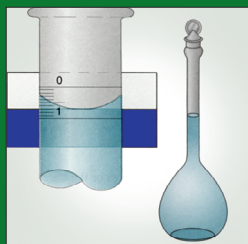


ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК



Г. КРИСТИАН

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2

Аналитическая химия

ANALYTICAL CHEMISTRY

Sixth Edition

Gary D. Christian

University of Washington



JOHN WILEY & SONS, INC.



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Г. КРИСТИАН

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

2

Перевод с английского
канд. хим. наук А. В. Гармаша,
канд. хим. наук Е. Э. Григорьевой,
канд. хим. наук А. В. Иванова,
канд. хим. наук Т. П. Мосоловой,
канд. хим. наук Г. В. Прохоровой

2-е издание



Москва
Лаборатория знаний

УДК 543
ББК 24.5я73
К82

Серия основана в 2006 г.

Кристиан Г.

К82 Аналитическая химия : в 2 т. Т. 2 / Г. Кристиан ; пер. с англ. — М. : Лаборатория знаний, 2023. — 504 с. : ил. — (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-5-93208-369-7 (Т. 2)

ISBN 978-5-93208-367-3

В учебном издании, написанном американским ученым и талантливым преподавателем, методически выдержанно изложен университетский учебный курс по аналитической химии, причем рассмотрены новейшие методы анализа, а также анализ важнейших для современной аналитической практики объектов (клинический и экологический анализ). В заключительном разделе приведено 40 лабораторных работ.

В русском издании выходит в 2 томах. В т. 2 вошли гл. 16–26, практические работы, приложения, ответы к задачам и предметный указатель.

Для студентов вузов, изучающих аналитическую химию, аспирантов и преподавателей.

УДК 543
ББК 24.5я73

Учебное издание

Серия: «Лучший зарубежный учебник»

Кристиан Гэри

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

Том 2

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Художник *С. Инфантэ, Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Л. В. Катуркина*

Подписано в печать 24.03.23. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 40,95. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. Authorized Translation from the English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

ISBN 978-5-93208-369-7 (Т. 2)
ISBN 978-5-93208-367-3

© Перевод, оформление, Лаборатория знаний, 2023

Оглавление

Глава 16	
Методы молекулярной спектроскопии	5
16.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом	6
16.2. Электронные спектры и молекулярная структура	13
16.3. Поглощение в области инфракрасного излучения и молекулярная структура . . .	20
16.4. Инфракрасная спектроскопия в ближней области — неструктурный метод анализа	22
16.5. Спектральные базы данных: идентификация новых соединений	25
16.6. Растворители для спектроскопии	25
16.7. Вычисления в количественном анализе	27
16.8. Оборудование для проведения спектроскопических исследований	40
16.9. Типы спектральных приборов	55
16.10. Спектрометры с диодными массивами — регистрация всего спектра	59
16.11. Инфракрасные фурье-спектрометры	61
16.12. Спектрометры для ближней ИК-области	63
16.13. Погрешности спектроскопических методов анализа	64
16.14. Отклонения от закона Бера	65
16.15. Флуориметрия	69
16.16. Оптические сенсоры: волоконная оптика	76
Что мы узнали из этой главы?	80
Вопросы	81
Задачи	83
Рекомендуемая литература	86
Глава 17	
Методы атомной спектроскопии	89
17.1. Пламенная эмиссионная спектроскопия	90
17.2. Распределение между основным и возбужденным состояниями: большинство атомов находится в основном состоянии	91
17.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия	92
17.4. Градуировка по методам внутреннего стандарта и стандартных добавок	103
Что мы узнали из этой главы?	109
Вопросы	109
Задачи	110
Рекомендуемая литература	112

Глава 18	
Пробоподготовка: жидкостная и твердофазная экстракция	113
18.1. Константа распределения	113
18.2. Коэффициент распределения	114
18.3. Степень извлечения	116
18.4. Жидкостная экстракция ионов металлов	117
18.5. Ускоренная экстракция и экстракция в микроволновом поле	120
18.6. Твердофазная экстракция (сорбция)	121
Что мы узнали из этой главы?	128
Вопросы	129
Задачи	129
Рекомендуемая литература	130
Глава 19	
Хроматография: принципы и теория	132
19.1. Теоретические основы хроматографического разделения	133
19.2. Классификация хроматографических методов	135
19.3. Теория эффективности хроматографических колонок	138
19.4. Программное обеспечение для моделирования хроматографических процессов	152
19.5. Коммерческие базы данных для хроматографии	152
Что мы узнали из этой главы	152
Вопросы	153
Задачи	153
Рекомендуемая литература	154
Глава 20	
Газовая хроматография	156
20.1. Осуществление газохроматографического разделения	156
20.2. Колонки для газовой хроматографии	161
20.3. Детекторы в газовой хроматографии	170
20.4. Выбор рабочей температуры	174
20.5. Количественные хроматографические измерения	175
20.6. Анализ паров летучих веществ	179
20.7. Термодесорбция	179
20.8. Очистка и улавливание примесей	180
20.9. Микроколоночная скоростная газовая хроматография	181
20.10. Сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией	182
Что мы узнали из этой главы?	194
Вопросы	195
Задачи	196
Рекомендуемая литература	196

Глава 21	
Жидкостная хроматография	198
21.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография	199
21.2. Эксклюзионная хроматография.	224
21.3. Ионообменная хроматография	226
21.4. Ионная хроматография.	230
21.5. Тонкослойная хроматография	233
21.6. Электрофорез.	238
21.7. Капиллярный электрофорез.	239
Что мы узнали из этой главы?	249
Вопросы	250
Задачи	251
Рекомендуемая литература	251
Глава 22	
Кинетические методы анализа	254
22.1. Основы химической кинетики.	254
22.2. Ферментативный катализ.	257
Что мы узнали из этой главы?	272
Вопросы	272
Задачи	273
Рекомендуемая литература	274
Глава 23	
Автоматизация химического анализа	275
23.1. Основы автоматизации.	275
23.2. Автоматизированная аппаратура: контроль производственных процессов . . .	276
23.3. Автоматическая аппаратура.	280
23.4. Проточно-инжекционный анализ	282
23.5. Микропроцессоры и компьютеры в химическом анализе	295
Что мы узнали из этой главы?	296
Вопросы	297
Задачи	297
Рекомендуемая литература	297
Глава 24	
Клиническая химия	299
24.1. Состав крови	300
24.2. Отбор и хранение проб.	300

