряемой величины «оптическую плотность».

8.6. Включены лампы – выпадающий список, в котором можно выбрать одно из двух значений: «обе постоянно» и «соотв. диапазону». Если измерения ведутся в области длин волн, соответствующей работе только одной из ламп, можно выбрать режим «соотв. диапазону» для экономии ресурса неиспользуемой лампы. В противном случае рекомендуется выбрать режим «обе постоянно». Для выполнения лабораторных работ рекомендуется выбрать режим «соотв. диапазону»

8.7. Установка образцов – кнопка, вызывающая окно выбора способа установки образцов. В каретке имеется одна позиция для эталона и пять позиций для одновременной установки до пяти образцов. В окне выбора способа установки образцов следует установить флажки напротив пунктов, соответствующих позициям в каретке. Для выполнения лабораторных работ рекомендуется установить позицию 1.

8.8. Число повторов – пункт ввода числа повторных измерений спектра для усреднения. Для выполнения лабораторных работ рекомендуется выбрать число повторов 1.

9. Для старта измерения нажать кнопку «Старт». Результаты измерения в виде спектров поглощения отображаются в графическом окне.

10. Для получения экспериментальных данных $D = f(\lambda)$ необходимо нажать кнопку «Обработка», которая находится под графическим окном.

10.4. Лабораторная работа 1. Определение содержания кобальта и никеля при их совместном присутствии фотоколориметрическим методом

Цель работы

Определение в растворе концентраций кобальта и никеля.

Теоретическое обоснование работы

В основе фотоколориметрического метода анализа лежит светопоглощение ионов кобальта и никеля при их совместном присутствии без химического разделения компонентов смеси. Анализ смеси двухкомпонентной системы основан на законе аддитивности оптических плотностей и законе Бугера–Ламберга–Бера:

$$D_{\text{смеси}}^{\lambda} = D_{\text{Ni}^{2+}}^{\lambda} + D_{\text{Co}^{2+}}^{\lambda} = \varepsilon_{\text{Ni}^{2+}}^{\lambda} \cdot C_{\text{Ni}^{2+}} \cdot l + \varepsilon_{\text{Co}^{2+}}^{\lambda} \cdot C_{\text{Co}^{2+}} \cdot l. \quad (50)$$

Для определения концентраций веществ, входящих в смесь, необходимо решить систему для двух линейных уравнений с двумя неизвестными $C_{\text{Ni}^{2+}}$ и $C_{\text{Co}^{2+}}$:

$$\begin{aligned} D_{\text{смеси}}^{\lambda_1} &= \varepsilon_{\text{Ni}^{2+}}^{\lambda_1} \cdot C_{\text{Ni}^{2+}} \cdot l + \varepsilon_{\text{Co}^{2+}}^{\lambda_1} \cdot C_{\text{Co}^{2+}} \cdot l, \\ D_{\text{смеси}}^{\lambda_2} &= \varepsilon_{\text{Ni}^{2+}}^{\lambda_2} \cdot C_{\text{Ni}^{2+}} \cdot l + \varepsilon_{\text{Co}^{2+}}^{\lambda_2} \cdot C_{\text{Co}^{2+}} \cdot l. \end{aligned} \quad (51)$$

Значения молярных коэффициентов поглощения стандартных растворов никеля и кобальта определяют экспериментально.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Фотоэлектроколориметр КФК-2. Описание устройства, принципа действия и порядок работы на приборе даны в п. 10.2.
2. Кюветы с длиной оптического пути 1 см.
3. Стандартные растворы солей кобальта и никеля. Численные значения концентраций этих растворов указаны на этикетках.
4. «Задача» – смесь растворов солей кобальта и никеля, концентрации которых нужно определить.

Порядок выполнения работы

1. Для выбора рабочих светофильтров измеряют оптическую плотность стандартных растворов солей кобальта и никеля со всеми светофильтрами. Максимальные значения оптической плотности для каждого из этих растворов будут соответствовать необходимому светофильтру.

2. Для каждого из выбранных светофильтров измеряют оптическую плотность стандартных растворов солей кобальта и никеля и, пользуясь законом Бугера–Ламберга–Бера, рассчитывают коэффициенты молярного поглощения (ε) по формуле

$$\varepsilon = \frac{D_{\text{ст}}}{C_{\text{ст}} \cdot l}. \quad (52)$$

3. Расчеты следует представить в виде *табл. 6*.

