

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИИ  
КАФЕДРА: «ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ  
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

**ПО ДИСЦИПЛИНЕ:**

**«Технические исследование  
продуктов нефти и газа»**

Бухара 2012

Рассмотрено и утверждено на  
заседании учебно-методического  
совета Бух. ИТИВТ  
протокол № \_\_\_\_\_ от  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012г.

Рассмотрено на заседании  
кафедры «НГКИТ»  
протокол № \_\_\_\_\_ от  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012г.

СОСТАВИТЕЛЬ:

КОДИРОВА

С. С. МИРЗАЕВ, Н. Дж.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

В. Ю. ШМАРКОВСКИЙ

Б.З. АДIZОВ

## Оглавление

Наименование темы	стр.
Использование ЯМР спектроскопии при изучение строений органических соединений.	
Кондуктометрический и потенциометрический метод титрование.	
Оптические методы исследование. Фотоколориметр и спектрофотометр.	
Исследование органических соединений продуктов нефти и газа методом инфракрасной спектроскопии	
Количество - качественная исследование углеводородной смеси методом газожидкостной хроматографии	

## Лабораторная работа №1

### Использование ЯМР спектроскопии при изучение строений органических соединений.

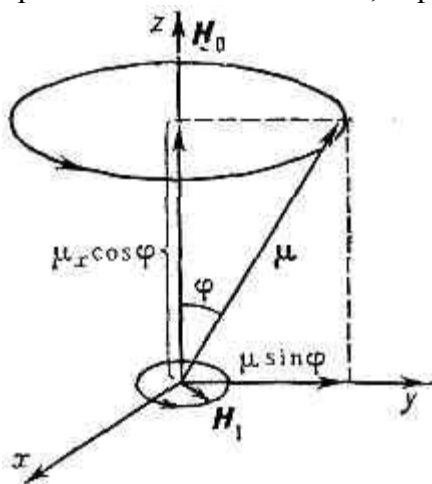
**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС** - (ЯМР), избирательное поглощение эл.-магн. энергии в-вом, обусловленное ядерным парамагнетизмом. ЯМР — один из методов радиоспектроскопии, наблюдается, когда на исследуемый образец действуют взаимно перпендикулярные магн. поля: сильное постоянное  $H_0$  и слабое радиочастотное  $H_1$  (106 — 107 Гц). Являясь квант. эффектом, ЯМР, как и др. виды магнитного резонанса, допускает классич. объяснение нек-рых своих особенностей. Большинство ат. ядер имеют собств. момент количества движения  $J = I\hbar$ , где  $I$  — ядерный спин. Спин обуславливает дипольный магн. момент ядра:

$$m = gJ = g\hbar I = gbI.$$

Здесь  $g$  — гиромагнитное отношение (для протона  $g_p = 2 \cdot 675$  рад-с<sup>-1</sup>),  $g$  — безразмерная величина, определяемая структурой ядра (яд.  $g$ -фактор), по порядку равная неск. ед.;  $b = e\hbar/m_p c$  — ядерный магнетон ( $m_p$  и  $e$  — масса и заряд протона). Магн. момент ядра  $m$  примерно в  $10^3$  раз меньше электронных моментов. В магн. поле  $H_0$  на магн. диполь действует вращающий момент, равный  $mH_0$ , и вектор  $m$  прецессирует вокруг направления  $H_0$  с частотой

$$\omega_0 = gH_0$$

под неизменным углом  $j$ . Такая прецессия создаёт переменный магн. момент ( $m \sin j$ , вращающийся в плоскости, перпендикулярной  $H_0$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Прецессия магн. момента и ядра в поле  $H_0$ ;  $j$  — угол прецессии.

Поле  $H_1$ , вращающееся в той же плоскости с частотой  $\omega$ , взаимодействует с моментом  $m$ ; вз-ствие становится заметным, если частота  $\omega$  близка к  $\omega_0$ , а направления вращения  $m$  и поля  $H_1$  одинаковы. При  $\omega = \omega_0$  наступает резонанс, если даже под действием очень слабого поля  $H_1$  проекция магн. момента диполя на  $H_0$  изменяется по величине.

Согласно квант. Модели, состояния яд. спина  $I$  и магн. момента  $m$  в поле  $H_0$  квантованы, т. е. компонента  $M_I$  спина  $I$  вдоль поля  $H_0$  может принимать одно из  $(2I+1)$  целочисленных значений, и условие:

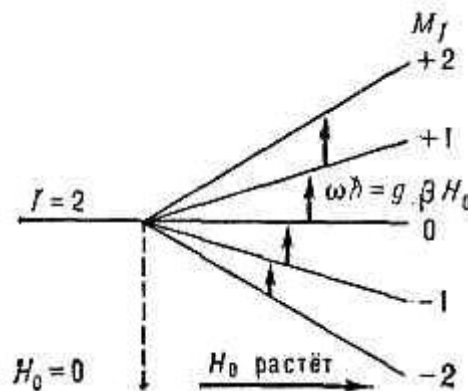
$$H = -mH_0 = mH_0 \cos j = -gbH_0 M_I$$

определяет систему из  $(2I+1)$  равноотстоящих уровней энергии, обусловленных вз-ствием яд. магн. момента с постоянным магн. полем  $H_0$ .

ЯМР возникает вследствие квант. Переходов ядер, индуцированных радиочастотным полем  $H_1$ , с нижних энергетич. уровней на вышележащие. Переходы сопровождаются поглощением эл.-магн. энергии. Поле  $H_1$  может быть линейно поляризованным, его можно разложить на 2 противоположно поляризованных по кругу поля, одно из к-рых и будет возбуждать ЯМР.