24.3. Некоторые распространенные методики в клиническом анализе	303
24.4. Иммуноанализ	308
Что мы узнали из этой главы?	317
Вопросы	317
Рекомендуемая литература	317
Глава 25	
Век генов – геномика и протеомика: секвенирование ДНК и анализ белков	319
25.1. Из чего мы состоим?	319
25.2. Что такое ДНК?	320
25.3. Проект «Геном человека»	323
25.4. Как осуществляется секвенирование генов?	325
25.5. Амплификация ДНК: полимеразная цепная реакция	326
25.6. Плазмиды и искусственные бактериальные хромосомы	327
25.7. Секвенирование ДНК	329
25.8. Секвенирование генома методом дробления	333
25.9. Полиморфизм отдельных нуклеотидов	333
25.10. ДНК-чипы	334
25.11. Эскиз генома человека	335
25.12. Геномика и протеомика: завершение рассказа	336
Что мы узнали из этой главы?	340
Вопросы	340
Задача	340
Рекомендуемая литература	341
Глава 26	
Отбор и анализ проб объектов окружающей среды	343
26.1. Получение представительных проб	343
26.2. Отбор и анализ проб воздуха	344
26.3. Отбор и анализ проб воды	355
26.4. Отбор проб грунта и донных отложений	357
26.5. Пробоподготовка для определения следовых количеств органических веществ	358
26.6. Загрязненные участки земель — что нужно анализировать?	359
26.7. Методики Агенства по охране окружающей среды США и системы измерений PBMS	359
Что мы узнали из этой главы?	360
Вопросы	360
Задачи	360
Рекомендуемая литература	361

Практические работы	363
Техника работы	
Работа 1. Техника взвешивания на аналитических весах	363
Работа 2. Техника работы с пипетками, бюретками и статистическая обработка данных	365
Гравиметрический анализ	
Работа 3. Гравиметрическое определение хлоридов	367
Работа 4. Гравиметрическое определение SO_3 в растворимых сульфатах.	371
Работа 5. Гравиметрическое определение никеля с диметилглиоксимом в никромовом сплаве	373
Кислотно-основное титрование	
Работа 6. Определение подвижных протонов в кислотах титрованием гидроксидом натрия	375
Работа 7. Определение общей щелочности в пробе технической соды	378
Работа 8. Определение бикарбонатов в крови при помощи обратного титрования . . .	381
Комплексонометрическое титрование	
Работа 9. Определение жесткости воды с ЭДТА	384
Осадительное титрование	
Работа 10. Определение серебра в сплаве по Фольгарду	386
Работа 11. Определение хлоридов в водорастворимом образце по Фаянсу	388
Потенциометрический анализ	
Работа 12. Определение pH шампуня для волос	390
Работа 13. Потенциометрическое определение фторидов в питьевой воде при помощи фторид-селективного электрода	392
Окислительно-восстановительное титрование	
Работа 14. Определение железа в сплаве или руде дихроматометрическим титрованием	394
Работа 15. Анализ растворов, содержащих гипохлориты натрия или пероксиды водорода, иодометрическим титрованием	398
Работа 16. Иодометрическое определение меди	402
Работа 17. Определение сурьмы титрованием раствором иода	403
Работа 18. Количественный микроанализ воды на жесткость методом косвенного перманганатометрического окислительно-восстановительного титрования	406
Потенциометрическое титрование	
Работа 19. Потенциометрическое титрование образца технической соды	410
Работа 20. Потенциометрическое титрование смеси хлоридов и иодидов	412
Методы молекулярной спектроскопии	
Работа 21. Спектрофотометрическое определение железа	414

Работа 22. Определение нитратного азота в воде	415
Работа 23. Экстракционно-спектрофотометрическое определение свинца в листьях	417
Работа 24. Спектрофотометрическое определение неорганического фосфора в сыворотке крови	419
Работа 25. Спектрофотометрическое определение марганца и хрома в их смеси	421
Работа 26. Экстракционно-спектрофотометрическое определение аспирина, фенацетина и кофеина в таблетках АРС в УФ-области спектра	424
Работа 27. Анализ смеси изомерных ксилолов методом ИК-спектromетрии	426
Работа 28. Флуориметрическое определение рибофлавина (витамина В ₂)	427

Методы атомной спектromетрии

Работа 29. Определение кальция методом атомно-абсорбционной спектromетрии . . .	428
Работа 30. Определение натрия методом атомно-эмиссионной спектromетрии в пламени	432

Хроматографические методы

Работа 31. Разделение аминокислот при помощи тонкослойной хроматографии	433
Работа 32. Газохроматографический анализ тройной смеси углеводов	436
Работа 33. Качественный и количественный анализ фруктовых напитков на витамин С методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	437
Работа 34. Анализ анальгетиков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	439

Кинетические методы анализа

Работа 35. Ферментативное определение глюкозы в крови	440
---	-----

Проточно-инжекционный анализ

Работа 36. Определение физических параметров аналитической проточно-инжекционной системы	443
Работа 37. Одноканальный проточно-инжекционный анализ: спектрофотометрическое определение хлоридов	447
Работа 38. Трехканальный проточно-инжекционный анализ: спектрофотометрическое определение фосфатов	448

Групповые эксперименты

Работа 39. Изучение процедур поверки методики и контроля качества	451
Работа 40. Тест на качество работы: расчет нормированных z-величин из массива результатов индивидуальных экспериментов	454

Приложение А

Литература по аналитической химии	455
-----------------------------------	-----

Приложение В

Обзор математических операций: экспоненциальная и логарифмическая функции, решение квадратного уравнения	459
---	-----

Приложение С	
Таблицы констант	464
Таблица С.1. Константы основной диссоциации	464
Таблица С.2. Константы кислотной диссоциации	465
Таблица С.3. Произведения растворимости	467
Таблица С.4. Константы устойчивости комплексов некоторых ионов металлов с ЭДТА ($M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$).	468
Таблица С.5. Некоторые стандартные и формальные окислительно-восстановительные потенциалы.	469
Приложение D	
Техника безопасности в лаборатории	473
Приложение E	
Периодическая система элементов в Интернете	474
Приложение F	
Ответы к задачам с четными номерами	476
Предметный указатель	483

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Я не могу быть равнодушным к цвету.
Я радуюсь ярким цветам и искренне огорчаюсь
блекло-коричневым.
Уинстон Черчилль

Методы молекулярной спектроскопии, особенно в видимой области, — одни из наиболее широко применяемых методов анализа. Они используются, в частности, в клинических лабораториях и в лабораториях, где изучают окружающую среду. Оборудование для этих методов доступно, и обычно с ним достаточно просто работать. В этой главе мы, во-первых, рассмотрим процесс поглощения излучения молекулами и его взаимосвязь со строением молекул; во-вторых, приведем количественные соотношения, связывающие количество поглощенного излучения с концентрацией поглощающего аналита (определяемого соединения); и, в-третьих, ознакомимся с оборудованием, необходимым для проведения анализа. Измерения можно проводить в инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях электромагнитного спектра. Выбор рабочего диапазона определяется доступностью приборов, наличием или отсутствием у анализируемого вещества окраски (или возможностью превращения его в окрашенное производное), присутствием функциональных групп, которые поглощают в УФ- или ИК-областях, и других поглощающих примесей. ИК-спектроскопия меньше подходит для количественного анализа, но более информативна для качественного (область «отпечатков пальцев») по сравнению со спектроскопией в УФ- и видимой областях. Спектрометры для видимой области обычно дешевле и проще, чем приборы для УФ-области.