Т а б л и ц а 6. Определение оптической плотности стандартных растворов и расчет коэффициентов молярного поглощения

Стандартный раствор	Концентрация раствора, моль/л	Светофильтр, нм	Оптическая плотность $D_{\text{ст}}$	Молярный коэффициент поглощения, ε , л/моль·см
Co^{2+}		λ_1		
		λ_2		
Ni^{2+}		λ_1		
		λ_2		

4. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора солей кобальта и никеля «задачи» при каждом из выбранных светофильтров. Решая систему уравнений (51), определить искомые концентрации ионов кобальта и никеля в анализируемом растворе.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

1. Название работы.
2. Формулировку цели работы.
3. Методику эксперимента (кратко).
4. Результаты эксперимента и расчеты (заполненная таблица). Расчеты привести подробно, указать единицы измерения.
5. Расчеты концентраций кобальта и никеля в анализируемом растворе.
6. Вывод.

10.5. Лабораторная работа 2. Спектрофотометрическое исследование светопоглощения и определение концентрации эозина

Цель работы

Знакомство с методами спектрофотометрического анализа. Спектрофотометрическое определение концентрации исследуемого вещества в растворе методом калибровочного графика.

Теоретическое обоснование работы

Эозин (III) (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин, Acid Red 87); красно-желтые кристаллы (рис. 36).

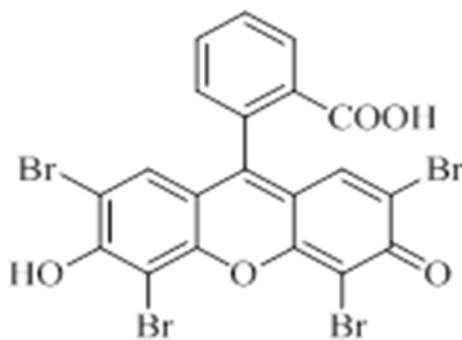


Рис. 36. Структурная формула эозина

Эозин относится к группе ксантеновых красителей. Его получают действием брома на флуоресцеин в присутствии NaClO_3 . Na-соль эозина – кислотный краситель (окрашивает натуральный шелк в ярко-розовый цвет с желтой флуоресценцией). Эозин применяют для приготовления красных чернил и карандашей, губной помады, румян, для окрашивания бумаги, моторных топлив, как компонент полиграфических красок, для подкрашивания биологических препаратов. Динатриевая соль эозина – кислотно-

основной люминесцентный индикатор (хорошо растворим в воде, хуже – в этаноле; при рН 1–3 появляется зеленая люминесценция); адсорбционный индикатор для аргентометрического определения Br^- , I^- и SCN^- (цвет люминесценции меняется от красного к фиолетовому).

Спектрофотометрическое определение концентрации эозина проводят методом калибровочного графика, для построения которого готовят серию стандартных растворов исследуемого вещества (см. 7.2).

Приборы, посуда и реактивы:

1. Спектрофотометр СФ-56. Описание устройства, принципа действия и порядок работы на приборе даны в п. 10.3.
2. Кюветы с длиной оптического пути 1 см.
3. Стандартный раствор эозина. Численное значение концентрации раствора указано на этикетке.
4. Мерные колбы на 100 мл (5 шт.) с крышкой для приготовления водных растворов эозина с различной концентрацией.
5. Пипетки Мора и градуированные пипетки.
6. Резиновая груша.
7. «Задача» – водный раствор эозина, концентрацию которого нужно определить.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление стандартных растворов эозина с различной концентрацией проводить согласно *табл. 7*.

Т а б л и ц а 7. Приготовление стандартных растворов

Раствор эозина	$V_{\text{ст}}$, мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл
Раствор № 1	25	До 100
Раствор № 2	20	До 100
Раствор № 3	15	До 100
Раствор № 4	10	До 100
Раствор № 5	5	До 100

2. Провести съемку спектров поглощения 5 приготовленных растворов эозина с различной концентрацией, поочередно заполняя ими рабочую кювету, предварительно ополаскивая каждым из исследуемых растворов. В кювете сравнения – дистиллированная вода.

3. Определить оптическую плотность каждого из анализируемых растворов (D) при длине волны, соответствующей максимальному поглощению эозина.

4. На основании экспериментальных данных построить график зависимости величины оптической плотности от концентрации эозина для всех анализируемых растворов $D = f(C)$, который является калибровочным

графиком для исследования растворов данного красителя (см. *рис. 26*). Экспериментальные данные занести в *табл. 8*.

