

# ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

В двух книгах

*Под редакцией*  
академика Ю.А.Золотова

2

Методы химического  
анализа

---

*Издание второе, переработанное  
и дополненное*



Москва  
«Высшая школа» 2000

Рекомендовано Министерством образования  
Российской Федерации в качестве учебника для студентов  
химического направления и химических специальностей  
высших учебных заведений

Авторы: Н.В. Алов, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш, Е.Н. Дорохова,  
И.Ф. Долманова, Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, Е.К. Иванова, Н.Е. Кузь-  
менко, Е.И. Моросанова, И.В. Плетнев, Г.В. Прохорова, В.К. Рунов, В.И.  
Фадеева, Т.Н. Шеховцова

Рецензенты: кафедра аналитической химии Казанского государствен-  
ного университета (зав. кафедрой проф. Г.К. Будников) и проф.  
Р.К. Чернова (Саратовский государственный университет)

**Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы**  
О 75 химического анализа: Учеб. для вузов/Ю.А. Золотов,  
Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова.  
— 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк.; 2000. — 494  
с.: ил.

ISBN 5-06-003559-X

Во второй книге изложены теоретические вопросы и освещены вопросы  
практического применения методов анализа, основанных на взаимодейст-  
вии вещества с электромагнитным излучением и электрохимических свой-  
ствах растворов, а также ряда других методов — масс-спектрометрии,  
ядерно-физических, термических, биологических и биохимических, грави-  
метрии, титриметрии. Приводится описание принципиальных схем анали-  
тических приборов. Освещаются примеры получения и обработки аналити-  
ческого сигнала. Даются сведения о математизации и автоматизации хими-  
ческого анализа. В отдельной главе рассмотрены подходы к анализу наибо-  
лее важных объектов. Разбираются типовые задачи и их решения. В конце  
глав приведены вопросы.

Первое издание — 1996 г.

Для студентов университетов, химико-технологических, педагогичес-  
ких и медицинских вузов.

УДК 543  
ББК 24.4

ISBN 5-06-003559-X (кн. 2)

ISBN 5-06-003560-3

© ГУП «Издательство «Высшая школа», 2000

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства  
«Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом  
без согласия издательства запрещается.

## Предисловие

Основу аналитической химии составляют методы анализа, разнооб-  
разные по назначению, природе, метрологическим характеристикам, в  
различной степени связанные с необходимостью использования приборов  
и реактивов, не говоря уже о стоимости, доступности, простоте обра-  
щения с требуемым инструментарием. Совокупность аналитических методов  
в идеале следует рассматривать как систему, составные части которой  
соотносятся между собой, например, по признаку родства заложенных в  
их основу явлений и процессов, по дополняемости и взаимозаменяемости  
или иначе. В связи с этим существенное значение имеет классификация  
методов аналитической химии.

В этой книге рассмотрено большое число методов, точнее — их  
групп. Выбраны, с одной стороны, методы наиболее распространенные и  
важные, с другой — такие, изучение которых позволит углубить подго-  
товку читателя как химика и одновременно привить ему практические  
навыки анализа. Набор освещаемых здесь методов демонстрирует роль и  
место химических и физических, классических и новейших методов. Так,  
немало места уделено титриметрии, электрохимическим и спектроскопи-  
ческим методам; наряду с ними кратко описаны масс-спектрометрия или  
радиочастотные методы.

Однако помимо методов в книге освещены и другие аспекты совре-  
менной аналитической химии. Отдельные главы посвящены анализу важ-  
нейших объектов, автоматизации и математизации химического анализа.

При подготовке второго издания книга была переработана. Объеди-  
нены и дополнены главы, посвященные автоматизации и компьютериза-  
ции анализа. Введена глава о биологических методах анализа и параграф — о  
биохимических. Очень значительно обновлена глава 11. В ряде разделов  
текст сокращен, исправлены неточности, изменено расположение мате-  
риала.

Книга подготовлена сотрудниками кафедры аналитической химии  
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Гла-  
ва 9 написана Е. Н. Дороховой, В. И. Фадеевой и Т. Н. Шеховцовой, раз-  
дел 9.2.5 — В. И. Фадеевой и В. М. Ивановым, раздел 9.3 — И. Ф. Долмано-  
вой, раздел 9.4 — И. Ф. Долмановой и Т. Н. Шеховцовой. Автор главы 10 —  
Г. В. Прохорова. Обширная глава 11 подготовлена А. В. Гармашом,  
Н. Е. Кузьменко, В. К. Руновым, Ю. А. Барбалатом и Н. В. Аловым, раз-  
дел 11.7 — Е. К. Ивановой; главы 12 и 13 — Е. К. Ивановой, раздел 13.4 —

Спектрофотометрию используют и для определения органических соединений — в основном в функциональном анализе. Основная сложность при реализации методик — многие реакции в этом случае протекают достаточно медленно (при комнатной температуре иногда часы). Увеличение температуры приводит не только к ускорению «основной» реакции, но и побочных. Состав продуктов порою до конца не известен.

Реакции азосочетания используют для определения ароматических аминов, фенолов и соединений, которые при гидролизе или восстановлении образуют ароматические амины — изоцианаты, ароматические нитросоединения, некоторые альдегиды, кетоны. Вообще говоря, соли диазония являются фотометрическим реагентом на органические соединения, содержащие при атоме углерода подвижный атом водорода. Группа методов основана на образовании хинониминных соединений (индофенола, индамина и др.). Их используют для определения фенолов, аминов, аминокислот, гидразидов, сульфамидов и др. Вторая — на образовании полиметиновых соединений. Третья — на реакциях конденсации. Список можно продолжить. В спектрофотометрическом функциональном анализе использован поистине громадный опыт, накопленный химиками-органиками.