Мы ознакомимся также с родственным методом — флуориметрией, в котором количество света, испущенного в результате возбуждения, связано с концентрацией. Это чрезвычайно чувствительный аналитический метод.

16.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом

В спектроскопических методах образец раствора поглощает электромагнитное излучение от подходящего источника, причем количество поглощенного излучения зависит от концентрации исследуемого соединения в растворе. Голубой цвет раствора, содержащего ионы меди, обусловлен поглощением излучения *дополнительного* (желтого) цвета из белого света и пропуском излучения голу-

Кто был первым спектроскопистом?

Вероятно, первым ученым-спектроскопистом можно считать Иоханнеса Маркуса Марци из Кронланда в Восточной Богемии (1595–1667). Он интересовался явлением радуги и проводил опыты для его объяснения. В его книге, опубликованной приблизительно в 1648 г. и название которой можно перевести как «Книга Таумеса о небесной радуге и природе цветов, которые мы видим, а также о происхождении радуги и причинах ее появления», он описал при каких условиях возникает радуга и рассказал о получении спектра при прохождении света через призму. Это явление (и радуга) было верно объяснено дисперсией света. Спустя 20 лет Ньютон провел аналогичные опыты и дал более строгое объяснение цветам радуги. Ньютон получил большую известность, но все-таки Марци был первым!

бого цвета (табл. 16.1). В спектрометрическом методе количество поглощенного желтого излучения должно быть измерено и соотнесено с концентрацией. Для лучшего понимания абсорбционной спектроскопии рассмотрим электромагнитный спектр и механизмы поглощения излучения молекулами.

Электромагнитный спектр

Для наших целей электромагнитное излучение можно рассматривать как форму лучистой энергии, которая распространяется в виде поперечной волны. Колебания происходят в направлениях, перпендикулярных направлению распространения; волновая природа излучения проиллюстрирована на рис. 16.1. Для описания волн используют или **длину волны** (расстояние, на которое волна распространяется за один цикл), или **частоту** (число циклов в единицу времени). Величина, обратная длине волны, называется **волновым числом**; оно соответствует числу волн, приходящихся на единицу длины. Для более детального изучения природы света и цвета можно рекомендовать сайт

Таблица 16.1

Цвета и интервалы длин волн в спектре

Поглощаемая длина волны, нм	Поглощаемый цвет	Пропускаемый цвет (дополнительный)
380–450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450–495	Голубой	Желтый
495–570	Зеленый	Фиолетовый
570–590	Желтый	Голубой
590–620	Оранжевый	Зеленовато-голубой
620–750	Красный	Сине-зеленый

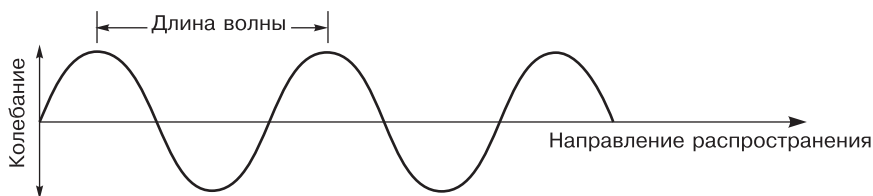


Рис. 16.1. Распространение волны электромагнитного излучения

<http://science.csustan.edu/tutorial/color/index.htm>, где также описаны основные цвета и их взаимодействие (сложение и вычитание).

Соотношение между длиной волны и частотой описывается формулой

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (16.1)$$

где λ — длина волны в сантиметрах (см)*, ν — частота в обратных секундах (c^{-1}) или герцах (Гц), c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/с). Волновое число обозначается $\bar{\nu}$ и измеряется в cm^{-1} :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (16.2)$$

Длины волн электромагнитного излучения охватывают диапазон от нескольких ангстрем до нескольких метров; для них используются следующие единицы измерения:

$$\begin{aligned} \text{ангстрем } (\text{\AA}) &= 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мкм} \\ \text{нанометр (нм)} &= 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{\AA} = 10^{-3} \text{ мкм} \\ \text{микрометр (мкм)} &= 10^{-6} \text{ м} = 10^4 \text{\AA} \end{aligned}$$

Длины волн *ультрафиолетового* и *видимого* излучения измеряются в нанометрах, а *инфракрасного* излучения — в микрометрах**. В инфракрасной области спектра часто вместо длин волн используют волновые числа. Величины длин волн УФ- и видимого излучения составляют порядка нанометров; для ИК-излу-

* Точнее, единицы измерения должны быть следующими: см на 1 цикл (для длины волны) и число циклов в секунду (для частоты), но обычно это просто подразумевается. Вместо [цикл/с] в настоящее время используют **герц** [Гц].

** При обозначении размерности величин вместо миллимикрон [ммк] предпочтительнее использовать нанометры [нм], аналогично в ИК-области термин «микрометр» [мкм] предпочтительнее, чем микрон [μ].

чения — порядка микрометров, но обычно используют обратные величины (волновые числа, см^{-1}). (Определения ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра приведены ниже.)

Электромагнитное излучение обладает определенной энергией. Энергия кванта излучения, называемого **фотоном**, связана с частотой или длиной волны следующим уравнением:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (16.3)$$

где E — энергия фотона в эргах, h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $6,62 \cdot 10^{-27}$ Эрг·с. Очевидно, что *чем меньше длина волны или больше частота, тем выше энергия*. Вот почему УФ-излучение солнца обжигает нас!

Следует отметить, что рождение квантовой теории было связано с попытками объяснить электронное строение атомов и свойства света. К концу XIX в. стало очевидно, что классические законы физики (т. е. классическая механика, созданная Исааком Ньютоном в XVII в.) не применимы для описания электронного строения. Новая теория, развитая в начале XX в., а именно квантовая механика, стала научным достижением, изменившим взгляд ученых на атом.