Т а б л и ц а 8. Определение концентрации эозина и экспериментальные данные для построения калибровочного графика

Раствор эозина	Оптическая плотность D	Концентрация C , моль/л
Стандартный раствор	-	$C_{ст}$
Раствор № 1	D_1	C_1
Раствор № 2	D_2	C_2
Раствор № 3	D_3	C_3
Раствор № 4	D_4	C_4
Раствор № 5	D_5	C_5
Раствор «задача»	D_x	C_x

5. Анализируемый раствор эозина с неизвестной концентрацией («задачу») получить у инженера лаборатории. Измерить оптическую плотность этого раствора на выбранной длине волны. Используя калибровочный график, определить концентрацию эозина в этом растворе. Полученные данные внести в таблицу.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

1. Название работы.
2. Формулировку цели работы.
3. Методику эксперимента (кратко).
4. Результаты эксперимента и расчеты (заполненная таблица). Расчеты привести подробно, указать единицы измерения.

5. В заключение должен быть сделан вывод о выполнимости закона Бугера–Ламберга–Бера для данного окрашенного соединения в исследуемом интервале концентраций.

10.6. Лабораторная работа 3. Количественное определение молибдена, являющегося катализатором в окислительно-восстановительной реакции

Цель работы

Количественное определение молибдена, являющегося катализатором в реакции окисления иодид-ионов перекисью водорода.

Теоретическое обоснование работы

Протекающая медленно реакция окисления иодид-иона перекисью водорода до свободного йода в кислой среде, которая катализируется молибдат-ионом:



Скорость реакции пропорциональна концентрации перекиси водорода, а также концентрации иодид- и молибдат-ионов. Поэтому в начальный период времени зависимость концентрации йода, а значит и оптической плотности раствора от времени будет прямолинейной, а тангенс угла наклона прямой для зависимости $\text{tg}\alpha \cdot D$ – пропорционален скорости реакции, а следовательно и концентрации молибдат-ионов в растворе.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Фотоэлектроколориметр КФК-2. Описание устройства, принципа действия и порядок работы на приборе даны в п. 10.2.
2. Кюветы с длиной оптического пути 2 см (2 шт.).
3. Мерные колбы на 50 мл.
4. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ – стандартный раствор ($1,94 \cdot 10^{-7}$ г/мл).
5. H_2O_2 – 2%-й раствор.
6. KI – 0,005 М раствор.
7. HCl – 1 М раствор.
8. Крахмал – 0,2%-й раствор.
9. Комплексон III – 0,05 М раствор.
10. «Задача» – водный раствор молибдата аммония, концентрацию которого нужно определить.

Порядок выполнения работы

В мерную колбу вместимостью 50 мл вводят последовательно в указанном порядке:

- 1) 1 мл стандартного раствора молибдата аммония;
- 2) 5 мл 0,05М раствора KI ;
- 3) 5 мл 0,05М раствора комплексона III;
- 4) 5 мл 1М раствора HCl

и разбавляют дистиллированной водой до объема 35–40 мл.

Закрыв колбу пробкой, раствор тщательно перемешивают, не переворачивая колбу. Далее добавляют 1 мл (10 капель) 0,2%-го раствора крахмала и 5 мл 2%-го раствора перекиси водорода. **ОДНОВРЕМЕННО** с добавлением перекиси водорода включают **СЕКУНДОМЕР!!!**

Затем объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (раствор № 1) и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее при этом на пробку и обратно несколько раз.

Оптическую плотность раствора № 1 измеряют через 2 мин после введения перекиси водорода. Дальнейшие замеры оптической плотности

(всего 8–10 замеров) производят через каждую минуту. Результаты измерений заносят в *табл. 9*. С момента начала реакции наблюдается быстрое увеличение оптической плотности.

Номер раствора в *табл. 9* соответствует количеству миллилитров внесенного в колбу стандартного раствора молибдата аммония.

Т а б л и ц а 9. Значения оптической плотности растворов

Время замера, мин	Номер раствора					«Задача»
	1	2	3	4	5	
2	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_x
3	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_x
...
11	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_x

После 8–10 измерений раствор из колбы выливают, а колбу ополаскивают дистиллированной водой и готовят в ней раствор № 2, затем раствор № 3, 4 и 5. Раствор № 2 готовят с добавлением 2 мл стандартного раствора молибдата аммония, раствор № 3 – с 3 мл стандартного раствора, № 4 – 4 мл, № 5 – 5 мл. Остальные компоненты вводятся в том же порядке и в тех же количествах, что и для раствора № 1. Результаты измерений заносят в *табл. 9*.

Для каждого из растворов измеряют оптические плотности и строят графическую зависимость величины оптической плотности раствора от времени (см. *рис. 30*). Для полученных кривых определяют тангенс угла наклона и строят график зависимости скорости протекания реакции tga от добавленного объема стандартного раствора молибдата аммония (объем прямопропорционален концентрации) (см. *рис. 31*).

Аналогично измеряют оптическую плотность анализируемого раствора – «задачи». Для этого в мерной колбе на 50 мл получают раствор молибдата аммония неизвестной концентрации, добавляют к нему в указанной выше последовательности те же реагенты, что и в случае стандартных растворов молибдата аммония. Результаты измерений заносят в *табл. 9*.