Частота переходов должна удовлетворять условию:

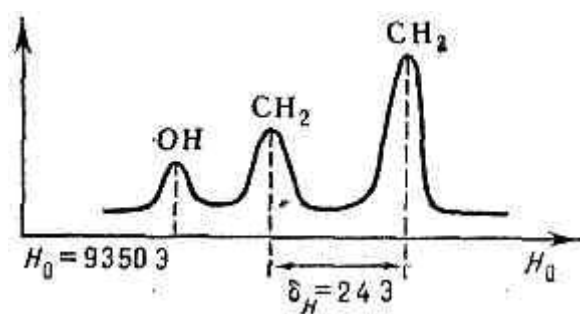
$$\omega = \frac{\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1}{\hbar} = \frac{g\beta H_0 \Delta M_I}{\hbar},$$



где  $DMI$  — разность магн. квант. чисел уровней (интенсивный ЯМР наблюдается при  $DMI=1$ ). ЯМР впервые наблюдался амер. физиком И. А. Раби в 1937 на изолированных ядрах в молекулярных и атомных пучках. В 1946 Э. Пёрселл и Ф. Блох (США) с сотрудниками разработали методы наблюдения ЯМР в конденсированных в-вах, где яд. моменты взаимодействуют между собой и с окружением. Эти два рода вз-ствий восстанавливают тепловое равновесие в образце (нормальное распределение ядер по уровням энергии), нарушаемое полем  $H_1$ , и тем самым позволяют наблюдать резонансное поглощение в конденсированной среде. Релаксац. процессы связаны с процессами установления и разрушения яд. намагниченности  $M$ . Прецессирующие в сильном поле  $H_0$  магн. моменты  $m$  имеют компоненты как вдоль  $H_0$ , так и перпендикулярно ему. Суммы тех и других для ед. объёма в-ва определяют продольную ( $M_z$ ) и поперечные ( $M_x$  и  $M_y$ ) яд. намагниченности.

Вз-ствие спинов между собой (спин-спиновое взаимодействие) не может изменить их суммарной энергии и влиять на установление значения  $M_z$ . Чтобы изменить  $M_z$ , необходим обмен энергией спинов с окружением (с и и н -р е ш ё т о ч н о е взаимодействие).  $M_x$  и  $M_y$ , напротив, изменяются вследствие спин-спинового вз-ствия и (в идеальном случае) не зависят от спин-решётчного вз-ствия. Скорости изменения  $M_z$ ,  $M_x$  и  $M_y$  характеризуют временами продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации. В жидкостях обычно  $T_1$  и  $T_2$  близки друг другу. Кристаллизация приводит к значит. уменьшению  $T_2$  (релаксационные процессы связаны с хар-ками движения молекул). В чистых диамагнитных кристаллах  $T_1$  достигает величины в неск. часов из-за малости внутрикристаллических полей и особенностей модуляции этих полей тепловыми колебаниями. Парамагнитные примеси приводят к резкому уменьшению  $T_1$ , обусловленному действием магн. полей примесных ионов; для парамагнитных жидких растворов  $T_1=10^{-3}$ — $10^{-4}$  с и зависит от концентрации парамагнитных молекул. Релаксац. процессы в металлах в основном определяются магн. вз-ствием эл-нов проводимости и ядер. Определяемое этим время  $T_1$  имеет при темп-ре 1—10 К значения от мс до десятков с, она зависит от темп-ры и чистоты образца.

Линия ЯМР имеет лоренцеву форму, определяемую в основном спин-спиновым вз-ствием, и ширину  $Dw$ , пропорц.  $1/T_2$ . В кристаллах спин-спиновое вз-ствие ядер обычно так велико, что линия расщепляется на неск. компонент. На форму линии оказывает влияние электрич. квадрупольный момент ядер, взаимодействующий с внутрикристаллич. электрич. полем. В сложных молекулах спектр одинаковых ядер атомов, занимающих неэквивалентные положения, состоит из ряда линий. Напр., 6 атомов водорода этилового спирта вызывают появление 3 линий (рис. 3), расстояние между к-рыми значительно больше ширины линий (при частоте 40 МГц и  $H_0=9350$  Э это расстояние  $dH=24$  Э). Этот, т. н. хим. сдвиг, возникает как следствие разл. вз-ствия эл-нов неэквивалентных атомов с полем  $H_0$ .



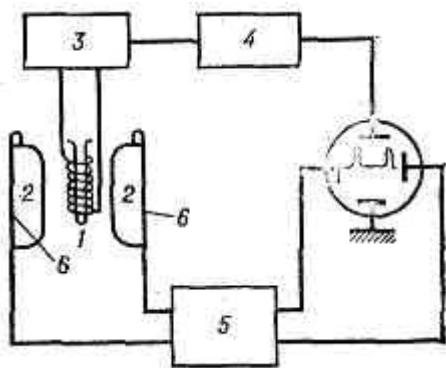
**Рис. 2.** Спектр ЯМР протонов в чистом этиловом спирте. Расщепление резонансных линий групп  $OH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$  обусловлено прямым спин-спиновым вз-ствием.

Хим. сдвиг позволяет судить о структуре молекул в-ва. Спектры ЯМР усложнены из-за т. н. непрямого спин-спинового вз-ствия ядер, осуществляемого через посредство спиновых и орбитальных моментов эл-нов. В металлах в результате вз-ствия эл-нов проводимости с

ядрами возникает сдвиг частоты (с д в и г Н а й т а).

ЯМР наблюдают с помощью радиоспектроскопов (спектроскоп ЯМР). Образец исследуемого в-ва помещают как сердечник в катушку генерирующего контура (поле  $H_1$ ), расположенного в зазоре магнита, создающего поле  $H_0$  так, что  $H_1 \perp H_0$  (рис. 4). При

$\omega = \omega_0$  наступает резонансное поглощение, что вызывает падение напряжения на контуре, в схему к-рого включена катушка с образцом.



**Рис. 3.** Схема спектрографа ЯМР: 1 — катушка с образцом; 2 — полюса магнита; 3 — ВЧ генератор; 4 — усилитель и детектор; 5 — генератор модулирующего напряжения; 6 — катушки модуляции поля  $H_0$ .

Падение напряжения детектируется, усиливается и подаётся на развёртку осциллографа. Поле  $H_0$  модулируется так, что оно меняется на неск. Э с частотой от 50 Гц до 1 кГц. Этой же частотой осуществляется горизонтальная развёртка осциллографа. На экране виден повторённый дважды сигнал поглощения. Аппаратура, применяемая для исследований разл. тонких эффектов ЯМР, сложнее, она снабжена автоматич. устройствами для записи спектров и т. п.

ЯМР как метод исследования ядер, атомов и молекул получил многообразные применения в физике, химии, биологии, технике. Исследованы механич., электрич. и магн. св-ва многих ядер, определены (с высокой точностью) нек-рые физ. константы, получены данные о св-вах в-в в жидком и крист. состояниях, о строении молекул, металлов, поведении в-в в живых организмах и т. д. На основе ЯМР разработаны способы измерения напряжённостей магн. полей, методы контроля хода хим. реакций и др.