Как уже было отмечено, электромагнитный спектр можно разбить на области в соответствии с длиной волны излучения. Эти области показаны на рис. 16.2. В этой главе мы не будем рассматривать γ -излучение и рентгеновское излучение, хотя эти высокоэнергетические виды излучения, в принципе, можно использовать так же, как и излучение с более низкой энергией. *Ультрафиолетовая* область охватывает диапазон длин волн от 10 до 380 нм, но для аналитических целей наибольшее значение имеет интервал от 200 до 380 нм, называемый **ближней ультрафиолетовой областью** (или **областью кварцевого ультрафиолета**). Излучение с длиной волны менее 200 нм заметно поглощается воздухом, поэтому приходится работать в вакууме; отсюда произошло название **область**

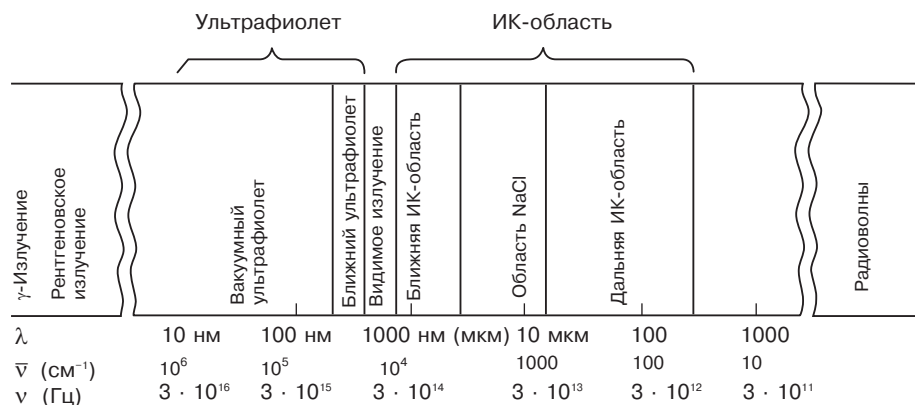


Рис. 16.2. Спектр электромагнитного излучения

вакуумного ультрафиолета. Область видимого излучения представляет собой лишь малую часть электромагнитного спектра. Излучение с этими длинами волн воспринимается глазом человека как цвет. Видимая область охватывает диапазон от ближней УФ-области (380 нм) до ~780 нм. **Область инфракрасного (ИК) излучения** простирается от ~0,78 мкм (780 нм) до 300 мкм, но для аналитических целей чаще всего используется диапазон от 2,5 до 15 мкм, что соответствует волновым числам от 4000 до 667 см⁻¹. Диапазон от 0,8 до 2,5 мкм называется **ближней инфракрасной областью**, диапазон от 2,5 до 16 мкм — **средней ИК-областью (областью NaCl)**, а более длинным волнам соответствует **дальняя ИК-область**. Низкоэнергетическое излучение (радио- или микроволны) мы также не будем рассматривать в этой главе. Такое излучение применяется, например, в спектроскопии ядерного магнитного резонанса — широко распространенного аналитического метода, который предоставляет информацию о ядрах атомов из исследования взаимодействия низкоэнергетического излучения с ними.

Каким образом вещество поглощает излучение?

Качественную картину поглощения излучения можно получить, рассматривая поглощение видимого света. Мы видим объекты окрашенными, потому что они пропускают или отражают только часть видимого света. Когда полихроматическое излучение (белый свет), содержащее весь спектр длин волн из видимого диапазона, проходит через объект, последний поглощает излучение определенных длин волн и пропускает остальное. Это прошедшее через объект излучение и воспринимается как цвет. Этот цвет является **дополнительным** к цвету поглощенного излучения. Аналогично, непрозрачные объекты поглощают часть излучения и отражают остальную, которая и создает цвет объекта.

В табл. 16.1 показано, как соотносятся воспринимаемые цвета с длиной волны излучения. Например, раствор перманганата калия поглощает зеленый свет с максимумом около 525 нм, а мы видим его фиолетовым.

Молекула может поглощать излучение в результате трех основных процессов; в любом случае она при этом переходит в состояние с более высокой внутренней энергией, причем приращение энергии равно энергии фотона поглощенного излучения ($h\nu$). Три типа внутренней энергии **квантуются**; это значит, что энергия может принимать только определенные значения, образуя систему дискретных уровней. Во-первых, молекула вращается вокруг своих различных осей; находясь на определенном уровне вращательной энергии, молекула может за счет поглощения излучения перейти на более высокий уровень вращательной энергии. Это — **вращательные переходы**. Во-вторых, атомы или группы атомов в молекуле колеблются относительно друг друга, и энергия этих колебаний также квантуется. Молекула может поглотить дискретное количество энергии и перейти на уровень с более высокой колебательной энергией. Это — **колебательные переходы**. В-третьих, электроны молекулы могут переходить на более высокие уровни электронной энергии. Это — **электронные переходы**.

Поскольку все эти виды энергии квантованы, соответствующие переходы могут происходить только при *определенном значении длины волны*, когда энергия фотона $h\nu$ равна интервалу между дискретными уровнями внутренней энергии. Однако для каждого типа переходов существует много *разных* возможных уровней энергии, поэтому может поглощаться излучение с разными длинами волн. Обычно переходы изображают с помощью диаграммы энергетических уровней (рис. 16.3). Относительные энергии переходов убывают в ряду: электронные > колебательные > вращательные, причем они различаются приблизительно на порядок. Для вращательных переходов достаточно низкой энергии (большие длины волн, микроволновая или дальняя ИК-область). Колебательные переходы требуют большей энергии (ближняя ИК-область), а для осуществления электронных переходов необходима еще более высокая энергия (видимая и УФ-области).

Вращательные переходы

Чисто вращательные переходы могут происходить в *дальней ИК-* или *микроволновой* области электромагнитного спектра (приблизительно от 100 мкм до 10 см), энергия в которых недостаточна для осуществления колебательных или электронных переходов. При комнатной температуре молекула обычно находится на нижнем уровне электронной энергии, называемом **основным состоянием** (E_0). Таким образом, чисто вращательные переходы происходят в основном электронном состоянии (A на рис. 16.3), хотя возможна и заметная заселенность



Рис. 16.3. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая изменения энергии при поглощении электромагнитного излучения: A — чисто вращательные переходы (дальняя ИК-область); B — вращательно-колебательные переходы (ближняя ИК-область); C — вращательно-колебательно-электронные переходы (видимая и УФ-области). E_0 — основное электронное состояние, E_1 — первое возбужденное электронное состояние

возбужденных состояний молекулы. Когда происходят только вращательные переходы, спектр поглощения состоит из дискретных *линий*, длины волн которых соответствуют определенным переходам. Следовательно, можно получить важную информацию о энергетических уровнях молекул, соответствующих вращательным переходам. Однако для аналитических целей этот диапазон используется редко.