Затем строят кривую зависимости оптической плотности от времени и определяют тангенс угла наклона полученной кривой, по которому находят объем раствора V , соответствующий задаче.

Зная концентрацию молибдена в стандартном растворе молибдата аммония C_k и объем анализируемого раствора, рассчитывают в нем количество молибдена:

$$m(\text{Mo}) = C_k \cdot V, \text{ г.}$$

Форма отчета

Отчет должен содержать:

1. Название работы.
2. Формулировку цели работы.
3. Методику эксперимента (кратко).
4. Результаты эксперимента и расчеты (заполненная таблица). Расчеты привести подробно, указать единицы измерения.
5. Вывод.

Контрольные задания

Контрольные задания выдаются студенту в целях закрепления теоретического материала, а также выработки практических навыков при выполнении расчетных задач.

При выполнении контрольных работ следует приводить весь ход решения задач. Вычисления необходимо приводить полностью. Решение задач должно включать уравнения реакций, расчетные формулы, числовые значения постоянных величин. При этом надо давать краткое объяснение при выполнении вспомогательных расчетов. Номера и условия задач следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании.

Конкретный индивидуальный набор задач в методических указаниях студенты определяют согласно *табл. 10*. Для определения номеров задач, которые необходимо выполнить конкретному студенту в контрольной работе, необходимо:

1) в первой колонке с буквами алфавита найти буквы, с которых начинаются его фамилия, имя и отчество;

2) во второй колонке найти номер своей задачи против начальной буквы фамилии;

3) в третьей колонке отыскать свой номер второй задачи против начальной буквы имени;

4) в четвертой колонке необходимо против начальной буквы своего отчества найти номер последней задачи контрольной работы. Если у студента отчества в паспорте нет, то он использует еще раз букву своего имени.

Так, студент Петров Николай Андреевич выполняет в своей контрольной работе задачу 10 (найдена по первой букве его фамилии «П»), задачу 25 (найдена по первой букве его фамилии «П»), задачу 39 (отобрана по первой букве его имени «Н»), 46 (взята по первой букве его отчества «А»).

Т а б л и ц а 10. Контрольная работа 1

Алфавит	Номера задач, определяемые		
	по фамилии	по имени	по отчеству
А	1, 16	31	46
Б	2, 17	32	47
В	3, 18	33	48
Г	4, 19	34	49
Д, Е	5, 20	35	50
Ж, З	6, 21	36	51
И, К	7, 22	37	52
Л, М	8, 23	38	53
Н, О	9, 24	39	54
П	10, 25	40	55

Алфавит	Номера задач, определяемые		
	по фамилии	по имени	по отчеству
Р, С	11, 26	41	56
Т	12, 27	42	57
У, Ф, Х	13, 28	43	58
Ц, Ч, Ш, Щ, Э	14, 29	44	59
Ю, Я	15, 30	45	60

Задача 1

Рассчитайте молярный коэффициент поглощения (ϵ) для следующего соединения, если известен его удельный коэффициент поглощения ($E_{1\text{см}}^{\%}$).

№ п/п	Соединение	M , г/моль	$E_{1\text{см}}^{\%}$
1	Стрептоцид	172,20	915,0
2	Аскорбиновая кислота	176,12	542,5
3	Никотиновая кислота	123,10	309,7
4	Кобамид	1579,6	55,00
5	Никотинамид	122,12	438,0
6	Пиридоксин	169,18	312,9
7	Рибофлавин	376,36	879,6
8	Фолиевая кислота	441,40	204,6
9	Левометицин	323,10	9693
10	Цианокобаламин	1355,4	207,0
11	Эргокальциферол	397,00	480,0
12	Никотиновая кислота	123,10	246,9
13	Рибофлавин	376,36	316,0
14	Фолиевая кислота	441,40	209,8
15	Цианокобаламин	1355,4	115,0

Задача 2

16. При прохождении света через слой раствора толщиной 1 см интенсивность его ослабляется на 10 %. Чему равна интенсивность света при прохождении через слой этого же раствора толщиной 10 см?

17. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления начального потока света в 10 раз, если молярный коэффициент поглощения равен $4750 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а концентрация $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$?

18. Вычислите молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл, при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,14.