(ЯМР) - резонансное поглощение эл.-магн. энергии в веществах, обусловленное ядерным парамагнетизмом; частный случай магнитного резонанса. ЯМР был открыт Ф. Блохом (F. Bloch) и Э. Парселлом (Э. Пёрселл, E. Purcell) (США) в 1946. ЯМР наблюдается в сильном пост. магн. поле  $H_0$ . при одноврем. воздействии на образец слабого радиочастотного магн. поля, перпендикулярного  $H_0$ . ЯМР обусловлен наличием у ядер спинов  $I$ , соответствующих им моментов кол-ва движения  $J = \hbar I$  и магн. моментов.

$$\mu = \gamma_{\text{я}} J = \gamma_{\text{я}} \hbar I = g_{\text{я}} \beta I.$$

Здесь  $g$  я- гиромагн. отношение ядер;  $g$  я- ядерный фактор спектроскопич. расщепления ( Ланде множитель), имеющий разные значения для разл. ядер;  $b = e\hbar/2M$  я- ядерный магнетон (  $M$ - масса ядра), к-рый по абс. величине почти в  $10^3$  раз меньше магнетона Бора. Спины ядер, обладающих нечётным массовым числом  $A$  (общее число протонов и нейтронов), имеют полуцелые значения, кратные  $1/2$ . Ядра с чётным  $A$  либо вообще не имеют спина ( $I=0$ ), если заряд  $Z$  (число протонов) чётный, либо имеют целочисленные значения спина (1, 2, 3 и т. д.).

Теоретическое описание. В соответствии с классич. представлениями, взаимодействие пост. магн. поля  $H_0$  с магн. моментом ядра  $m$  приводит к прецессии последнего вокруг  $H_0$ . с частотой

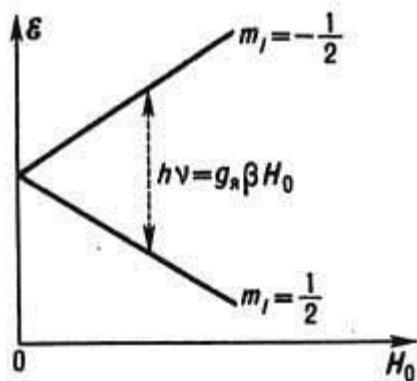
$$\omega_0 = \gamma_{\text{я}} H_0.$$

Резонансная частота  $\omega_0$  зависит от  $g$  я; для протонов при  $H_0 = 10^4$ . Э  $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 42,577$  МГц. Для др. ядер в том же магн. поле значения  $\nu_0$  лежат в диапазоне  $1 \div 10$  МГц. Радиочастотное магн. поле частоты  $\omega_0$ , перпендикулярное  $H_0$ , вызывает изменение угла прецессии, т. е. меняет величину проекции ядерного магн. момента на направление поля  $H_0$ . Это сопровождается резонансным поглощением эл.-магн. энергии и обнаруживается по возникновению эдс индукции в катушке, окружающей образец. Разл. ядра характеризуются разными значениями  $\omega_0$ , что позволяет их идентифицировать. Однако вследствие того, что ядерный парамагнетизм слаб (в  $10^5 \div 10^8$  раз слабее электронного парамагнетизма), ЯМР удаётся наблюдать только на образцах с большим числом исследуемых ядер (обычно  $\gtrsim 10^{16}$ ) и с помощью высокочувствительных приборов и спец. методик.

Согласно квантовой теории, в поле  $H_0$  состояния ядерного спина квантованы, т. е. его проекция  $m_I$  на направление поля может принимать только одно из значений:  $+I, + (I-1), \dots, -I$ . В простейшем случае изолированных, невзаимодействующих ядер энергия взаимодействия их магн. моментов  $m$  с полем описывается гамильтонианом, собств. значения которого характеризуют систему  $2I+1$  эквидистантных энергетич. уровней (рис. 1):

$$\mathcal{E} = -\gamma_{\pi} \hbar H_0 m_I.$$

Расстояние между ними  $\Delta \mathcal{E} = -\gamma_{\pi} \hbar H_0$ . Переменное эл.-магн. поле может вызвать переходы между этими уровнями в соответствии с правилами отбора  $\Delta m_I = \pm 1$ .



**Рис. 4.** Схема энергетических уровней протона в магнитном поле ( $I=1/2$ ).

Поэтому при наличии поперечного осциллирующего магн. поля, удовлетворяющего условию резонанса, происходит поглощение эл. - магн. энергии:

$$\hbar \omega_0 = \Delta \mathcal{E} = \gamma_{\pi} \hbar H_0 = g_{\pi} \beta H_0.$$

Из выражения (4) видно, что измерение резонансной частоты  $\omega_0$  позволяет определить  $g_{\pi}$ ,  $g_{\pi}$  и, следовательно, идентифицировать исследуемые ядра.

Релаксационные процессы. Ширина линии. О поглощении энергии эл.-магн. поля при резонансных переходах можно говорить, если число индуцированных переходов с ниж. уровня на верхний превышает число переходов в обратном направлении. При тепловом равновесии ниж. уровень  $\mathcal{E}_1$  более заселён, чем верхний  $\mathcal{E}_2$ , в соответствии с Больц-мана распределением:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\Delta \mathcal{E}/kT} = e^{g_{\pi} \beta H_0/kT}.$$

Здесь  $T$  - темп-ра;  $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$ ;  $N_1, N_2$  - населённости ниж. и верх. уровней. При непрерывном воздействии резонансным радиочастотным полем величины  $N_1$  и  $N_2$  могут выравниваться и резонансное поглощение может прекратиться (т. е. наступит насыщение).

Однако наряду с выравниванием населённостей уровней при резонансном поглощении энергии имеют место релаксационные процессы взаимодействия спиновой системы со всей совокупностью окружающих её частиц, обладающих всеми, кроме спиновой, степенями свободы движения, - с атомами кристаллич. решётки, с частицами жидкости или газа и т. п. (процессы т. н. с п и н-р е ш ё т о ч н о й р е л а к с а ц и и). Они сопровождаются безызлучательными (релаксационными) переходами между разл. состояниями ядер. Спин-фононное взаимодействие вследствие конечного времени жизни  $t_1$  возбуждённого состояния ядра приводит к размытию энергетич. уровней ядра и к изменению энергии системы спинов в поле  $H_0$ , определяемой продольной (вдоль  $H_0$ ) компонентой проекции магн. момента. Поэтому  $t_1$  наз. в р е м е н е м п р о д о л ь н о й р е л а к с а ц и и. Размытие уровней, в свою очередь, приводит к т. н. однородному уширению линии спектра ЯМР, пропорциональному  $t_1^{-1}$ .