Из-за простоты аппаратного оформления спектрофотометрические детекторы используют в хроматографии и проточно-инжекционном методах анализа.

Накопленный экспериментальный материал стал основой создания методик в оптико-акустической спектроскопии конденсированных сред и термолинзовой спектроскопии (см. разд. 11.6.6).

## 11.6.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

### Основы методов

**Колебания молекул.** Рассмотрим двухатомную молекулу. Ядра ее совершают малые колебания около положения равновесия (рис. 11.44).

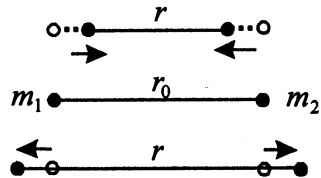


Рис. 11.44. Различные фазы колебания двухатомной молекулы

Этим колебаниям отвечает дискретный набор состояний и соответствующих им энергетических уровней. Для решения задачи о происхождении колебательного спектра двухатомной молекулы необходимо знать зависимость ее потенциальной энергии от межъядерного расстояния.

В приближении гармонического осциллятора, когда сила  $F$ , возвращающая

ядра в положение равновесия  $r_0$ , пропорциональна смещению их из положения равновесия  $(r - r_0)$  и направлена в сторону, противоположную смещению, т. е.

$$F = -K(r - r_0), \quad (11.58)$$

потенциальная энергия двухатомной молекулы  $U$  описывается параболой:

$$U = K \frac{(r - r_0)^2}{2}, \quad (11.59)$$

где  $K$  — силовая постоянная, или константа упругости связи.

Функции (11.59) отвечает набор эквидистантных (равноотстоящих) колебательных уровней:

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (11.60)$$

где  $E_v$  — энергия колебательного уровня;  $\nu_0$  — частота колебания гармонического осциллятора;  $v = 0, 1, 2, \dots$  — колебательное квантовое число.

Для гармонического осциллятора разрешены лишь переходы между соседними колебательными уровнями:  $\Delta v = \pm 1$ . Поэтому его спектр состоит всего из одной полосы с частотой  $\nu_0$ , которая зависит от силовой постоянной связи  $K$  и приведенной массы  $\mu$ :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (11.61)$$

где  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ;  $m_1$  и  $m_2$  — массы ядер.

Силовая постоянная является важнейшей характеристикой химической связи. В табл. 11.7 приведены значения силовых постоянных и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул. Из таблицы видно, что с увеличением энергии химической связи ее силовая постоянная возрастает.

Таблица 11.7. Силовые постоянные и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул

| Молекула | $K \cdot 10^{-2}$ , Н/м | $D$ , кДж/моль |
|----------|-------------------------|----------------|
| HF       | 8,8                     | 568,6          |
| HCl      | 4,8                     | 427,9          |
| HBr      | 3,8                     | 362,9          |
| HI       | 2,9                     | 294,7          |
| CO       | 18,7                    | 1070,9         |
| NO       | 15,5                    | 637,6          |

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения. Потенциальную энергию такой молекулы приближенно можно представить в виде суммы потенциальных энергий связей и валентных углов и в гармоническом приближении описать набором силовых постоянных, характеризующих жесткость связей, валентных углов и учитывающих их взаимодействие. Например, нелинейную трехатомную молекулу ABC (рис. 11.45) можно описать набором из шести силовых постоянных: связей 1 и 2, валентного угла  $\alpha$  (или деформационной силовой постоянной), взаимодействия связей 1 и 2, взаимодействия связей 1 и 2 с валентным углом  $\alpha$ . Это позволяет сложное колебательное движение многоатомной молекулы представить в виде суперпозиции так называемых нормальных колебаний, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, а ее центр масс остается неизменным. Число нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы в молекуле. У  $N$ -атомной нелинейной молекулы имеется  $(3N - 6)$  колебательных степеней свободы, а у линейной —  $(3N - 5)$ . Энергия каждого нормального колебания квантована и выражается формулой (11.60), отвечающей энергии гармонического осциллятора, а полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий ее нормальных колебаний:

$$E = \sum_{i=1}^{\rho} E_i = h \sum_{i=1}^{\rho} \nu_{0i} \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right), \quad (11.62)$$

где  $E_i$  и  $\nu_{0i}$  — энергия и частота  $i$ -го нормального колебания;  $\rho$  — число нормальных колебаний. Согласно правилу отбора в колебательном спектре многоатомной молекулы должны проявляться лишь частоты нормальных колебаний  $\nu_{0i}$ , отвечающие переходам  $\Delta \nu_i = \pm 1$ .

Рассматривая колебания молекул, мы ограничились гармоническим приближением. Реальные колебания в большей или меньшей степени ангармоничны, т. е. не отвечают уравнению (11.58). Вследствие ангармоничности в колебательном спектре двухатомной молекулы помимо полосы с частотой  $\nu_0$ , называемой основной, или фундаментальной, появляются полосы *обертонов*:  $\sim 2\nu_0$  (первый обертон),  $\sim 3\nu_0$  (второй обертон) и т. д., а в спектре многоатомной молекулы в месте с полосами нормальных колебаний  $\nu_{0i}$  и их обертонов ( $\sim 2\nu_{0i}$ ,  $\sim 3\nu_{0i}$  и т. д.) присутствуют полосы составных частот  $(\nu_{0i} \pm \nu_{0j})$ .