19. Вычислите оптическую плотность раствора, содержащего 0,015 г MnO_4^- в 100 мл, при толщине слоя кюветы 1 см, если молярный коэффициент поглощения равен $2420 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

20. Определите толщину слоя окрашенного $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ раствора Al^{3+} с оксихинолином с оптической плотностью, равной 0,836, если молярный коэффициент поглощения равен $6700 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

21. Вычислите оптическую плотность раствора хинолина с концентрацией 3 мг/л, при толщине слоя кюветы 2 см, если молярный коэффициент поглощения равен $4500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

22. Определите концентрацию раствора азобензола, если оптическая плотность этого раствора равна 0,356 при толщине слоя кюветы 5 см, а молярный коэффициент поглощения равен $1100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

23. Оптическая плотность раствора, содержащего 0,420 мг меди в 200 мл при толщине слоя кюветы 1 см равна 0,15. Вычислите молярный коэффициент поглощения меди.

24. Вычислите оптическую плотность $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ раствора фенола при толщине поглощающего слоя 1 см, если молярный коэффициент поглощения равен $1450 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

25. Рассчитайте минимально определяемое количество (в мкг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при толщине поглощающего слоя 5 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 мл. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен $4000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Минимальная оптическая плотность, измеряемая фотокolorиметром, составляет 0,01.

26. В наборе фотокolorиметрических измерений имеются кюветы с рабочей длиной, равной: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; и 5,0 см. Какую кювету следует

использовать для измерения оптической плотности $D = (0,75-0,77)$ для раствора, содержащего $7,84 \cdot 10^{-3}$ г/л ионов Pb^{2+} , если молярный коэффициент поглощения составляет $4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹?

27. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоилдиоксимом при длине волны 406 нм равен 12 000 л·моль⁻¹·см⁻¹. Определите минимальную концентрацию никеля (в мг/мл), которая может быть определена фотометрически в кювете с толщиной слоя 5 см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна 0,020.

28. Оптическая плотность 0,001 М раствора дихромата калия в кювете с толщиной слоя 1,0 см при 410 нм равна 1,15. Определите концентрацию раствора дихромата калия.

29. В наборе фотоколориметрических измерений имеются кюветы с рабочей длиной, равной: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; и 5,0 см. Какую кювету следует использовать для измерения оптической плотности $D = (0,75-0,77)$ для раствора, содержащего $9,9 \cdot 10^{-4}$ г/л ионов Ni^{2+} , если молярный коэффициент поглощения составляет $1,5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹?

30. Оптическая плотность 0.05 моль/л раствора сульфата меди в кювете с толщиной слой 1,0 см при 410 нм равна 0,15. Определите концентрацию раствора сульфата меди.

Задача 3

31. Постройте график зависимости оптической плотности фурацилина от концентрации при длине волны 375 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
D	0,326	0,392	0,458	0,522	0,589	0,655

Рассчитайте концентрацию фурацилина (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0.490.

32. Постройте график зависимости оптической плотности стрептоцида от концентрации при длине волны 260 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
D	0,092	0,183	0,274	0,366	0,457	0,549

Рассчитайте концентрацию стрептоцида (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,350.

33. Постройте график зависимости оптической плотности аскорбиновой кислоты от концентрации при длине волны 243 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
<i>D</i>	0,271	0,325	0,379	0,434	0,488	0,542

Рассчитайте концентрацию аскорбиновой кислоты (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,420.

34. Постройте график зависимости оптической плотности никотинамида от концентрации при длине волны 261 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
<i>D</i>	0,219	0,438	0,657	0,876	1,095	1,314

Рассчитайте концентрацию никотинамида (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,930.

35. Постройте график зависимости оптической плотности рибофлавина от концентрации при длине волны 261 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
<i>D</i>	0,440	0,527	0,615	0,703	0,791	0,879

Рассчитайте концентрацию рибофлавина (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,750.

36. Постройте график зависимости оптической плотности фолиевой кислоты от концентрации при длине волны 365 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
<i>D</i>	0,010	0,205	0,307	0,409	0,515	0,614

Рассчитайте концентрацию фолиевой кислоты (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,370.

37. Постройте график зависимости оптической плотности эргокальциферола от концентрации при длине волны 265 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
D	0,240	0,288	0,336	0,384	0,432	0,480

Рассчитайте концентрацию эргокальциферола (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,290.

38. Постройте график зависимости оптической плотности цианокобаламина от концентрации при длине волны 361 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
D	0,207	0,414	0,621	0,828	1,035	1,242

Рассчитайте концентрацию цианокобаламина (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,500.

39. Постройте график зависимости оптической плотности тиамин хлорида от концентрации при длине волны 274 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
D	0,530	0,637	0,743	0,849	0,955	1,061

Рассчитайте концентрацию тиамин хлорида (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,890.

40. Постройте график зависимости оптической плотности ретинола ацетата от концентрации при длине волны 326 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
D	0,155	0,310	0,465	0,620	0,775	0,930

Рассчитайте концентрацию тиамин хлорида (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,450.

