

ЛК №7 Понятие о методах ОНК с помощью комбинационного рассеяния света. Техника комбинационного рассеяния света. Молекулярный анализ по электронным спектрам поглощения. Фотометры и спектрофотометры.

Физические основы методов ОНК с помощью комбинационного рассеяния света.

Любое вещество обладает способностью частично рассеивать падающее на него электромагнитное излучение. Рассеяние называется *релеевским*, если энергия рассеянного кванта такая же, как и энергия падающего кванта.

Если энергия рассеянных веществом квантов отличается от энергии падающего кванта, рассеяние называется *комбинационным*.

Если на вещество падает строго монохроматическое излучение, то в спектре рассеянного света помимо несмещенной спектральной линии ν обнаруживаются новые линии, частоты которых представляют собой суммы или разности частоты ν падающего света и частот собственных колебаний (или вращений) молекул рассеивающей среды. Это явление и называется комбинационным рассеянием света.

Линии в спектре комбинационного рассеяния с частотами $\nu - \nu_i$, меньшими частоты падающего света называются *стоксовыми* (или *красными*) спутниками, линии с частотами $\nu + \nu_i$, большими ν , - *антистоксовыми* (или *фиолетовыми*) спутниками.

Анализ спектров комбинационного рассеяния приводит к следующим выводам: 1) линии спутников расположены симметрично относительно несмещенной линии; 2) частоты ν_i не зависят от частоты падающего света, а определяются только рассеивающим веществом; 3) число спутников определяется рассеивающим веществом; 4) интенсивность антистоксовых спутников меньше интенсивности стоксовых и с повышением температуры увеличивается, тогда как интенсивность стоксовых спутников от температуры не зависит.

Объяснение закономерностей комбинационного рассеяния света дает квантовая теория, согласно которой рассеяние есть процесс, в котором один фотон поглощается молекулой и один фотон испускается молекулой. Если энергии фотонов одинаковы, наблюдается несмещенная линия. Однако возможны процессы рассеяния, при которых энергии поглощенного и испущенного фотонов различны. Различие энергий фотонов связано с переходом молекулы из нормального состояния в возбужденное (испущенный фотон будет иметь меньшую частоту - возникает стоксов спутник) либо из возбужденного в нормальное (испущенный фотон будет иметь большую частоту - возникает антистоксов спутник).

Рассеяние света сопровождается переходами молекулы между различными колебательными и вращательными уровнями, в результате чего возникает ряд симметрично расположенных спутников. Число спутников, таким образом, определяется энергетическим спектром молекулы, т.е. зависит только от природы рассеивающим веществом. Т.к. число возбужденных молекул гораздо меньше невозбужденных, то интенсивность антистоксовых спутников меньше, чем стоксовых. С повышением температуры число число возбужденных молекул растет, в результате чего возрастает и интенсивность антистоксовых спутников.

Техника комбинационного рассеяния света.

Спектроскопию комбинационного рассеяния света обычно рассматривают как метод, дополняющий ИК спектроскопию.

При облучении вещества потоком монохроматического света с частотой ν_0 среди квантов рассеянного веществом света присутствуют не только кванты той же энергии $h\nu_0$, но и кванты, частоты которых являются комбинациями частоты ν_0 и частот ν_i - собственных колебательных $\nu_{\text{кол}}$ и вращательных $\nu_{\text{вр}}$ движений молекул данного вещества.

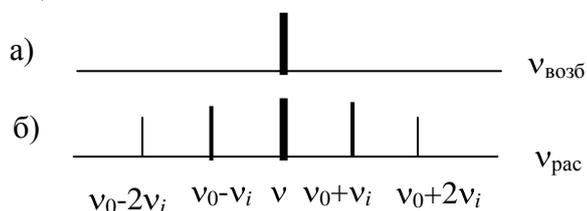


Рис. 7.1

На рис. 7.1 приведены спектры источника возбуждения (а) и комбинационного рассеяния света (б). Частоты стоксовских и антистоксовских компонентов зависят как от природы рассеивающего вещества (поляризуемости молекул), так и от частоты падающего света. Но разность частот компонентов и возбуждающих линий является однозначной характеристикой только молекулы рассеивающего вещества.

При колебательных и вращательных движениях в молекуле поляризуемость молекулы изменяется, при этом изменяются свойства рассеиваемого веществом излучения.

При колебательных и вращательных движениях в молекуле поляризуемость молекулы изменяется, при этом изменяются свойства рассеиваемого веществом излучения.

Таким образом, спектры комбинационного рассеяния, как и ИК спектры, дают информацию о частотах колебательных и вращательных переходов.