В твёрдых телах и жидкостях существенны также процессы спин-спинового взаимодействия ядер. Они вызывают относит. изменение энергии спиновых состояний (т. е. вызывают размытие уровня), не изменяя времени жизни состояния. Полная энергия всей спиновой системы не изменяется. С п и н-с п и н о в а я р е л а к с а ц и я характеризуется временем  $t_2$ . Примером спин-спиновых взаимодействий может служить прямое магн. диполь-дипольное взаимодействие магн. моментов соседних ядер в кристаллич. решётке. Каждый из двух взаимодействующих одинаковых диполей создаёт в месте расположения другого (на расстоянии  $r$ ) локальное магн. поле  $H_{\text{лок}}$ . Полное поле, воздействующее на ядерный магн. момент, определяется суммой  $H_0 + H_{\text{лок}}$ , а также поперечной переменной составляющей  $H(t)$  поля, создаваемого проекцией магн. момента

прецессирующего соседнего диполя. Перем. поперечное поле  $H(t)$  будет действовать подобно радиочастотному полю, приводя к релаксации (со временем  $t_2$ ) поперечной составляющей вектора магн. момента (отсюда термин "время поперечной релаксации"). Спин-спиновая релаксация также приводит к уширению спектральной линии. В случае диполь-дипольного взаимодействия локальное поле (как и неоднородное по образцу поле  $H_0$ ) вызывает т. н. неоднородное уширение, и поперечная релаксация, характеризующаяся временем  $t_2$ , уширяет линию неоднородно. В непроводящих электрич. ток твёрдых телах и в полупроводниках обычно  $t_1 \gg t_2$ . Значения  $t_1$  лежат в широких пределах от  $10^{-4}$  с для растворов парамагн. солей до неск. часов для чистых диамагн. кристаллов. Значения  $t_2$  изменяются от  $10^{-4}$  с для кристаллов до нескольких с для диамагн. жидкостей.

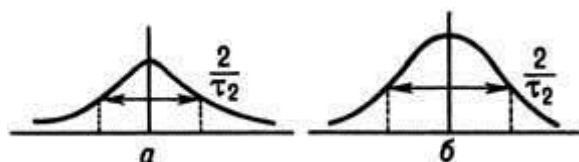
Однородно уширенная спектральная линия описывается кривой Лоренца, характеризующей затухающие колебания осциллятора (рис. 2, а):

$$f(\nu) = \frac{2\tau_2}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2\tau_2^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\Delta\nu)^2 + (\nu - \nu_0)^2},$$

где  $\Delta\nu = (2\pi t_2)^{-1}$ . Полуширина линии составляет  $2/t_2$ . В твёрдых телах, где диполь-дипольные взаимодействия можно представить как набор разл. локальных эфф. магн. полей, спектральная линия может быть описана кривой Гаусса (рис. 2, б):

$$f(\nu) = \frac{\tau_2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\tau_2^2(\nu - \nu_0)^2}{2}\right] = \frac{1}{(2\pi\langle\Delta\nu^2\rangle)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\langle\Delta\nu^2\rangle}\right].$$

Здесь  $\langle\Delta\nu^2\rangle$  -среднеквадратичное отклонение, или т. н. второй момент. В жидкостях и газах тепловое движение ядер усредняет дипольное и нек-рые др. виды взаимодействий. Спектральные линии сужаются до долей Гц (эта область исследования ЯМР наз. спектроскопией высокого разрешения). В кристаллах ширина линии ЯМР определяется величиной полей неподвижных соседних парамагн. ядер. Линии имеют ширину 102-103 Гц и гауссову форму [4-6]. Теория позволяет из анализа формы и угл. зависимости (угол между полем  $H_0$  и кристаллографич. направлениями) спектра ЯМР монокристалла определять расстояние между парамагн. ядрами, углы между их валентными связями, характер окружающих атомов и др.



**Рис. 37.** Форма спектральных линий: а- лоренцева, б- гауссова.

Плавнение кристалла сопровождается сужением спектральных линий ЯМР за счёт теплового движения, усредняющего магн. взаимодействия ядер, и их диффузионного перемешивания. Сужение спектральных линий заметно проявляется, когда частота перескоков парамагн. атома  $\sim 10^4$  Гц. Метод ЯМР применяется для исследования диффузионной подвижности атомов в суперионных проводниках или твёрдых электролитах [5].

На времена релаксации, ширину и форму линий ЯМР оказывает влияние взаимодействие электрич. квадруполь-ного момента ядра (при  $I > 1/2$ ), характеризующего несферичность ядер, с локальным электрич. полем в кристалле. Квадрупольное взаимодействие может дать расщепление магн. подуровней ядер, по величине сравнимое и даже превосходящее расщепление в магн. поле. В частности, почти все элементы в соединениях А III В V имеют большие величины ядерных спинов  $I$  и их ядра обладают значит. квадрупольными моментами. Особенно заметно проявление ядерных квадрупольных эффектов при взаимодействии с заряж. примесями или дефектами в полупроводниках.

Влияние электронов. В сильнолегированных полупроводниках могут проявляться эффекты ЯМР, характерные для металлов, в частности сдвиг резонансных частот (сдвиг Найта). Этот сдвиг обусловлен тем, что во внеш. поле  $H_0$  электроны проводимости



создают в месте расположения ядра пост. магн. поле, смещающее резонансную частоту  $\omega_0$  (обычно увеличивающее её по сравнению с полупроводником, имеющим малую концентрацию свободных носителей заряда).

Экранирующее действие электронной оболочки атома также приводит к сдвигу резонансной частоты (хим. сдвиг). Магн. поле  $H_0$  индуцирует в электронной оболочке атома электронные токи, создающие дополнит. поле на ядрах, противоположное внеш. полю. Этот сдвиг пропорционален  $H_0$  и составляет  $10^{-3} \div 10^{-6}$  от  $H_0$ . Хим. сдвиг меньше сдвига Найта, а его знак противоположен. Хим. сдвиг зависит от структуры электронных оболочек и от характера хим. связей, что позволяет по величине сдвига судить о структуре молекул или примесных комплексов.

С учётом перечисленных факторов гамильтониан системы парамагн. ядер в твёрдом теле может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_\sigma + \mathcal{H}_K.$$

Здесь  $\mathcal{H}_H$ -оператор взаимодействия с магн. полем (зе-емановский член),  $\mathcal{H}_d$ -гамильтониан спиновых (диполь-дипольных) взаимодействий,  $\mathcal{H}_Q$ -гамильтониан квадрупольных взаимодействий,  $\mathcal{H}_\sigma$ -хим. сдвиг,  $\mathcal{H}_K$ -сдвиг Найта.