41. Постройте график зависимости оптической плотности фурацилина от концентрации при длине волны 375 нм, используя данные таблицы:

C , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
D	0,652	0,784	0,916	1,044	1,178	1,310

Рассчитайте концентрацию фурацилина (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,980.

42. Постройте график зависимости оптической плотности аскорбиновой кислоты от концентрации при длине волны 243 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
<i>D</i>	0,542	0,650	0,758	0,868	0,976	1,084

Рассчитайте концентрацию аскорбиновой кислоты (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,840.

43. Постройте график зависимости оптической плотности никотинамида от концентрации при длине волны 261 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
<i>D</i>	0,109	0,219	0,328	0,438	0,547	0,657

Рассчитайте концентрацию никотинамида (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,465.

44. Постройте график зависимости оптической плотности фолиевой кислоты от концентрации при длине волны 365 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
<i>D</i>	0,020	0,410	0,614	0,818	1,030	1,228

Рассчитайте концентрацию фолиевой кислоты (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,740.

45. Постройте график зависимости оптической плотности эргокальциферола от концентрации при длине волны 265 нм, используя данные таблицы:

<i>C</i> , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
<i>D</i>	0,480	0,576	0,672	0,768	0,864	0,960

Рассчитайте концентрацию эргокальциферола (моль/л), используя калибровочный график, если оптическая плотность образца с неизвестной концентрацией составила 0,580.

Задача 4

46. 1) Какая величина не характеризует волновые свойства электромагнитного излучения?

- а) волновое число $\bar{\nu}$;
- б) интенсивность падающего света I_0 ;
- в) длина волны λ ;
- г) частота ν .

2) В каком диапазоне длин волн располагается большинство полос поглощения органических соединений, обусловленных переходами между энергетическими уровнями валентных электронов в молекулах?

- а) 400–750 нм;
- б) 10–400 нм;
- в) 80–750 нм;
- г) 10–750 нм.

3) Что называют оптической плотностью вещества D ?

а)

$$\frac{I}{I_0} 100\%;$$

б)

$$\frac{I}{I_0};$$

в)

$$I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l};$$

г)

$$\lg \frac{I}{I_0}.$$

47. 1) Что устанавливает взаимосвязь между волновой и корпускулярной природой электромагнитного излучения?

- а) постоянная Планка;
- б) уравнение Планка;
- в) закон Бугера–Ламберга–Бера;
- г) уравнение Шредингера.

2) При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора D не является пропорциональной...

- а) концентрации вещества в растворе;
- б) молярному коэффициенту поглощения;
- в) частоте световой волны;
- г) толщине поглощающего слоя.

3) От чего зависит молярный коэффициент поглощения (экстинкция) ϵ ?

- а) от температуры;
- б) от концентрации вещества;
- в) от интенсивности падающего излучения;
- г) от толщины поглощающего слоя;
- д) от строения вещества.

48. 1) В какой области спектра прозрачен кварц, применяемый для изготовления призм и кювет?

- а) 190–200 нм;
- б) 200–900 нм;
- в) 400–900 нм;
- г) 200–400 нм.

2) От чего не зависит молярный коэффициент поглощения (экстинкция) ϵ ?

- а) от длины волны монохроматического света;
- б) от концентрации вещества;
- в) от природы вещества;
- г) от природы растворителя.

3) Для каких растворов соблюдается закон Бугера–Ламберга–Бера (линейная взаимосвязь оптической плотности и концентрации)?

- а) для растворов, в которых изменяется концентрация поглощающего вещества;
- б) для непрозрачных растворов;
- в) для растворов с концентрацией меньше $0,01$ моль/дм³;
- г) для растворов с концентрацией больше $0,01$ моль/дм³.

49. 1) Что называют спектром поглощения вещества?

- а) длину волны в максимуме поглощения λ_{\max} ;
- б) интенсивность поглощения в максимуме D_{\max} ;
- в) область интенсивного поглощения;
- г) графическую зависимость интенсивности поглощения D от длины волны λ .

2) Что такое гиперхромный эффект?

- а) переход электронов в молекуле с одной орбитали на другую;
- б) сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра;
- в) увеличение интенсивности поглощения;
- г) сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра.

3) Что такое гипохромный эффект?

- а) уменьшение интенсивности поглощения;
- б) сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра;
- в) переход электронов в молекуле с одной орбитали на другую;
- г) сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра.

50. 1) В какой области спектра поглощает вещество с энергией возбуждения электронов $\Delta E > 600$ кДж/моль?

- а) дальняя УФ;
- б) ИК;
- в) видимая;
- г) видимая и ближняя УФ.