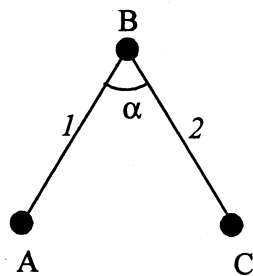


Рис. 11.45. Нелинейная трехатомная молекула ABC

Нормальные колебания принято подразделять на валентные ( $\nu$ ), характеризующиеся движением атомов по осям связей, и деформационные ( $\delta$ ,  $\pi$ ,  $r$ ,  $\tau$ ) при которых изменяются валентные углы, в то время как длины связей практически не меняются (рис. 11.46). Частоты валентных колебаний значительно выше (более, чем на порядок) частот деформационных колебаний. Это объясняется тем, что силовые постоянные связей в несколько раз больше деформационных силовых постоянных. У известных в настоящее время молекул частоты нормальных колебаний располагаются в инфракрасной области спектра от  $4000$  до  $100 \text{ см}^{-1}$ .

При нормальном колебании все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, однако амплитуды их колебаний могут существенно различаться. Возможен случай, когда при данном нормальном колебании амплитуда колебаний ядер одной из связей значительно превосходит амплитуды колебаний всех остальных ядер молекулы. Тогда частоту данного нормального колебания условно приписывают (относят) колебанию именно этой связи. Если частота, соответствующая колебанию определенной связи, мало меняется при переходе от одной молекулы, содержащей эту связь, к другой, то такую частоту называют *характеристической*. Наличие в колебательном спектре характеристических частот (полос) однозначно указывает на присутствие в молекуле вещества соответствующих им связей. Концепция характеристических частот широко используется для проведения структурно-группового анализа веществ по их колебательным спектрам. Для подобного рода анализа неорганических и органических веществ существуют специальные корреляционные таблицы (табл. 11.8).

**Спектры ИК и комбинационного рассеяния.** Колебательные спектры регистрируют в форме *инфракрасных спектров* (ИК-спектров) или *спектров комбинационного рассеяния* (спектров КР, рамановских спектров).

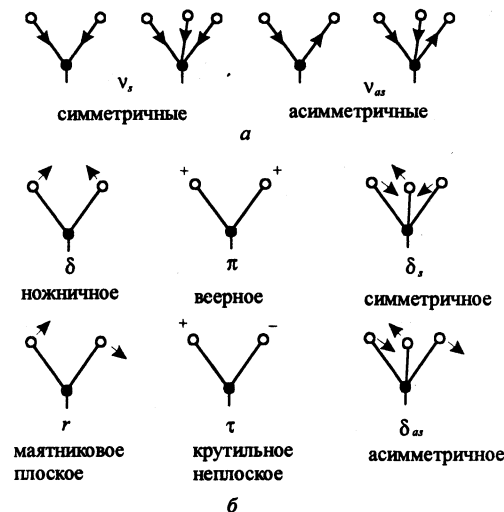
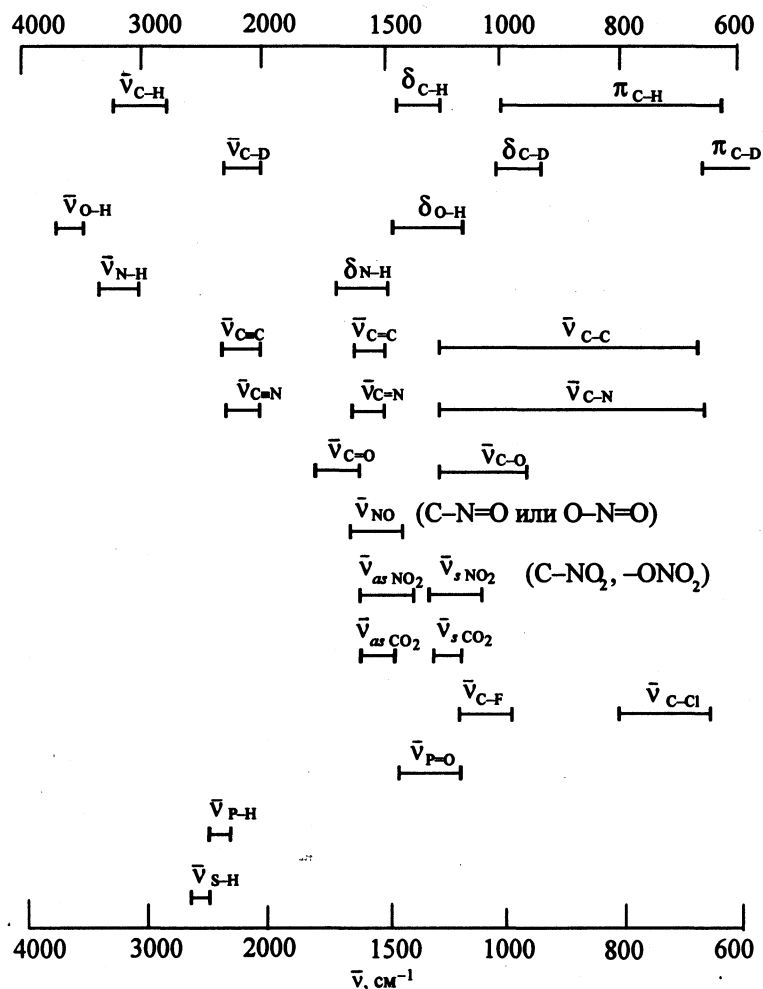


Рис. 11.46. Формы валентных (а) и деформационных (б) колебаний:

стрелками обозначены направления смещения ядер. Знаки «+» и «-» обозначают колебания в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка («+» — к читателю, «-» — от читателя)

Таблица 11.8. Характеристические частоты некоторых функциональных групп в органических соединениях



ИК-спектр представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области. Спектр КР возникает при облучении вещества монохроматическим светом ультрафиолетового или видимого диапазона. Под воздействием монохроматического светового потока с частотой  $\nu$  молекулы вещества поляризуются и рассеивают свет с частотой  $\nu$  (релеевское рассеяние), а также с частотами  $\nu \pm \nu_{oi}$  (комбинационное рассеяние), где  $\nu_{oi}$  — частота нормальных колебаний молекулы. Таким образом, колебательные

частоты наблюдаются в виде комбинационных смещений частоты возбуждающего света  $\nu$  в ультрафиолетовой или видимой области спектра. Частоты  $\nu - \nu_{oi}$  называют *стоксовыми*, а частоты  $\nu + \nu_{oi}$  — *антистоксовыми*.