Экспериментальные методы. ЯМР наблюдают, изменяя либо  $H_0$  (стационарный метод), что технически удобнее, либо частоту перемен. поля (импульсный метод). Для наблюдения ЯМР стационарным методом необходимо создать магн. поле высокой степени однородности, величину к-рого  $H_0$  можно плавно изменять. Образец помещается в индукц. катушку между полюсами магнита. Катушка используется и для возбуждения радиочастотного поля  $H_1$ , и для регистрации изменений сопротивления перемен. току, к-рые происходят в момент резонанса [схема Пар-селла (Пёрселла)]. По схеме Блоха перпендикулярно катушке с образцом располагается отд. катушка приёмного устройства. Скорость прохождения через резонанс в стационарном методе выбирается меньше скорости релаксационных процессов. При резонансе в катушке возникает радиочастотный индукц. сигнал, содержащий различающиеся по фазе на  $90^\circ$  составляющие, пропорциональные дисперсии и поглощению эл.-магн. энергии (т. е. сигнал дисперсии и сигнал поглощения). Обычно регистрируют сигнал поглощения, что позволяет улучшить разрешение близлежащих линий спектра. Для обнаружения слабых сигналов используются мостовые схемы и синхронное детектирование на частоте модуляции поля  $H_0$  с последующим усилением. Сигнал регистрируется самописцем или осциллографом.

Стационарные методы ЯМР относительно просты и надёжны, им свойственна существ. однозначность интерпретации результатов. Однако при исследовании широких линий ЯМР в твёрдых телах большую информацию о механизмах ядерных взаимодействий можно получить с помощью импульсных (нестационарных) методов с использованием фурье-преобразований. Применение этих методов ЯМР обусловлено возможностью усреднения нек-рых взаимодействий и сужением широких линий, хотя нек-рые взаимодействия можно усреднить, не пользуясь импульсным режимом, напр. за счёт усреднения движений ядер в координатном пространстве. Гамильтониан диполь-дипольного спин-спинового взаимодействия содержит множитель  $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ , где  $\theta$  - угол между направлением  $H_0$  и радиусом-вектором, соединяющим спины ядер  $I$ . Обращение в 0 этого множителя происходит при угле  $\theta_{ij} = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54^\circ 44'$ , поэтому быстрое вращение образца (до 105 об/мин) под углом  $\theta$  усредняет часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия в монокристалле и приводит к сужению спектральной линии.

Усреднение спиновых взаимодействий при использовании импульсного метода-ЯМР происходит за счёт "взбалтывания" спинов ядер, практически не смещающихся из узлов неподвижного кристалла. Применение последовательности импульсов радиочастотного поля  $H_1$  с длительностью, меньшей времени спин-спин-релаксации  $T_2$ , позволяет осуществить селективное усреднение нек-рых взаимодействий и исследовать хим. сдвиг и характер межатомных связей в кристаллах [6].

Методы ЯМР широко используются в органич. химии для изучения структуры и состава хим. соединений, а также при исследовании динамики и механизмов нек-рых хим. реакций. Спектры узких линий ЯМР характеризуются хим. сдвигами групп линий, их структурой (числом линий в группе) и интенсивностью поглощения, пропорциональной концентрации исследуемых атомов в определённом окружении. Т. о., по спектрам ЯМР можно определить вид и расположение атомов, окружающих парамагн. ядро, электронную структуру и характер внутримолекулярных взаимодействий. Парамагн. ядро водорода, входящего в разл. органич. молекулы, обладает наиб. величиной магн. момента по сравнению с др. ядрами и является удобным объектом для наблюдения ЯМР (протонный магн. резонанс, ПМР). Величины хим. сдвигов узких линий ПМР в разл. комплексах и соединениях позволяют получить, напр., сведения о характере водородных связей. Для органич. соединений существуют таблицы и диаграммы хим. сдвигов водорода в разл. молекулах [3]. Наряду с протонами в качестве парамагн. зондов в хим. соединениях могут использоваться ядра  $^{19}\text{F}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ .

В твёрдых телах из-за отсутствия усреднения спин-спиновых взаимодействий наблюдаются широкие линии ЯМР. При исследовании ЯМР в металлах по величине сдвига Найта можно определить магн. восприимчивость  $\chi_s$  и электронную плотность на исследуемом ядре. Сдвиги Найта исследовались также в жидких металлах (с узкими линиями ЯМР) и сверхпроводниках I и II рода.

В ионных кристаллах диэлектриков с малым числом свободных электронов может проявиться хим. сдвиг спектральной линии ЯМР. Однако из-за большой ширины спектральной линии в стационарных методах ЯМР хим. сдвиги определяются с трудом и для их исследования обычно используется импульсная методика ЯМР.

Применение ЯМР в исследованиях полупроводников. Измерение зависимости времени спин-решёточной релаксации на ядрах  $^{29}\text{Si}$ -изотопа кремния с отличным от 0 спином - от концентрации электронов и дырок в полупроводнике, а также от степени его компенсации позволяет проверить теоретич. модели релаксационных процессов и их особенности в полупроводниках электронного (n) и дырочного (p) типов проводимости. По изменению характера спин-решёточной релаксации на ядрах  $^{29}\text{Si}$  и появлению сдвига Найта при концентрации носителей заряда  $n = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  можно установить переход от полупроводникового к металлич. типу проводимости, а также характер этого перехода. Аналогичные исследования осуществлены на ядрах  $^{73}\text{Ge}$  ( $I \neq 0$ ) в монокристаллах германия. Ядра всех элементов, образующих решётку соединений АПВ, за исключением Р ( $I=1/2$ ), обладают квадрупольными моментами  $Q \neq 0$ . Это проявляется и в температурных зависимостях релаксационных характеристик, в частности в ускорении спин-решёточной релаксации за счёт квадрупольных эффектов.

Химический сдвиг тем больше, чем больше число электронов в оболочке атома и чем меньше эфф. заряд оболочек соседних атомов в кристалле. Наиб. исследованы соединения АПВ, в к-рых хим. сдвиг достигает 102-103 миллионных долей от Н0. Величины хим. сдвига на ядрах  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  коррелируют со значениями эфф. заряда соседних ядер.

ЯМР применяется также для изучения адсорбции газов и жидкостей поверхностью полупроводников. Адсорбция парамагн. ядер уменьшает подвижность ядерных спинов жидкой или газообразной фазы, что приводит к изменению ширины спектральной линии ЯМР. Адсорбция влияет также на времена спин-спиновой и спин-решёточной релаксаций.