Для исследования комбинационного рассеяния света применяется простая оптическая методика. Схема установки приведена на рис. 7.2.

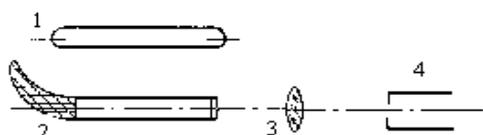


Рис. 7.2

От источника 1 на исследуемый образец 2 направляется монохроматическое излучение. Сосуд с исследуемым веществом имеет с одной стороны плоское прозрачное окошко, через которое ведется наблюдение, а с другой стороны заканчивается рогом, который покрывается черным лаком для уменьшения отраженного (мешающего измерениям) света.

Исследование рассеянного света ведется с помощью спектрального прибора 4 расположенного обычно под прямым углом к падающей на вещество радиации. В качестве источника света, возбуждающего комбинационное рассеяние, чаще всего применяют ртутные лампы высокого давления, имеющие линейчатый спектр.

Для лучшего разделения линий комбинационного рассеяния применяют спектральные приборы с достаточной угловой и линейной дисперсией, например, трехпризменный спектрограф ИСП-51. Можно использовать дифракционный спектрограф ДФС-4, а также спектрографы фирмы Цейсс (ГДР) и другие.

В последние годы возможности спектроскопического комбинационного рассеяния чрезвычайно расширились благодаря применению лазеров в качестве источников возбуждения. Появилась возможность исследования окрашенных соединений, твердых образцов (особенно порошков), газов и паров.

Методы комбинационного рассеяния имеют существенное преимущество: они незаменимы при исследовании *водных растворов*, которые практически непрозрачны в ИК области спектра.

По спектрам комбинационного рассеяния можно осуществлять качественный и количественный анализ жидких и газообразных смесей, то есть определять состав смеси и концентрации конкретных веществ в данной смеси.

Спектры комбинационного рассеяния дают богатый материал для заключений о структуре молекул.

Молекулярный анализ по электронным спектрам поглощения.

Электронные спектры молекул проявляются в видимой и УФ области спектра. Их возникновение связано с возбуждением внешних валентных электронов, которые в основном определяют химические свойства вещества.

Электронный спектр поглощения определяется тремя структурными группами молекул: простыми связями, кратными (двойными или тройными) связями и группами атомов с неподеленной парой электронов (N, O, S и др.).

Электронные спектры поглощения находят широкое применение для решения разнообразных аналитических и исследовательских задач химии, биологии, медицины. Их применяют для идентификации молекул в смесях веществ, определения содержания известных соединений в смесях сложного состава, для изучения строения молекул и др.

Различают два основных метода проведения анализов на основе использования электронных спектров молекул: колориметрический и абсорбционный.

Колориметрический анализ применим к окрашенным растворам, для которых выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера. При колориметрическом анализе используется область спектра, в которой раствор прозрачен. В колориметрическом методе анализа концентрация исследуемого раствора определяется на основании установления тождественности его цвета с цветом стандартного раствора известной концентрации.

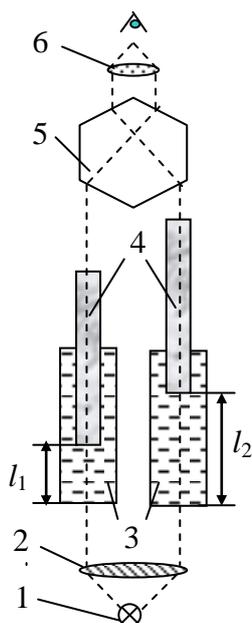


Рис.7.3. Колориметр

Дюбоска

1-источник света, 2-конденсор, 3-эталон и ОК, 4-стеклянные цилиндры, 5-фотометрическое устройство. 6-окуляр

В химии колориметрами называют оптические приборы для измерений концентраций веществ в растворах. Их действие основано на свойстве окрашенных растворов поглощать проходящий через них свет тем сильнее, чем выше в них концентрация окрашивающего вещества. Измерения проводятся в монохроматическом свете того участка спектра, который наиболее сильно поглощается данным веществом в растворе. Поэтому колориметры снабжаются набором светофильтров.

Колориметрический метод анализа окрашенных растворов возможен в тех случаях, когда справедлив закон Бера: закон независимости коэффициентов поглощения от концентрации анализируемых веществ в растворе. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора

$$D = \varepsilon Cl, \quad (7.1)$$

где ε – коэффициент экстинкции растворенного вещества. Если оптические плотности двух растворов равны, выполняется

$$C_1 l_1 = C_2 l_2, \quad (7.2)$$

где C_1 и l_1 – концентрация и толщина слоя исследуемого раствора, C_2 и l_2 – соответствующие величины стандартного раствора.