Комбинационное рассеяние света открыто в 1928 г. Мандельштамом и Ландсбергом на кристаллах и одновременно индийскими физиками Раманом и Кришнаном на жидкостях. Советские ученые опубликовали свои результаты после продолжительных экспериментов, тогда как Раман сразу же послал краткое сообщение в английский журнал *Nature*, что и обеспечило ему приоритет и признание в 1930 г. Нобелевской премии по физике. За рубежом спектроскопию комбинационного рассеяния называют *рамановской спектроскопией*.

Возникновение спектра КР можно представить следующим образом. Квант падающего излучения  $h\nu$  взаимодействует с молекулой, находящейся в основном или возбужденном колебательном состоянии. Если взаимодействие является упругим, то энергетическое состояние молекулы не меняется и частота рассеянного излучения будет такая же, как и падающего, т. е.  $\nu$ . В спектре КР появляется релеевская полоса. В случае неупругого взаимодействия происходит обмен энергией между квантом излучения  $h\nu$  и молекулой:

$$h\nu + E'_v = h\nu_r + E''_v, \quad (11.63)$$

где  $\nu_r$  — частота рассеянного фотона;  $E'_v$  и  $E''_v$  — начальная и конечная колебательные энергии молекулы. При этом возможны два варианта.

**Вариант 1.** Молекула, находящаяся в основном колебательном состоянии, заимствует часть энергии падающего света и переходит на более высокий колебательный уровень ( $E'_v < E''_v$ ). В результате падающий свет рассеивается при пониженной частоте ( $\nu_r < \nu$ ) и в спектре КР появляется *стоксова полоса*.

**Вариант 2.** Обладающая более высокой колебательной энергией молекула при взаимодействии с фотоном  $h\nu$  переходит на основной колебательный уровень ( $E'_v > E''_v$ ), отдавая часть своей энергии. В этом случае падающий свет рассеивается при повышенной частоте ( $\nu_r > \nu$ ) и в спектре КР возникает *антистоксова полоса*.

Энергия фотонов возбуждающего света  $h\nu$  должна быть меньше энергии электронного возбуждения молекулы. В противном случае может возникнуть флуоресценция, перекрывающая спектр КР.

Помимо полос с частотами  $\nu \pm \nu_{oi}$ , называемых полосами первого порядка, в спектрах КР веществ вследствие ангармоничности колебаний молекул могут появляться полосы второго ( $\nu \pm 2\nu_{oi}$ ), третьего ( $\nu \pm 3\nu_{oi}$ ) и более высоких порядков, а также полосы, отвечающие составным колебательным частотам  $\nu \pm (\nu_{oi} + \nu_{oj})$ .

Не все колебательные переходы будут активны (наблюдаться) в ИК-спектре или спектре КР. В ИК-спектре активны те нормальные колебания, которые вызывают изменение дипольного момента молекулы. Интенсивность полосы в ИК-спектре тем больше, чем сильнее меняется дипольный момент молекулы при данном нормальном колебании. У молекул с ионными связями интенсивность полос поглощения будет максимальной. Обертоны и составные частоты, как правило, малоинтенсивны и не всегда наблюдаются в ИК-спектре.

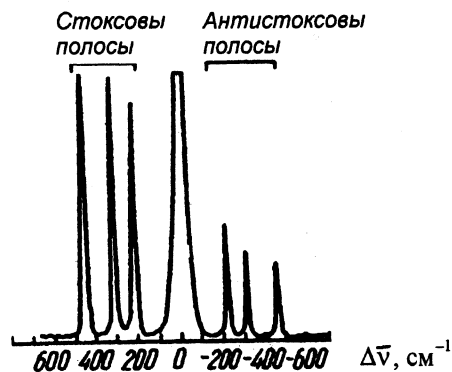


Рис. 11.47. Спектр КР жидкого  $\text{CCl}_4$ , полученный при возбуждении He-Ne лазером при 632,8 нм (сильный сигнал  $\Delta\nu = 0$  связан с релеевским рассеянием)

В спектре КР активны те нормальные колебания, при которых изменяется поляризуемость молекулы. Наиболее интенсивные полосы в спектре КР присущи неполярным молекулам с ковалентными связями (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ). Поскольку при обычных температурах возбужденные колебательные состояния заселены существенно меньше основного, то интенсивность антистоксовых полос оказывается заметно ниже, чем стоксовых (рис. 11.47). Полосы второго, третьего и более высоких порядков, а также полосы, отвечающие составным частотам, обычно малоинтенсивны и в спектре КР наблюдаются редко. С повышением интенсивности возбуждающего монохроматического света интенсивность полос КР возрастает.

Интенсивность некоторых полос в спектре КР может возрастать в тысячи и даже десятки тысяч раз, если частота возбуждающего света  $\nu$  приближается к частоте разрешенного электронного перехода молекулы. Это явление получило название *резонансного КР (РКР) света*.

Для молекул, имеющих центр симметрии, справедливо *правило альтернативного запрета*: колебания, симметричные относительно центра симметрии, активны в спектре КР и неактивны (не наблюдаются) в ИК-спектре; колебания, асимметричные относительно центра симметрии, активны в ИК-спектре и неактивны в спектре КР.