Величина диполь-дипольного взаимодействия парамагн. ядер изменяется в зависимости от ориентации магн. поля Н0 относительно кристаллографич. осей. Изучение этой анизотропии даёт возможность определить взаимную ориентацию спинов ядер, расстояния между ядрами, характер и симметрию ближайшего окружения парамагн. центра, а также исследовать структурные дефекты кристаллов. При взаимодействии большого числа парамагн. ядер анализ сложных спектров ЯМР осуществляют с помощью т. н. второго момента спектральной линии, к-рый при взаимодействии одинаковых ядер

описывается ф-лой Ван Флека [1, 2]. Второй момент определяется среднеквадратичной величиной локальных магн. полей, созданных на ядре всеми др. ядерными диполями. Каждая структурная модель характеризуется определ. значениями величины второго момента, что успешно применяется при анализе структуры стеклообразных полупроводников. Существуют программы Для расчёта на ЭВМ вторых моментов линий ЯМР по структурным моделям для монокристаллов произвольной сингонии.

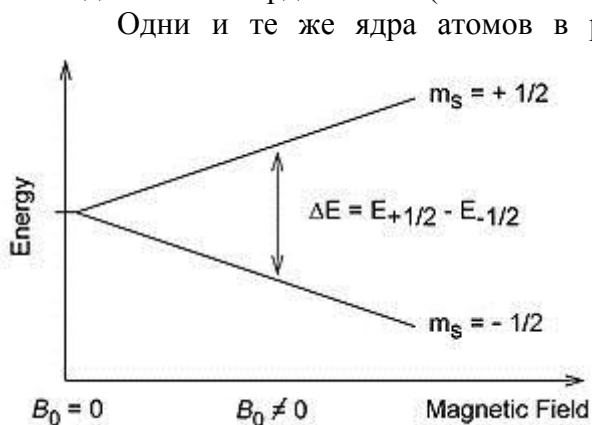
Для соединений АПВ с решёткой ZnS исследованы разл. магн. взаимодействия и их влияние на второй момент спектральной линии. Аналогичные расчёты позволили оценить концентрацию собств. дефектов в GaAs, установить их вид, место нахождения и заряд [10]. Изучение влияния примесей на форму спектров ЯМР позволяет определить положение примесей в решётке и их концентрации, а также влияние примесей на эффекты экранирования градиентов электр. полей в кристалле.

Исследования методом ЯМР протонов в гидрированном аморфном Si обнаружили кластеры моногидратов и позволили определить их ср. размеры.

При исследовании полупроводниковых кристаллов широко используются методы двойного электронно-ядерного резонанса и оптич. поляризации ядер

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)** — резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте  $\nu$  (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Явление ядерного магнитного резонанса было открыто в 1938 году Исааком Раби в молекулярных пучках, за что он был удостоен нобелевской премии 1944 года. В 1946 году Феликс Блох и Эдвард Миллз Парселл получили ядерный магнитный резонанс в жидкостях и твердых телах (нобелевская премия 1952 года).



Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.

Физика ЯМР

Расщепление энергетических уровней ядра

с  $I = 1/2$  в магнитном поле

В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуцелым спином  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Ядра с чётными массовым и зарядовым числами (чётно-чётные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер магнитный момент отличен от нуля.

Таким образом, ядра обладают угловым моментом  $J = \hbar I$ , связанным с магнитным моментом  $\mu$  соотношением

$$\mu = \gamma J,$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $I$  — спиновое квантовое число,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение.

Угловой момент и магнитный момент ядра квантованы, и собственные значения проекции и углового и магнитного моментов на ось  $z$  произвольно выбранной системы координат определяются соотношением

$$J_z = \hbar \mu_I \mu_z = \gamma \hbar \mu_I,$$

где  $\mu_I$  — магнитное квантовое число собственного состояния ядра, его значения определяются спиновым квантовым числом ядра

$$\mu_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$$

то есть ядро может находиться в  $2I + 1$  состояниях.

Так, у протона (или другого ядра с  $I = 1/2$  —  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и т. п.)  $\mu_z$  может находиться только в двух состояниях

$$\mu_z = \pm \gamma \hbar I = \pm \hbar/2,$$

такое ядро можно представить как магнитный диполь, z-компонента которого может быть ориентирована параллельно либо антипараллельно положительному направлению оси z произвольной системы координат.

Следует отметить, что в отсутствие внешнего магнитного поля все состояния с различными  $\mu_z$  имеют одинаковую энергию, то есть являются вырожденными. Вырождение снимается во внешнем магнитном поле, при этом расщепление относительно вырожденного состояния пропорционально величине внешнего магнитного поля и магнитного момента состояния и для ядра со спиновым квантовым числом  $I$  во внешнем магнитном поле появляется система из  $2I+1$  энергетических уровней

$-\mu_z B_0, -\frac{I-1}{I}B_0, \dots, \frac{I-1}{I}B_0, \mu_z B_0$ , то есть ядерный магнитный резонанс имеет ту же природу, что и эффект Зеемана расщепления электронных уровней в магнитном поле.

В простейшем случае для ядра со спином с  $I = 1/2$  — например, для протона, расщепление

$$\delta E = \pm \mu_z B_0$$

и разность энергии спиновых состояний

$$\Delta E = 2\mu_z B_0$$

Химическая поляризация ядер

При протекании некоторых химических реакций в магнитном поле в спектрах ЯМР продуктов реакции обнаруживается либо аномально большое поглощение, либо радиоизлучение. Этот факт свидетельствует о неравновесном заселении ядерных зеемановских уровней в молекулах продуктов реакции. Избыточная заселённость нижнего уровня сопровождается аномальным поглощением. Инверсная заселённость (верхний уровень заселён больше нижнего) приводит к радиоизлучению. Данное явление называется химической поляризацией ядер.

#### Ларморовские частоты некоторых атомных ядер

Ядро	Ларморовская частота в МГц при 0,5 Тесла	Ларморовская частота в МГц при 1 Тесла	Ларморовская частота в МГц при 7,05 Тесла
$^1\text{H}$ (Водород)	21,29	42,58	300.18
$^2\text{D}$ (Дейтерий)	3,27	6,53	46,08
$^{13}\text{C}$ (Углерод)	5,36	10,71	75,51
$^{23}\text{Na}$ (Натрий)	5,63	11,26	79.40
$^{39}\text{K}$ (Калий)	1,00	1,99	

Частота для резонанса протонов находится в диапазоне коротких волн (длина волн около 7 м).