Колебательные переходы

По мере увеличения энергии (уменьшения длины волны) к вращательным переходам *добавляются* колебательные, в результате становятся возможны различные вращательно-колебательные переходы. Молекула с *каждого* вращательного уровня нижнего колебательного уровня может перейти на разные вращательные уровни возбужденного колебательного уровня (*B* на рис. 16.3). Кроме того, может быть несколько разных возбужденных колебательных уровней со своим набором вращательных уровней у каждого. В результате наложения множества дискретных переходов получается спектр в виде полосы, огибающей «пики», соответствующие этим переходам. Длины волн этих полос можно связать с определенным типом колебаний молекулы. Такие спектры наблюдаются в средней и дальней ИК-областях. Типичные ИК-спектры показаны на рис. 16.4.

Электронные переходы

При еще более высоких энергиях (в видимой и УФ-областях) становятся возможны переходы между различными электронными уровнями, на которые дополнительно накладываются вращательные и колебательные переходы (*C* на рис. 16.3). В итоге появляется огромное число возможных переходов. И хотя все виды энергии квантованы и переходам соответствуют дискретные значения длин волн, их слишком много и они слишком близко расположены, чтобы разрешаться в виде отдельных линий или колебательных полос. Спектры получаются еще более «смазанными». Результирующий спектр содержит широкие (*огibaющие*) полосы поглощения; типичные примеры показаны на рис. 16.5 и 16.6.

Что же происходит с поглощенным излучением?

Время жизни возбужденных состояний молекулы очень мало, молекулы теряют энергию возбуждения и возвращаются в основное состояние. Однако большинство молекул не испускает эту энергию в виде фотона для той же длины волны, что и поглощенной, а дезактивируются в процессе столкновений, при этом избыток энергии теряется в виде теплоты, количество которой слишком мало, чтобы его можно было детектировать, а кинетическая энергия сталкивающихся молекул увеличивается. Именно по этой причине раствор или вещество окрашены. Если бы излучение испускалось обратно, то они выглядели бы бесцветными.* Иногда излучение все же испускается, обычно более длинноволновое. Это явление подробнее будет обсуждено в разд. 16.15 при рассмотрении явления флуоресценции.

* В случае плоскополяризованного излучения раствор все равно будет окрашен, так как испускаемое излучение должно распространяться во все стороны, как от точечного источника.

Рис. 16.4

Типичные инфракрасные спектры [26 *Frequently Used Spectra for the Infrared Spectroscopist*, Standart Spectra-Midget Edition]. Публикуется с разрешения Sadtler Standard Spectra®.

© Sadtler Research Laboratories, Inc.

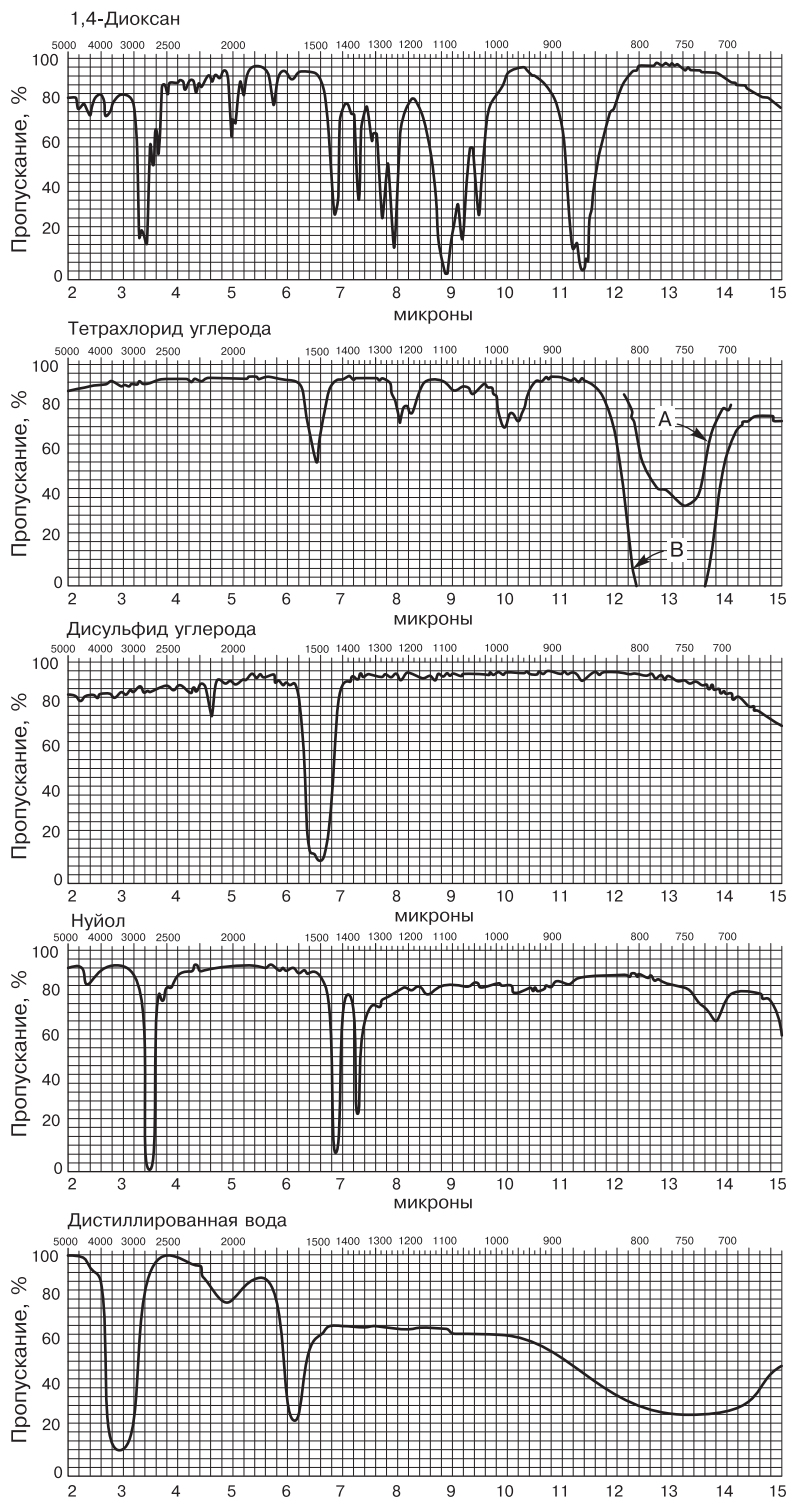


Рис. 16.5

Типичный спектр поглощения в видимой области. Винная кислота взаимодействует с β -нафтолом в серной кислоте: 1 — образец; 2 — раствор сравнения. С разрешения Pergamon Press, Ltd [G. D. Christian, *Talanta*, **16** (1969) 255]