Полный набор колебательных частот молекулы может быть получен лишь на основе совместного анализа ИК-спектров и спектров КР и, таким образом, ИК-спектроскопия и спектроскопия КР являются взаимно дополняющими методами. Однако использование обоих методов не всегда

оправдано, иногда следует отдать предпочтение одному из них. В частности, бессмысленно использовать ИК-спектроскопию для изучения водных растворов, поскольку вода интенсивно поглощает инфракрасное излучение. Напротив, комбинационное рассеяние воды является весьма слабым. Именно поэтому для изучения водных растворов следует применять спектроскопию КР.

Полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах и спектрах КР, часто имеют сложную структуру. Ее появление у веществ в газообразном состоянии связано с тем, что изолированные молекулы могут достаточно свободно вращаться. Каждый колебательный переход в молекуле, обладающий запасом вращательной энергии, сопровождается большим числом вращательных переходов. Поэтому в спектрах наряду с колебательными полосами по обе стороны от них присутствуют и полосы, отвечающие колебательно-вращательным переходам (рис. 11.48). По мере усложнения молекул веществ разрешение спектров уменьшается и наблюдаются широкие колебательно-вращательные полосы.

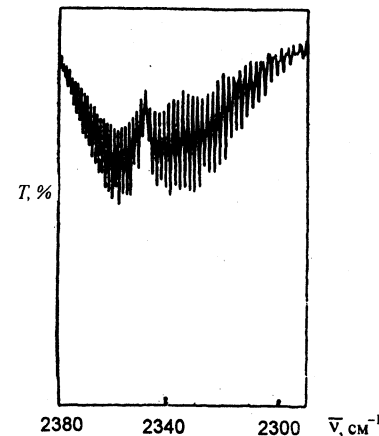


Рис. 11.48. Вращательная структура полос асимметричных валентных колебаний газообразного  $\text{CO}_2$

У кристаллических веществ вращательная структура не наблюдается. Однако вследствие взаимодействия молекул в кристалле в ряде случаев может наблюдаться расщепление полос, появление вместо одной нескольких полос (мультиплетов). Наблюдаемые эффекты объясняют снятием вырождения и запретов на переходы.

Сильное уширение полос в спектрах твердых и жидких веществ, а также их концентрированных растворов может быть связано с образованием водородных связей между полярными группами соседних молекул.

### Техника и практическое применение

**Приборы и методика регистрации ИК-спектров и спектров КР.** ИК-спектры веществ регистрируют ИК-спектрометрами в виде кривых пропускания  $T, \%$  —  $\bar{\nu}$  и оптической плотности  $A$  —  $\bar{\nu}$ . По принципу устройства ИК-спектрометры можно разделить на диспергирующие и недиспергирующие. К приборам первого типа относятся сканирующие спектрометры, а к приборам второго типа — фурье-спектрометры. Скани-

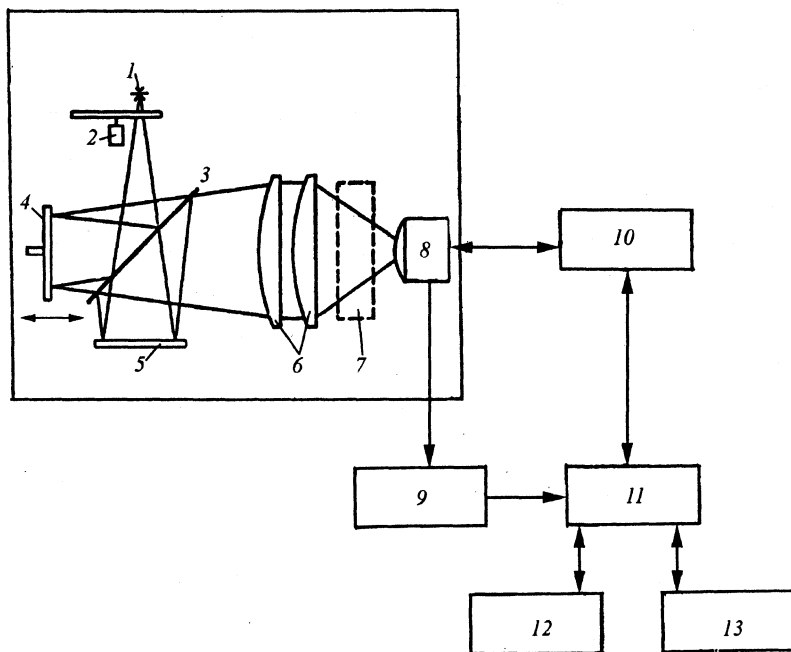


Рис. 11.49. Блок-схема фурье-спектрометра:

1 — источник излучения; 2 — прерыватель; 3 — светоделитель; 4 — подвижное зеркало; 5 — неподвижное зеркало; 6 — система линз; 7 — кюветное отделение; 8 — детектор; 9 — аналого-цифровой преобразователь; 10 — контроллер; 11 — компьютер; 12 — цифровая печать; 13 — дисковая память

рующие спектрометры построены на базе монохроматора и подробно рассмотрены на с. 222. В фурье-спектрометрах вместо монохроматоров применяют интерферометры (см. с. 222).