2) Выберите формулировку принципа Паули:

- а) образование связи всегда сопровождается выигрышем энергии;
- б) молекулярные орбитали образуются как линейные комбинации атомных орбиталей;
- в) на каждой орбитали может размещаться не более двух электронов;
- г) уровень энергии связывающих орбиталей значительно ниже уровня энергии атомных орбиталей.

3) Что вызывает появление К-полос поглощения в сопряженных системах?

- а) электронные ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-переходы;
- б) электронные ($n \rightarrow \sigma^*$)-переходы;
- в) электронные ($n \rightarrow \pi^*$)-переходы;
- г) электронные ($\pi \rightarrow \pi^*$)-переходы.

51. 1) В какой области спектра поглощает вещество с энергией возбуждения электронов $\Delta E < 133$ кДж/моль?

- а) дальняя УФ;
- б) ИК;
- в) видимая;
- г) видимая и ближняя УФ.

2) Какое влияние на электронный спектр оказывает увеличение числа π -электронов в молекулах ароматических соединений?

- а) энергия возбуждения электронов снижается;
- б) происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения;
- в) энергия возбуждения электронов повышается;
- г) наблюдается гиперхромный эффект.

3) Какие функциональные группы атомов не являются хромофорами?

- а) $>C=O$;
- б) $-N=N-$;
- в) $-NH_2$;
- г) $-N=O$.

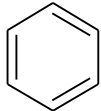
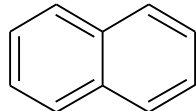
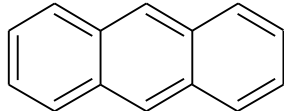
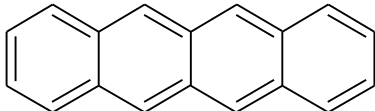
52. 1) Чему соответствует энергия фотона, избирательно поглощаемого молекулой вещества?

- а) $\Delta E = E^* - E_0$;
- б) $E = h\nu$;
- в) $\nu\lambda = c$;
- г) $E = E_B + E_K + E_3$.

2) В соответствии с теорией МО переход молекулы в возбужденное состояние означает переход ее валентных электронов на...

- а) связывающую орбиталь;
- б) несвязывающую орбиталь;
- в) свободную орбиталь;
- г) разрыхляющую орбиталь.

3) Какое из перечисленных веществ обладает цветом (поглощает в видимой области) ?

- а) 
- б) 
- в) 
- г) 

53. 1) Какая из перечисленных групп атомов не относится к электроно-донорным?

- а) -ОН;
- б) -ОСН₃;
- в) -СНО;
- г) -SH.

2) Какая из перечисленных групп атомов не относится к электроно-акцепторным?

- а) >C=NH;
- б) -NO₂;
- в) -N=O;
- г) -NHCH₃.

3) Спектры поглощения записывают с помощью...

- а) колориметров;
- б) спектрофотометров;
- в) спектроанализаторов;
- г) анализаторов.

54. 1) Электромагнитное излучение обладает...

- а) корпускулярными свойствами;
- б) переменными свойствами;
- в) волновыми свойствами;
- г) корпускулярными и волновыми свойствами.

2) Как связана длина электромагнитной волны с частотой?

а) $\lambda = \frac{c}{\nu}$;

б) $\lambda = 2 \cdot c \cdot \nu$;

в) $\lambda = \frac{c}{2 \cdot \nu}$;

г) $\lambda = c \cdot 2 \cdot \nu$.

3) Оптическая плотность вещества зависит от ...

- а) природы вещества;
- б) концентрации вещества;
- в) длины кюветы;
- г) всех перечисленных выше вариантов.

55. 1) С чем связано поглощение веществом электромагнитного излучения в УФ- и видимой областях спектра?

- а) с вращением молекулы вокруг других молекул;
- б) с изменением электронного состояния молекулы;
- в) с изменением температуры;
- г) с изменением концентрации.

2) К чему приводит нарушение копланарности молекулы, затрудняющее взаимодействие р-электронов?

- а) гипсохромный сдвиг;
- б) полихромный сдвиг;
- в) батохромный сдвиг;
- г) длинноволновой сдвиг.

3) Смещение спектральной полосы в длинноволновую область под влиянием заместителей или изменений среды – это ...

- а) гипсохромный сдвиг;
- б) полихромный сдвиг;
- в) батохромный сдвиг;
- г) длинноволновой сдвиг.

56. 1) Смещение спектральной полосы в коротковолновую область под влиянием заместителей или изменений среды – это ...

- а) гипсохромный сдвиг;
- б) полихромный сдвиг;
- в) батохромный сдвиг;
- г) длинноволновой сдвиг.