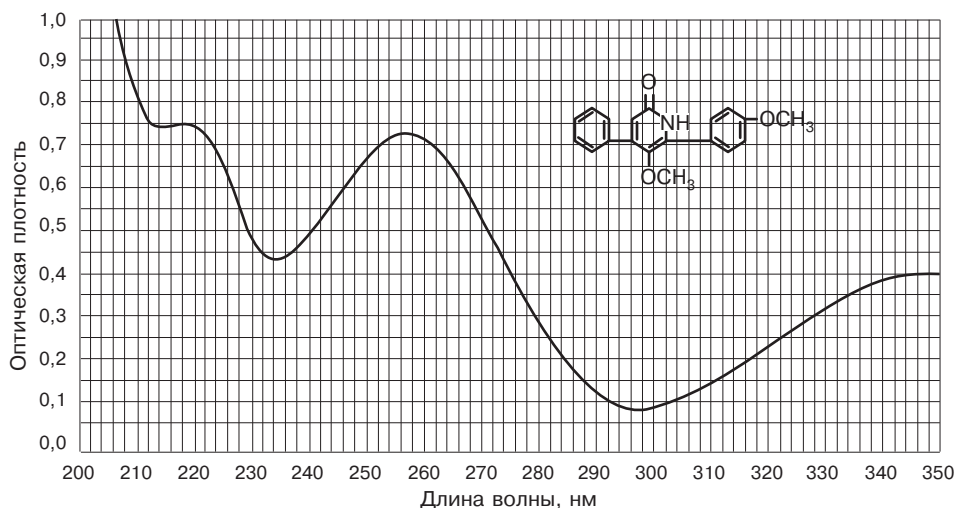
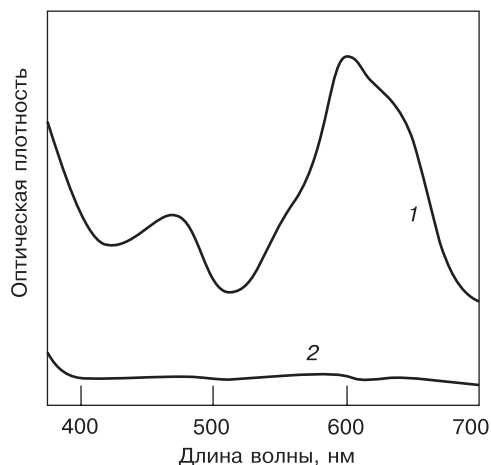


Рис. 16.6. Типичный УФ-спектр для 5-метокси-6-(*n*-метоксифенил)-4-фенил-2(1H)-пиридона в метаноле [Sadtler Standard Spectra-u.v.]. Публикуется с разрешения Sadtler Standard Spectra®. © Sadtler Research Laboratories, Inc.

16.2. Электронные спектры и молекулярная структура

Электронные переходы в видимой и УФ-областях спектра обусловлены поглощением излучения особыми группами, связями и функциональными группами, входящих в состав молекулы. Длина волны и интенсивность поглощения зависят от природы группы. Длина волны поглощаемого излучения соответствует

энергии, необходимой для перехода, а интенсивность поглощения определяется вероятностью перехода при взаимодействии электронной системы с излучением и полярностью возбужденного состояния.

Излучение	Тип переходов
Микроволновое	Вращательные
Инфракрасное	Вращательные/колебательные
Ближнее ИК	Колебательные
Видимое	Электронов валентных орбиталей
УФ	Электронные

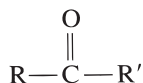
Типы переходов

Электроны в молекуле можно классифицировать по четырем различным типам.

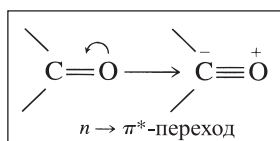
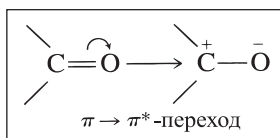
1. Электроны заполненных оболочек, которые не участвуют в связывании. Энергии их возбуждения очень высоки, и они не вносят вклада в поглощение в видимой и УФ-областях.
2. Электроны ковалентных одинарных связей (σ -связей). Их энергии возбуждения также слишком высоки, чтобы давать вклад в поглощение в видимой и УФ-областях (например, одинарные связи в насыщенных углеводородах $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).
3. Электроны свободных (несвязывающих) электронных пар валентной оболочки атомов (n -электроны), например, в атомах N, O, S и галогенов. Эти электроны связаны менее прочно, чем σ -электроны, и могут возбуждаться под действием видимого и УФ-излучения.
4. Электроны π -орбиталей (π -электроны), например, двойных и тройных связей. Эти электроны возбуждаются легче всего и обуславливают большинство электронных спектров поглощения в видимой и УФ-областях.

Электроны располагаются на орбиталях. В молекуле есть также *незаселенные* в нормальном состоянии орбитали, называемые **разрыхляющими орбиталями**. Они соответствуют энергетическим уровням возбужденных состояний и обозначаются как σ^* - или π^* -орбитали. Поглощение излучения приводит к переходу электрона на разрыхляющую орбиталь. Чаще всего совершаются переходы с π - и валентных (n) орбиталей на π^* -разрыхляющие орбитали: $\pi \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ соответственно. Несвязывающие n -электроны под действием коротковолнового излучения (длина волны менее 200 нм) могут также быть возбуждены до разрыхляющих σ^* -состояний: $n \rightarrow \sigma^*$.

Переходы типов $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ характерны для молекул кетонов



Электронные переходы можно представить с помощью схемы валентных связей:



Например, в спектре поглощения ацетона наблюдается интенсивный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ и слабый переход $n \rightarrow \pi^*$. Другой пример: для простых эфиров характерны переходы $n \rightarrow \pi^*$ -типа ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$). Однако они происходят под действием излучения с длиной волны менее 200 нм, поэтому простые эфиры, а также простые тиоэфиры ($\text{R}-\text{S}-\text{R}'$), дисульфиды ($\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$), алкиламины ($\text{R}-\text{NH}_2$) и алкилгалогениды ($\text{R}-\text{X}$) прозрачны (т. е. не имеют полос поглощения) в видимой и УФ-областях.

Вероятность переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ выше, чем $n \rightarrow \pi^*$ -переходов; интенсивность полос поглощения для первых выше. Типичные значения молярного коэффициента поглощения ϵ — количественного критерия интенсивности полосы — в максимумах полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов составляют от 1000 до 100000, в то время как для $n \rightarrow \pi^*$ -переходов они меньше 1000.