Принципиальная блок-схема фурье-спектрометра, построенного на базе интерферометра Майкельсона, приведена на рис. 11.49. Поток инфракрасного излучения от источника 1, модулированный прерывателем 2, делится светоделителем 3 на два пучка. Один из них направляется на подвижное зеркало 4, которое может перемещаться с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном его фронтальной поверхности. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует с пучком, отраженным от неподвижного зеркала 5. Далее излучение с помощью системы линз 6 фокусируется на детектор 8, проходя через исследуемый образец, помещенный в кюветное отделение 7. Регистрируемая детектором интерферограмма, возникающая при перемещении зеркала, содержит информацию

об изменении интенсивности каждой частоты в спектре источника, которое вызвано поглощением образца. Компьютер по заданной программе обрабатывает интерферограмму и преобразует ее в обычный ИК-спектр (фурье-преобразование). Регистрация всего спектра фурье-спектрометром занимает несколько секунд, в то время как для записи спектра сканирующими ИК-спектрометрами требуется несколько минут. По сравнению со сканирующими ИК-спектрометрами фурье-спектрометры обладают большей разрешающей способностью. С их помощью можно регистрировать ИК-спектры разбавленных растворов и сорбированных монослоев веществ. Кроме того, у фурье-спектрометров фильтрация рассеянного излучения осуществляется значительно проще. В настоящее время фурье-спектрометры вытеснили сканирующие ИК-спектрометры при регистрации спектров в далекой инфракрасной области:  $400\text{—}10\text{ см}^{-1}$ .

Для регистрации ИК-спектров образцов применяют разнообразные методики. Газообразные образцы исследуют в специальных газовых кюветах. Газовая кювета представляет собой цилиндр длиной около 10 см с прозрачными в инфракрасной области спектра окнами из KBr или  $\text{CaF}_2$  на торцах и вакуумными кранами для наполнения исследуемым газом и его откачки. Существуют многоходовые газовые кюветы, в которых с помощью зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка лучей через слой газа. В таких кюветах общая длина пути пучка лучей через исследуемый газ может составлять от 1 до 10 м.

Чистые жидкости исследуют в виде тонких пленок, получаемых сдавливанием капли жидкости между двумя пластинками, изготовленными из галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов ( $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KBr}$ ).

Исследуемый раствор помещают в кюветы. Обычно кювета состоит из двух пластинок (или окон из  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KBr}$ ) с тефлоновой прокладкой между ними, задающей толщину поглощающего слоя. Прокладки имеют толщину  $0,01\text{—}1\text{ мм}$ . Растворы вводятся и извлекаются из кюветы через специальные отверстия. Существуют также кюветы регулируемой толщины. В таких кюветах прокладка отсутствует. Одно окно кюветы закреплено, а другое в поршневом уплотнении перемещается с помощью тщательно отградуированного микрометрического винта, позволяющего плавно менять толщину поглощающего слоя от  $0,01$  до  $1\text{ мм}$  и более.

Концентрация образца в растворе варьируется в пределах  $0,01\text{—}1\text{ М}$ . В качестве растворителей применяют свободные от влаги жидкости, прозрачные в тех областях спектра, где ожидается появление спектральных полос. Наиболее употребительны бензол, хлороформ, тетрагидрид углерода, тетрагидроэтилен, ацетонитрил, диоксан.

Подготовку твердых образцов для регистрации их ИК-спектров осуществляют двумя способами: 1) готовят мелкодисперсную суспензию

образца в вазелиновом масле или других иммерсионных жидкостях, например перфторкеросине; 2) прессуют таблетки из КВг, содержащих тонкодисперсионный образец.

Для регистрации спектров КР используют спектрометры КР. Как уже отмечалось выше, интенсивность линий КР зависит от интенсивности возбуждающего света. Поэтому в современных спектрометрах КР применяют исключительно высокоинтенсивные монохроматические источники — лазеры: гелий-неоновый ( $\lambda = 632,8$  нм), аргоновый ( $\lambda = 488,0$  нм) и криптоновый ( $\lambda = 530,8$  нм и  $647,1$  нм).

Из всех существующих моделей лазерных спектрометров КР наибольшее распространение получили модели, построенные по традиционной оптической схеме, с регистрацией рассеянного излучения под прямым углом к падающему лазерному пучку (см. рис. 11.12). Спектры КР представляют в виде кривых зависимости интенсивности рассеянного излучения от величины сдвига частоты возбуждающего света.

Лазерные спектрометры КР позволяют получать спектры веществ в любых агрегатных состояниях. Для регистрации спектров газов используют многоходовые газовые кюветы объемом несколько см<sup>3</sup>. Внутри такой кюветы лазерный луч совершает до 100 ходов, в результате чего общая длина пути луча через исследуемый газ может достигать ~1,5 м.

Жидкие образцы или растворы помещают в пробирки (ампулы) или капилляры. Концентрация исследуемого раствора обычно составляет 0,1—1 М. Использование метода РКР света позволяет снизить ее до  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  М.

Монокристаллы, полимеры и волокна исследуют непосредственно. Порошкообразные вещества прессуют в виде таблеток КВг.

**Идентификация и структурно-групповой анализ.** Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ. Каждому веществу присущ свойственный только ему набор полос и не существует двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры. В настоящее время имеются атласы ИК-спектров и спектров КР для различных классов органических, элементоорганических и неорганических веществ, в которых указаны условия подготовки образцов и регистрации спектров, а также модели спектрометров.

Идентификация неизвестного вещества по его ИК-спектру или спектру КР заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе. Учитывая, что колебательные спектры, зарегистрированные на различных спектрометрах или в различных условиях, могут отличаться между собой, важнейшим условием сравнения спектров является стандартизация условий их регистрации. Информационно-поисковые системы, созданные на базе современной электронно-вычислительной техники, помогают отыскать нужный спектр в атласе.

Совпадение спектральной кривой исследуемого вещества со спектральной кривой эталона свидетельствует об идентичности двух веществ. Отсутствие в спектре исследуемого вещества полос, наблюдаемых в спектре образца сравнения, однозначно указывает на то, что эти вещества различны. Присутствие в спектре исследуемого вещества большего числа полос по сравнению со спектром эталона может быть объяснено как загрязнением исследуемого вещества, так и различием обоих веществ.