Сердцем спектрометра ЯМР является мощный магнит. В эксперименте, впервые осуществленном на практике Пёрселлом, образец, помещенный в стеклянную ампулу диаметром около 5 мм, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор высокой добротности. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем записывается самописцем. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Так как идущие от моста токи весьма малы, снятием одного спектра не ограничиваются, а делают несколько десятков проходов. Все полученные сигналы суммируются на итоговом графике, качество которого зависит от отношения сигнал/шум прибора.

В данном методе образец подвергается радиочастотному облучению неизменной частоты, в то время как сила магнитного поля изменяется, поэтому его еще называют методом непрерывного облучения (CW, continuous wave).

Традиционный метод ЯМР-спектроскопии имеет множество недостатков. Во-первых, он требует большого количества времени для построения каждого спектра. Во-вторых, он очень требователен к отсутствию внешних помех, и как правило, получаемые спектры имеют значительные шумы. В-третьих, он непригоден для создания спектрометров высоких частот (300, 400, 500 и более МГц). Поэтому в современных приборах ЯМР используется метод так называемой импульсной спектроскопии (PW), основанной на фурье-преобразованиях полученного сигнала. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля.

В отличие от CW-метода, в импульсном варианте возбуждение ядер осуществляют не «постоянной волной», а с помощью короткого импульса, продолжительностью несколько микросекунд. Амплитуды частотных компонент импульса уменьшаются с увеличением расстояния от  $\nu_0$ . Но так как желательно, чтобы все ядра облучались одинаково, необходимо использовать «жесткие импульсы», то есть короткие импульсы большой мощности. Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на один-два порядка. Мощность достигает нескольких тысяч ватт.

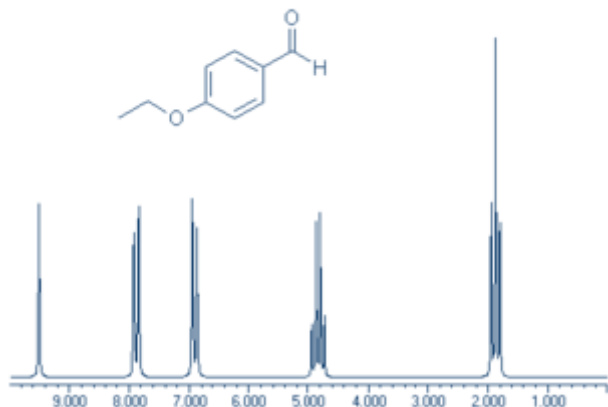
В результате импульсной спектроскопии получают не обычный спектр с видимыми пиками резонанса, а изображение затухающих резонансных колебаний, в котором смешаны все сигналы от всех резонирующих ядер — так называемый «спад свободной индукции» (FID, free induction decay). Для преобразования данного спектра используют

математические методы, так называемое фурье-преобразование, по которому любая функция может быть представлена в виде суммы множества гармонических колебаний.

#### Спектры ЯМР

Спектр  $^1\text{H}$  4-этоксibenзальдегида. В слабом поле (синглет  $\sim 9,25$  м.д) сигнал протона альдегидной группы, в сильном (триплет  $\sim 1,85$ -2 м.д.) — протонов метила этоксильной группы.

Для качественного анализа с помощью ЯМР используют анализ



спектров, основанный на таких замечательных свойствах данного метода:

сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы, лежат в строго определенных участках спектра;

интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;

ядра, лежащие через 1-4 связи, способны давать мультиплетные сигналы в результате т. н. расщепления друг на друге.

Положение сигнала в спектрах ЯМР характеризуют химическим сдвигом их относительно эталонного сигнала. В качестве последнего в ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  применяют тетраметилсилан  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (ТМС). Единицей химического сдвига является миллионная доля (м.д.) частоты прибора. Если принять сигнал ТМС за 0, а смещение сигнала в слабое поле считать положительным химическим сдвигом, то мы получим так называемую шкалу  $\delta$ . Если резонанс тетраметилсилана приравнять 10 м.д. и обратить знаки на противоположные, то результирующая шкала будет шкалой  $\tau$ , практически не используемой в настоящее время. Если спектр вещества слишком сложен для интерпретирования, можно воспользоваться квантовохимическими методами расчета констант экранирования и на их основании соотнести сигналы.

#### ЯМР-интроскопия

Основная статья: Магнитно-резонансная томография

Явление ядерного магнитного резонанса можно применять не только в физике и химии, но и в медицине: организм человека — это совокупность все тех же органических и неорганических молекул.

Чтобы наблюдать это явление, объект помещают в постоянное магнитное поле и подвергают действию радиочастотных и градиентных магнитных полей. В катушке индуктивности, окружающей исследуемый объект, возникает переменная электродвижущая сила (ЭДС), амплитудно-частотный спектр которой и переходные во времени характеристики несут информацию о пространственной плотности резонирующих атомных ядер, а также о других параметрах, специфических только для ядерного магнитного резонанса. Компьютерная обработка этой информации формирует объемное изображение, которое характеризует плотность химически эквивалентных ядер, времена релаксации ядерного магнитного резонанса, распределение скоростей потока жидкости, диффузию молекул и биохимические процессы обмена веществ в живых тканях.

Сущность ЯМР-интроскопии (или магнитно-резонансной томографии) состоит, по сути дела, в реализации особого рода количественного анализа по амплитуде сигнала ядерного магнитного резонанса. В обычной ЯМР-спектроскопии стремятся реализовать, по возможности, наилучшее разрешение спектральных линий. Для этого магнитные системы регулируются таким образом, чтобы в пределах образца создать как можно лучшую однородность поля. В методах ЯМР-интроскопии, напротив, магнитное поле создается заведомо неоднородным. Тогда есть основание ожидать, что частота ядерного магнитного резонанса в каждой точке образца имеет свое собственное значение, отличающееся от значений в других частях. Задав какой-либо код для градаций амплитуды ЯМР-сигналов (яркость или цвет на экране монитора), можно получить условное изображение (томограмму) срезов внутренней структуры объекта.