Поглощение изолированными хромофорами

Поглощающие группы в молекуле называют **хромофорами**. Молекулы, содержащие хромофоры, называются **хромогенами**. Другие группы — **ауксохромы** — сами не поглощают излучение, но они могут усиливать поглощение хромофора или сдвигать полосу поглощения последнего, если расположены рядом в молекуле. Примерами ауксохромов служат гидроксильные группы, аминогруппы и атомы галогенов. Все они имеют необобществленные (n) электроны, которые могут взаимодействовать с π -электронами хромофора (n - π -сопряжение).

Изменения в спектрах можно классифицировать следующим образом:

- 1) **батохромный сдвиг** — максимум поглощения смещается в сторону более длинных волн;
- 2) **гипсохромный сдвиг** — максимум поглощения смещается в

сторону более коротких волн; 3) **гиперхромный эффект** — коэффициент молярного поглощения увеличивается; 4) **гипохромный эффект** — коэффициент молярного поглощения уменьшается.

Небольшие структурные отличия в других частях молекулы мало влияют на спектры поглощения хромофоров. Например, ацетон (слева) и 2-бутанон (справа)



дают спектры очень похожие по форме и интенсивности полос. Но если структурное изменение более существенное или расположено рядом с хромофором, различие в спектрах можно заметить.

Поглощение двух изолированных хромофоров в молекуле (разделенных, по крайней мере, двумя одинарными связями), в принципе, независимо и аддитивно. Так, в молекуле $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNS}$ максимум поглощения группы CNS приходится на 245 нм, $\epsilon = 800$. В молекуле $\text{SNCCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNS}$ максимум поглощения приходится на 247 нм и приблизительно вдвое интенсивнее ($\epsilon = 2000$). Взаимодействие между хромофорами может повлиять на уровни электронной энергии и изменить спектр.

В табл. 16.2 перечислены наиболее типичные хромофоры и указано положение максимумов их поглощения.

Следует отметить, что точное значение длины волны полосы поглощения и ее интенсивность (вероятность перехода) рассчитать нельзя, поэтому для аналитических целей всегда используют стандартные образцы, находящиеся в строго определенных условиях (температура, растворитель, концентрация и т. д.), измерения выполняют на приборах одного и того же типа. Современные компьютеризированные приборы могут содержать каталог стандартных спектров для сравнения.



Поглощение сопряженными хромофорами

Если кратные (т. е. двойные, тройные) связи в молекуле разделены только одной одинарной связью, их называют сопряженными. π -Орбитали перекрываются, что уменьшает разницу в энергиях между соседними уровнями (орбиталями). В результате в спектрах поглощения наблюдается батохромный сдвиг и, как правило, увеличение интенсивности полос. Чем выше степень сопряжения (т. е. чем протяженнее система чередующихся двойных или тройных и одинарных связей), тем значительнее сдвиг. Сопряжение кратных связей с несвязывающими электронами (n - π -сопряжение) также приводит к изменениям в спектре

(например, $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2 \\ \diagup \end{array}$).


Таблица 16.2

Полосы поглощения типичных хромофоров

Хромофор		λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}
Название	Формула		
Амин	—NH ₂	195	2800
Этилен	—C=C—	190	8000
		195	1000
Кетон		270–285	18–30
	Альдегид	—CHO	210
Нитрогруппа	—NO ₂	210	Интенсивная
Нитритогруппа	—ONO	220–230	1000–2000
		300–400	10
Азогруппа	—N=N—	285–400	3–25
Бензол		184	46700
		202	6900
		255	170
Нафталин		220	112000
		275	5600
		312	175
Антрацен		252	199000
		375	7900

[M. M. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 4th ed. Copyright © 1948, 1951, 1958, 1965, by Litton Educational Publishing, Inc., с разрешения Van Nostrand Reinhold Company]

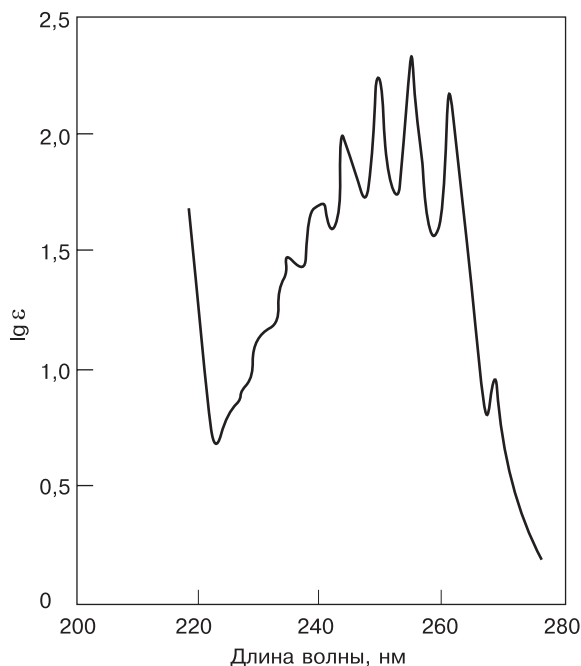
Поглощение ароматическими соединениями

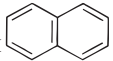
Ароматические соединения, содержащие фенильные группы или бензольные кольца, хорошо поглощают УФ-излучение. Для этих систем характерно сопряжение связей. Однако их спектры отличаются от спектров других сопряженных систем, в частности тем, что они заметно сложнее. В спектре бензола  присутствует интенсивная полоса поглощения при 200 нм ($\epsilon_{\max} = 6900$) и слабая по сравнению с ней полоса ($\epsilon_{\max} = 170$) в диапазоне от 230 до 270 нм (рис. 16.7). Слабая полоса имеет тонкую структуру, обусловленную плохо разрешенными колебательными переходами.

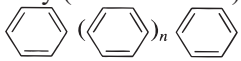
Введение заместителей в бензольное кольцо обычно приводит к сглаживанию тонкой структуры, батохромному сдвигу и увеличению интенсивности поглощения. Например, гидроксильная (—OH), метоксильная (—OCH₃), амино- (—NH₂), нитро- (—NO₂) и альдегидная (—CHO) группы усиливают поглощение приблизительно в 10 раз; такое сильное влияние объясняется *n*- π -сопряжением. Атомы галогенов и метильная (—CH₃) группа действуют как аукохромы.


Рис. 16.7

Ультрафиолетовый спектр бензола



Полиядерные ароматические соединения (с конденсированными бензольными кольцами), например нафталин , характеризуются более высокой степенью сопряжения, поэтому они поглощают в более длинноволновой области. Нафтацен (четыре цикла) имеет максимум поглощения при 470 нм (видимая область) и желтую окраску; у пентацена (пять циклов) максимум наблюдается при 575 нм, и он имеет голубую окраску (см. табл. 16.1).