2) Какие металлы не используются в качестве комплексообразователей для красителей?

- а) Ni;
- б) Cr;
- в) Na;
- г) Co.

3) Что не относится к люминисцентным источникам света в оптической спектроскопии?

- а) газоразрядные лампы;
- б) лампы накаливания;
- в) лазеры;
- г) светоизлучающие диоды.

57. 1) Для измерений в какой области спектра применяют лампы накаливания?

- а) ультрафиолетовой;
- б) инфракрасной;
- в) видимой и ближней инфракрасной области;
- г) от вакуумного ультрафиолета до дальней ИК-области.

2) Что не используется в качестве монохроматоров в спектроскопии?

- а) светофильтры;
- б) дифракционные решетки;
- в) призмы;
- г) дейтериевые лампы.

3) Укажите материал, из которого должны быть изготовлены кюветы, используемые при спектрофотометрии в УФ-области:

- а) обычное стекло;
- б) кварцевое стекло;
- в) оргстекло;
- г) фарфор.

58. 1) Для измерений в какой области спектра предпочтительно использовать спектрофотометр, а не фотоколориметр?

- а) 190–1100 нм;
- б) 800–1100 нм;
- в) 315–800 нм;
- г) 190–315 нм.

2) Основной функцией светофильтров в фотоколориметрах является ...

- а) вращение плоскости поляризации;
- б) выделение определенного участка спектра;
- в) разделение смеси поглощающих веществ на отдельные компоненты;
- г) ослабление светового потока.

3) Оптимальным интервалом значений оптической плотности при фотоколориметрических определениях является:

- а) 0–0,2;
- б) 0,2–2,0;
- в) 0,5–1,0;
- г) 0,2–0,8.

59. 1) К методам количественного анализа в УФ/видимой спектрофотометрии и фотоколориметрии не относится:

- а) метод калибровочного графика;

- б) метод сравнения;
- в) интегральный метод;
- г) дифференциальный метод.

2) С какой целью при фотометрических определениях используют калибровочный график?

- а) для определения количественного содержания вещества;
- б) для определения области концентраций, где соблюдается закон Бугера–Ламберга–Бера;
- в) для проверки правильности работы прибора;
- г) для определения области концентраций, в которой не соблюдается закон Бугера–Ламберга–Бера.

3) Для чего используется производная спектрофотометрия?

- а) для повышения воспроизводимости результатов анализа;
- б) для серийных фотометрических анализов;
- в) для измерений в растворах, в которых не соблюдается основной закон светопоглощения;
- г) для увеличения разрешающей способности спектральных измерений.

60. 1) Как изменится оптическая плотность раствора $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, если его концентрацию увеличить в 2 раза?

- а) уменьшится в 2 раза;
- б) увеличится в 2 раза;
- в) не изменится;
- г) изменится незначительно.

2) Длина волны 1020 нм – это ...

- а) ультрафиолетовый свет;
- б) видимый свет;
- в) инфракрасное излучение;
- г) рентгеновское излучение;

3) К спектральным методам относят методы, основанные на ...

- а) измерении электрической проводимости;
- б) взаимодействии веществ с электромагнитным излучением;
- в) измерении разности потенциалов;
- г) распределение вещества между двумя жидкими фазами.

12. Библиографический список

1. Основы аналитической химии: в 2 кн. /под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 2: Методы химического анализа. – 503 с.
2. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – Кн. 2: Физико-химические методы анализа. – 384 с.
3. *Отто, М.* Современные методы аналитической химии / М. Отто. – 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 728 с.
5. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / под ред. В. П. Васильева. – М.: Высш. шк., 1976.
6. *Шмидт, В.* Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
7. *Бёккер, Ю.* Спектроскопия / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
8. *Браун, Д.* Спектроскопия органических соединений / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 92 с.
9. *Зоммерфельд, А.* Строение атома и спектры Т. 1. / А. Зоммерфельд; пер. с нем. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 591 с.
10. *Юинг, Г.* Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
11. *Берштейн, И. Я.* Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. – Л.: Химия. – 1986. – 200 с.
12. Идентификация органических соединений / под ред. Р. Шрайнера, Р. Фьюзона, Д. Кёртина, Т. Моррилла; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 704 с.

**Лысова Светлана Сергеевна
Скрипникова Татьяна Александровна
Зевацкий Юрий Эдуардович
Мызников Леонид Витальевич
Ворона Светлана Владимировна**

Электронные спектры и строение органических соединений

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа

Издательский редактор Н. А. Ерина

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=201871, по паролю.
– Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 19.02.2018 г. Рег. № 71/18.

ФГБОУВО «СПбГУПТД»
Юридический и почтовый адрес:
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.
<http://sutd.ru/>