равенство

Последнее соотношение положено в основу метода измерения концентрации растворов с помощью, например, колориметра Дюбоска (рис. 7.3). Свет лампы накаливания 1 объективом 2 направляется в виде двух параллельных пучков на кюветы с исследуемым и стандартным растворами 3. Толщина слоя жидкости может изменяться с перемещением по высоте стеклянных цилиндров 4. Колориметрические измерения ведутся по установлению равенства яркости полей колориметра, образованными пучками, прошедшими через раствор с известной концентрацией c_1 и длиной пути l_1 и ОК, в котором надо определить концентрацию c_2 подбором l_2 . Рассматриваемый метод получил название "колориметрический" потому, что равенство яркостей полей устанавливается при одновременном установлении равенства цвета сравниваемых полей. После прохождения кювет лучи собираются с помощью призмы 5 и образуют в окуляре прибора две половины *поля сравнения*. Толщины растворов подбираются так, чтобы поля сравнения были тождественными по цвету. Равенство обеих половин цветного поля соответствует равенству оптических плотностей исследуемого и стандартного раствора. Концентрация исследуемого вещества определяется по формуле

$$C_1 = C_2 l_2 / l_1. \quad (7.4)$$

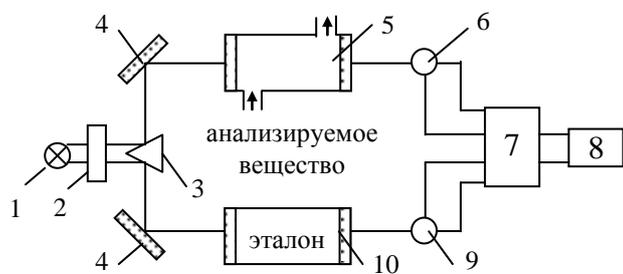


Рис. 7.4 Колориметрический анализатор
1 - источник света, 2 - фильтр, 3 - делительная призма, 4 - зеркала, 5, 10 - кюветы, 6, 9 - фотоэлементы, 7 - блок сравнения двух сигналов с усилителем, 8 - регистрирующий прибор

На рис. 7.4 приведена схема *колориметрического анализатора*, который имеет один источник (лампа 1) и два приемника излучения (фотоэлементы 6 и 9). Излучение, выходящее из источника 1, пройдя через фильтр 2, разделяется на два луча, которые зеркалами 4 направляются в измерительную кювету 5 и сравнительную кювету 10.

Через измерительную кювету прокачивается анализируемое вещество. Сравнительная кювета заполнена веществом с известной или равной нулю концентрацией определяемого компонента.

Фотоэлементы 6 и 9 включены на вход усилителя 7. Разность их сигнала, преобразованная в усилителе в унифицированный сигнал, однозначно зависит от концентрации определяемого компонента в анализируемом веществе. Выходной сигнал усилителя измеряется вторичным прибором 8.

Существуют и др. виды колориметров, например, с одним приемником излучения.

Количественный абсорбционный анализ в фильтрованном свете на какую-либо одну примесь в растворе базируется, как правило, на предварительно полученном концентрационном графике. Для этих целей вначале готовится серия эталонных растворов, где концентрация примеси варьируется в пределах рабочей области. Затем измеряется спектр поглощения ОК и по графику определяется концентрация.

Абсорбционные методы анализа по электронным спектрам основаны на измерении поглощения света исследуемым веществом в видимой и УФ областях спектра. Приборы, применяемые для абсорбционного анализа можно разделить на две группы: фотометры и спектрофотометры.

Количественный абсорбционный анализ в фильтрованном свете на какую-либо одну примесь в растворе базируется, как правило, на предварительно полученном концентрационном графике. Для этих целей вначале приготавливается серия эталонных растворов, где концентрация примеси варьируется в пределах рабочей области. Затем измеряется спектр поглощения ОК и по графику определяется концентрация.

Фотометры - приборы, служащие для измерения фотометрических величин: освещенности, силы света, светового потока, яркости, коэффициентов отражения и пропускания, т.е. интенсивности света.

В *фотометрах* выделение необходимой области спектра достигается с помощью светофильтров. *Спектрофотометры* предназначены для измерения спектров поглощения веществ в широкой области длин волн.