При идентификации молекул органических веществ особое внимание уделяют области спектра  $1300$ — $600$  см<sup>-1</sup>. В эту область попадают полосы, отвечающие колебаниям одинарных связей С—С, С—N, С—О, а также многие деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос к отдельным связям невозможно, однако весь набор полос в этой области спектра является характеристикой ядерного остова (скелета) молекулы в целом. Эту область называют областью отпечатков пальцев. По колебательным спектрам в этой области можно идентифицировать даже изомеры (рис. 11.50).

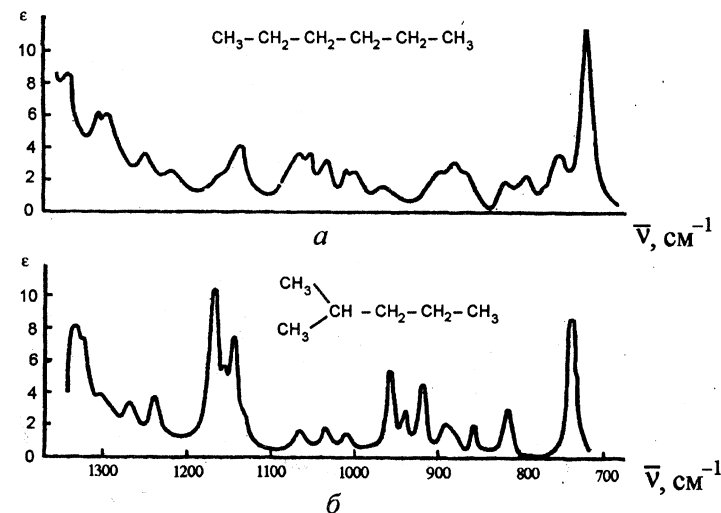


Рис. 11.50. ИК-спектры *n*-гексана (а) и 2-метилпентана (б)

С помощью колебательных спектров можно проводить качественный анализ смесей веществ неизвестного или частично известного состава. Если требуется определить примесь в каком-либо веществе, то можно в канал сравнения ИК-спектрометра поместить кювету регулируемой толщины с основным веществом и, плавно меняя толщину кюветы, полностью скомпенсировать поглощение основного вещества. В результате ИК-спектрометр будет регистрировать лишь спектр примеси. Ее идентифицируют, пользуясь атла-

сом ИК-спектров. Качественный анализ смесей веществ неизвестного состава проводят после разделения компонентов смеси методом экстракции, хроматографии, фракционной перегонки, осаждения и т. д.

Метод колебательной спектроскопии позволяет получить информацию о наличии или отсутствии тех или иных групп атомов в молекуле вещества. Используя данные о характеристичности частот в совокупности с результатами элементного анализа и другими физико-химическими исследованиями (электронные спектры поглощения, спектры ЯМР), можно установить структуру вещества. Например, если в спектре вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, наблюдаются полосы в области  $1300\text{--}700\text{ см}^{-1}$  (колебания углеродного скелета), полосы в области  $3000\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C–H) и полоса при  $3700\text{ см}^{-1}$  (валентное колебание O–H), то согласно корреляционной диаграмме (см. табл. 11.8), можно отождествить указанное вещество с алифатическим спиртом.

Методы колебательной спектроскопии могут применяться для обнаружения и идентификации промежуточных продуктов в химических реакциях и установления их структуры. Так, методом ИК-спектроскопии было установлено, что при реакции гидрирования олефинов молекулярным водородом в присутствии трифенилфосфинового комплекса родия  $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}$  сначала образуется гидридное соединение родия: в спектре появляется полоса  $\sim 2000\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентному колебанию Rh–H. Полученное промежуточное соединение взаимодействует с молекулой олефина с образованием насыщенного углеводорода.

Колебательные спектры многоатомных молекул весьма сложны, и отнесение полос в этих спектрах к колебаниям отдельных связей (групп) при проведении структурно-группового анализа — непростая задача. В этом случае полезно исследовать колебательные спектры изотопозамещенных молекул. При изотопном замещении потенциальная энергия молекул, а следовательно и силовые постоянные не меняются, различие в частотах изотопозамещенных молекул обусловлено лишь эффектом масс. У двухатомной молекулы относительное смещение частот будет определяться в соответствии с уравнением (11.61) соотношением

$$\frac{\nu}{\nu'} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}, \quad (11.64)$$

где  $\mu$  и  $\mu'$  — приведенные массы изотопных молекул.

Изотопный эффект сильнее всего проявляется при замещениях легких атомов. Наиболее распространено замещение водорода на дейтерий с целью отнесения полос валентных и деформационных колебаний связей C–H, N–H, O–H и др. Замена водорода на дейтерий вызывает понижение частот валентных и деформационных колебаний указанных связей в  $\sim \sqrt{2}$  раз.