В полифенильных соединениях  связанные в *пара*-положении (1,4) циклы способны к резонансному взаимодействию (сопряжению) в пределах всей системы; увеличение числа связанных циклов приводит к батохромному сдвигу (например, от 250 до 320 нм при изменении n от 0 до 4). В то же время циклы, связанные в *мета*-положении (1,3), к такому сопряжению не способны, и батохромный сдвиг не наблюдается вплоть до $n = 16$. Однако интенсивность поглощения увеличивается из-за аддитивности эффектов идентичных хромофоров.

Многие гетероциклические ароматические соединения, например пиридин , поглощают в УФ-диапазоне; введение заместителей вызывает в спектрах изменения, аналогичные описанным выше для фенильных соединений.

Индикаторные красители, применяемые в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании (см. гл. 8 и 14), представляют собой системы с обширным сопряжением и поэтому поглощают в видимой области. Удаление или присоединение протона или электрона заметно изменяет электронное распределение, и, соответственно, изменяется их цвет.

Что делать, если молекула не поглощает излучение?

Если соединение (органическое или неорганическое) не поглощает в УФ-или видимой областях, можно попытаться получить его производное, которое будет поглощать в этом диапазоне. Например, белки образуют окрашенные комплексы с медью(II) (биуретовая реакция). Металлы образуют интенсивно окрашенные хелаты со многими органическими осадительными реагентами (перечисленными в табл. 10.2 и др.), которые, в свою очередь, могут быть растворены или экстрагированы (см. гл. 18) с помощью такого органического растворителя, как этиленхлорид, и тогда светопоглощение раствора можно измерить методом спектрометрии. Механизм поглощения излучения неорганическими соединениями обсуждается ниже.

Спектрометрия в видимой и УФ-областях (особенно в видимой) широко используется в клинических лабораториях, часто с применением характерно окрашенных производных или продуктов реакции определяемого соединения. Например, креатинин крови реагирует с пикрат-ионом в щелочном растворе с образованием окрашенного продукта, поглощающего излучение с длиной волны 490 нм. Железо взаимодействует с *o*-фенантролином, и продукт реакции поглощает при 535 нм; неорганический фосфат образует с молибденом(VI) комплекс, который восстанавливается до молибденовой сини [содержащей Mo(V)], поглощающей при 660 нм; мочева кислота окисляется щелочным фосфоровольфрамом, образующийся при этом синий продукт восстановления фосфоровольфрама поглощает при 680 нм. Измерения в УФ-области используются для определения барбитуратов в щелочном растворе при 252 нм, а также контроля многих ферментативных реакций посредством наблюдения за изменением поглощения при 340 нм. Это связано с изменениями концентрации восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (NADH) — широко распространенного реагента или продукта в ферментативных процессах. Более подробно клинические измерения рассмотрены в гл. 24.

Почему неорганические хелаты поглощают так интенсивно?

Поглощение в УФ- или видимой области, характерное для многих комплексных соединений металлов, можно объяснить с помощью переходов следующих типов: 1) *возбуждение иона металла*; 2) *возбуждение лиганда*; 3) *переход с переносом заряда*. Возбуждение ионов металла в комплексе обычно характеризуется очень маленьким молярным коэффициентом поглощения (от 1 до 100), что неудобно для аналитических целей. Большинство используемых лигандов — это органические хелатообразующие реагенты, поглощение которых обсуждалось выше (возможны $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы). Комплексообразование с ионом металла, подобно протонированию молекулы, приводит к изменению длины волны и интенсивности поглощения, однако, как правило, эти изменения слабые.

Интенсивная окраска хелатов часто обусловлена переходами с переносом заряда, которые представляют собой перемещение электронов с иона металла на лиганд или, наоборот, с лиганда на ион металла. При этом электроны переходят с π -уровней лиганда или связывающих σ -орбиталей на свободные орбитали иона металла, либо со связывающих σ -орбиталей на свободные π -орбитали лиганда.

При таких переходах по сути происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция с участием иона металла и лиганда. Обычно ион металла восстанавливается, а лиганд окисляется, причем длина волны (энергия) в максимуме поглощения зависит от того, насколько легко происходит перенос электрона. Ион металла в низшей степени окисления в комплексе с лигандом с высоким сродством к электрону может быть окислен и без разрушения комплекса. Важным примером служит хелат железа(II) с 1,10-фенантролином.

Переходы с переносом заряда чрезвычайно интенсивны (типичные значения ϵ лежат в интервале от 10 000 до 100 000) и наблюдаются как в видимой, так и в УФ-областях. Интенсивность (легкость переноса заряда) увеличивается при увеличении степени сопряжения в лиганде. Такие комплексы металлов ярко окрашены благодаря сильному поглощению и очень удобны для определения следовых количеств металлов.

16.3. Поглощение в области инфракрасного излучения и молекулярная структура

Инфракрасная спектроскопия очень удобна для получения качественной информации о молекулах. Но для поглощения в ИК-диапазоне молекула должна обладать определенными свойствами.

Поглощение инфракрасного излучения

Не все молекулы поглощают в ИК-области. Для того чтобы поглощение происходило, *дипольный момент (полярность) молекулы должен изменяться*. Двухатомная молекула, чтобы поглощать, должна иметь постоянный дипольный момент, т. е. полярную ковалентную связь, в которой пара электронов обобществлена не поровну. (Исключение составляют более крупные молекулы, к которым это не относится.) Например, молекула азота $N \equiv N$ не имеет дипольного момента и не может поглощать в ИК-диапазоне. Несимметричные двухатомные молекулы, такие как монооксид углерода, имеют постоянный дипольный момент и поэтому поглощают в этой области. Молекула диоксида углерода $O=C=O$ не имеет постоянного дипольного момента, но при колебаниях молекулы он может возникать. Так, колебание типа $O \leftarrow C \leftarrow O$ приводит к дипольному моменту, и молекула может поглощать ИК-излучение (такой дипольный момент называют индуцированным или наведенным в отличие от симметричного колебания $O \Rightarrow C \leftarrow O$, в результате которого дипольный момент не возникает). Типы групп и молекул, поглощающих в ИК- и других областях, будут рассматриваться ниже.

Наше обсуждение ограничивается рассмотрением молекул, поскольку почти все поглощающие частицы в растворах имеют молекулярную природу. В случае же отдельных атомов (которые существуют в пламени или электрической дуге), очевидно, наблюдаются только электронные спектры, состоящие из узких линий, соответствующих определенным переходам. Подробнее атомные спектры рассмотрены в гл. 17.

[. . .]

Задача аналитической химии – охарактеризовать состав материального мира, то есть ответить на два важных вопроса: «что?» (качественный анализ) и «сколько?» (количественный анализ). Знание химического состава веществ необходимо в повседневной жизни.

В этой книге наряду с традиционными методиками приведены методики клинического и экологического анализа.