Фотометры используются для выполнения главным образом аналитических задач. Наиболее распространенным визуальным фотометром является *фотометр Пульфриха*, выпускаемый отечественной промышленностью под маркой ФМ.

Оптическая схема фотометра Пульфриха представлена на рис. 7.5. Осветитель, состоящий из лампы накаливания 1, двух объективов 3 и 3' и матовых стекол 2 и 2' дает два световых потока. Эти потоки проходят через кювету 4 с раствором и кювету 4' с растворителем. Затем потоки проходят через измерительные диафрагмы 5.

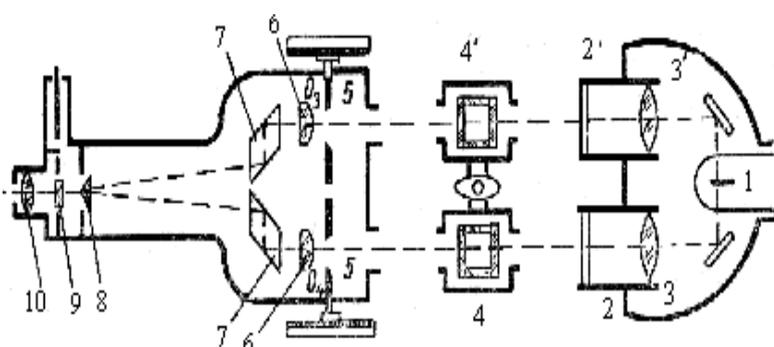


Рис. 7.5 Схема фотометра Пульфриха

1-лампа накаливания, 2, 2' - матовые стекла, 3, 3', 6 - объективы, 4, 4' - кюветы с раствором и растворителем, 5-измерительные диафрагмы, 7, 7' - параллелепипеды, 8-бипризма, 9-светофильтры, 10-окуляр

С помощью объективов 6 и 6' и параллелепипедов 7 и 7' образуются изображения матовых стекол (как вторичных широких равномерно освещенных источников) вблизи от бипризмы 8. Световые поля, образуемые бипризмой, рассматриваются с помощью окуляра 10. На барабанах, управляющих раскрытием диафрагм 5, нанесены

две шкалы, одна из них линейная, другая - логарифмическая. Она проградуирована в значениях оптической плотности. Перед окуляром устанавливается набор светофильтров 9, позволяющий производить простые спектрофотометрические измерения.

При конструировании *спектрофотометров* применяют фотографические и фотоэлектрические методы регистрации спектров. В настоящее время предпочитают применять спектрофотометры с фотоэлектрической регистрацией спектров.

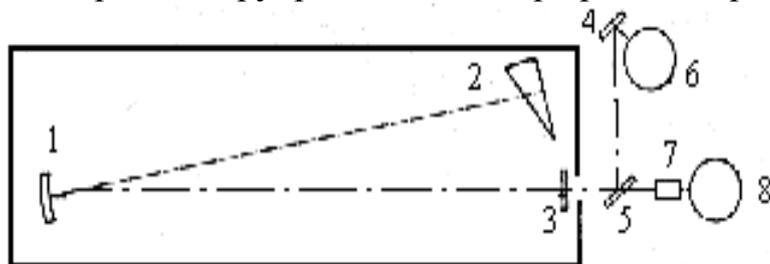


Рис. 7.6 Оптическая схема спектрофотометра
1, 3, 5, 4-зеркала, 2-кварцевая призма, 6-источник света, 7-кювета, 8 - фотоэлемент

Оптическая схема спектрофотометра приведена на рис. 7.6.

Источником света служит либо лампа накаливания (для видимой области), либо водородная лампа

(для УФ области). Свет от источника 6 фокусируется на щель монохроматора с помощью зеркал 4 и 5, затем попадает на алюминированное сферическое зеркало 1 и отражается на 30-градусную кварцевую призму 2 с алюминированной задней гранью. Таким образом, после преломления в призме свет *претерпевает полное внутреннее отражение* и возвращается практически по пути падающего пучка света. Однако отраженный пучок выходит из монохроматора несколько выше – через верхнюю щель. Призма может поворачиваться с помощью ручки длин волн.

Выходящий свет падает на один из двух сменных фотоэлементов 8. При измерении интенсивности поглощения в пучок света, падающий на фотоэлемент, вводят поочередно кювету 7 с растворителем и с раствором.

Поглощение определяется непосредственно по шкале в значениях оптической плотности или процента пропускания. Кривую поглощения строят по точкам, что требует большого числа измерений при различных длинах волн.

В настоящее время создан ряд спектрофотометров с автоматической записью кривых поглощения.