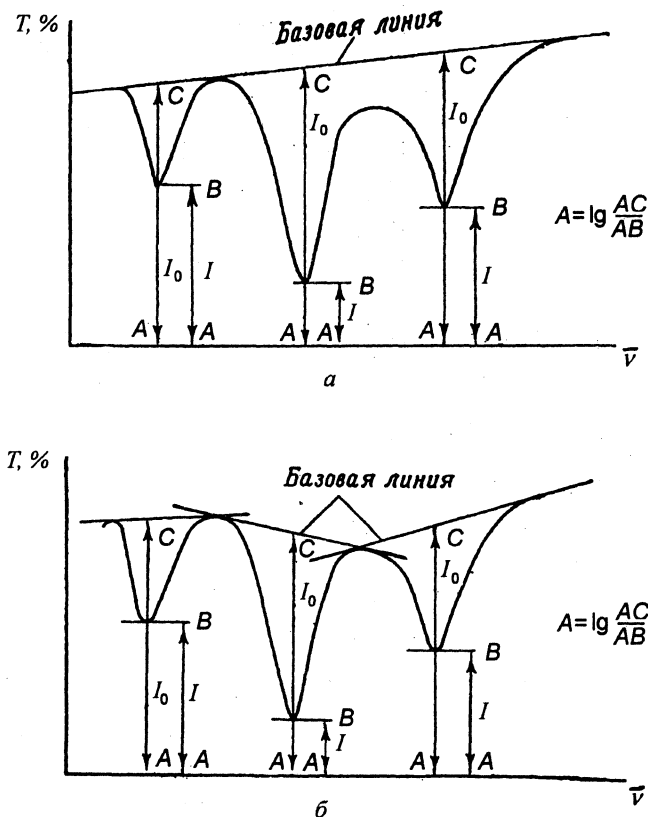


Рис. 11.51. Два способа построения базовой линии

**Количественный анализ.** Колебательную спектроскопию используют преимущественно для количественного определения органических веществ. Определение одного вещества методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения (см. разд. 11.6.1). Для внесения поправок на частичное рассеяние инфракрасного излучения и перекрывание соседних полос поглощения посторонних веществ необходимо провести базовую линию и найти  $I_0$  и  $I$  (рис. 11.51). Хотя выбор точек для проведения базовой линии в известной степени произволен, это не имеет существенного значения, если в спектрах образцов сравнения, применяемых для построения градуировочного графика, эти точки выбираются точно таким же способом и не наблюдается наложения новых посторонних полос.

Анализ смесей веществ методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения и законе аддитивности оптических плотностей (см. разд. 11.6.1).

Поскольку величины молярных коэффициентов поглощения в этом случае невелики ( $\varepsilon \sim 1-1 \cdot 10^3$ ), пределы обнаружения веществ методом ИК-спектроскопии достаточно высоки (табл. 11.9).

Таблица 11.9. Пределы обнаружения, относительное стандартное отклонение  $s_r$  и области применения методов колебательной спектроскопии

| Метод             | Предел обнаружения, % масс. | $s_r$     | Область применения                                         |
|-------------------|-----------------------------|-----------|------------------------------------------------------------|
| ИК-спектроскопия  | $10^{-1}$ — $10$            | 0,05—0,20 | Анализ газов, жидкостей и твердых веществ                  |
| Спектроскопия КР  | $10^{-1}$ — $10$            | 0,05—0,20 | То же                                                      |
| Спектроскопия РКР | $10^{-4}$ — $10^{-1}$       | 0,05—0,20 | Анализ газов, жидкостей, определение загрязнений в воздухе |

Количественный анализ по спектрам КР основывается на прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью рассеянного света  $I$  и числом молекул  $N$  в единице объема:

$$I = k_r i N, \tag{11.65}$$

где  $k_r$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от условий эксперимента (оптические характеристики спектрометра, мощность источника возбуждающего света);  $i$  — интенсивность рассеянного излучения, приходящегося на одну молекулу.

Еще одно направление практического использования спектроскопии

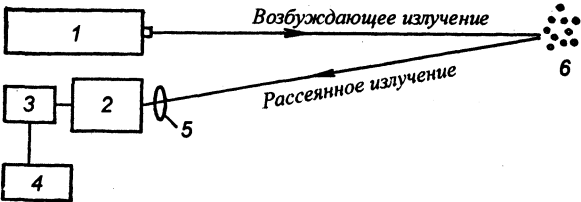


Рис. 11.52. Блок-схема установки дистанционного детектирования загрязняющих веществ в атмосфере:  
1 — мощный импульсный лазер; 2 — монохроматор; 3 — детектор; 4 — регистрирующее устройство; 5 — фокусирующая оптика; 6 — молекулы загрязняющих веществ в атмосфере

РКР — дистанционное определение загрязнений в атмосфере. Схема такой установки приведена на рис. 11.52. В качестве источника излучения используют мощные импульсные лазеры.

### 11.6.3. Люминесцентная спектроскопия

#### Основы метода

Существует достаточно много определений люминесценции. Наиболее удачным, характеризующим суть этого явления, является определение, данное В. Л. Левшиным: «Люминесценция — это свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное».

Отсюда следует, что для возбуждения люминесценции необходимо подводить энергию извне, поскольку она теряется при излучении. Поэтому виды люминесценции вполне естественно классифицировать по внешнему источнику возбуждения энергии (табл. 11.10).

Таблица 11.10. Классификация методов люминесценции по способам возбуждения

| Источник возбуждения                                             | Вид люминесценции                          |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Электромагнитное излучение УФ и видимого спектрального диапазона | Фотолюминесценция                          |
| Поток электронов (катодные лучи)                                 | Катодолюминесценция                        |
| Поток ионов щелочных металлов в вакууме                          | Ионолюминесценция                          |
| Рентгеновское излучение                                          | Рентгенолюминесценция                      |
| Радиоактивное излучение                                          | Радиолюминесценция                         |
| Тепловая энергия                                                 | Термолюминесценция, или кандолюминесценция |
| Ультразвук                                                       | Сонолюминесценция                          |
| Механическое воздействие                                         | Триболюминесценция                         |
| Энергия химических реакций                                       | Хемилюминесценция                          |

Наиболее часто в аналитической практике используют фотолюминесценцию и хемилюминесценцию; эти методы мы и рассмотрим в настоящем разделе. Атомная и рентгеновская флуоресценция см. разд. 11.4 и 11.5.  
Чем привлекает аналитиков метод молекулярной люминесцентной спектроскопии по сравнению с молекулярной абсорбционной? Прежде