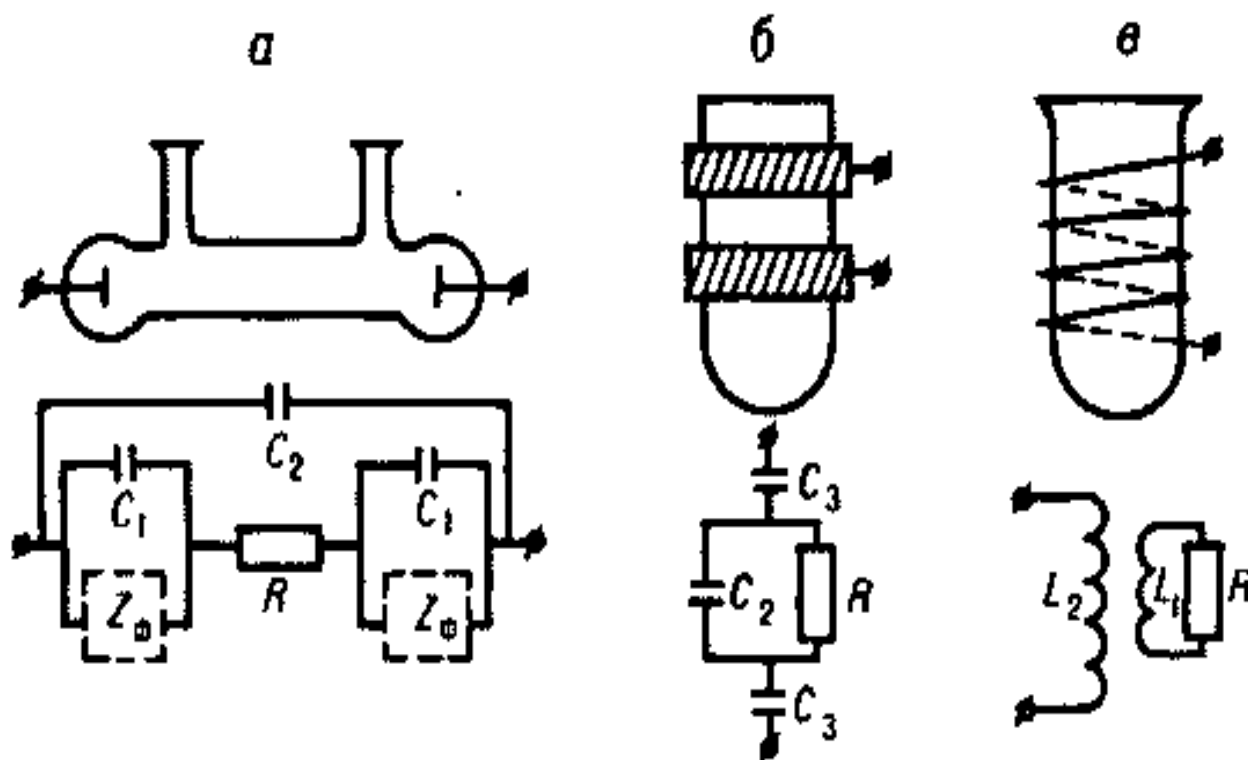
## Лабораторная работа №2

### Кондуктометрический и потенциометрический метод титрование.

**КОНДУКТOMETРИЯ** - (от англ. conductivity - электропроводность и греч. metreo - измеряю), совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности жидких электролитов, которая пропорциональна их концентрации. Достоинства К.: высокая чувствительность (ниж. граница определяемых концентраций  $\sim 10^{-4}$ - $10^{-5}$  М), достаточно высокая точность (относит. погрешность определения 0,1-2%), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа. Методы К. бывают постоянные токовые и переменные токовые последние могут быть низкочастотными (частота тока  $< 10^5$  Гц) или высокочастотными ( $> 10^5$  Гц). Различают контактную и бесконтактную К. в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерит. прибора. наиб. распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

Контактные методы. Измерения проводят с помощью контактных ячеек (рис.1, а). При этом используют электроды из Pt, Ti, нержавеющей стали и др. Для измерения растворов с высокой концентрацией электролита ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  М) применяют платинированные электроды с развитой поверхностью.

В прямой Кондуктометрии непосредственно определяют концентрацию электролита по его раствору (если между этими величинами имеется линейная зависимость). Метод применяется главным образом для анализа растворов. В случае концентрации растворов необходимо строить градуировочные графики. Определение веществ в присутствии других электролитов возможно, если концентрации последних постоянны. На методе прямой



**Рис. 5.** Кондуктометрические ячейки и их эквивалентные электрические схемы: а - контактная ячейка; б - емкостная ячейка; в - индуктивная ячейка;  $R$  - сопротивление электролита;  $C_1$  - емкость двойного электрического слоя на межфазной границе электрод - электролит;  $C_2$  - емкость раствора;  $C_3$  - емкость конденсатора, образованного раствором, стенкой ячейки и внеш. электродом;  $Z$  - фарадеевский импеданс, связанный с протекающей на границе электрод - электролит электрохимической реакцией;  $L_1$  и  $L_2$  - индуктивности соотв. электролита и катушки.

Кондуктометрии основаны конструкции солемеров и др. кондуктометрических устройств, позволяющих определять олеум, а также разложение соли в минеральной, речной и морской водах, физиол. жидкостях и др. Прямую К. применяют при контроле регенерации ионитов, очистки воды, промывки осадков, при оценке качества вин, соков и др. напитков, чистоты органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна, почвы и т. д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими растворами.

По электропроводности поглотителей определяют кол-ва газов (в частности,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), следовательно - содержание соответствующих элементов, напр. С, N, S, в металлах, сплавах и органических соединениях. В косвенной кондуктометрии, позволяющей исследовать смеси электролитов, наряду с электропроводностью растворов измеряют рефракцию, вязкость, pH, плотность или др. величины. Например, при анализе промышленно нитрующих смесей, содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , дополнительно измеряют плотность. По совокупности всех экспериментах данных определяют количество, состав смеси. Кондуктометрическое титрование (К. т.) основано на изменении раствора при хим. реакциях, связанном с изменением концентрации ионов разложение подвижности. К. т. проводят в водных, водно-органических и неводных средах. Кривые титрования, представляющие собой зависимость  $\chi$  от количества прибавленного реагента (титранта), имеют излом в точке эквивалентности. При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Форма кривых м. б. разной (рис. 2). К. т. может быть основано на разложении реакций. наиболее широко используются кислотно-основные взаимодействия. Так, разработаны методы определения в воде кислот и оснований ср К 10, солей слабых кислот или оснований. При титровании сильными основаниями сильных или слабых кислот  $\chi$  до точки эквивалентности соответственно понижается (т. к. высокоподвижные ионы  $\text{H}^+$  + заменяются менее подвижными катионами титранта) или увеличивается (в результате диссоциации соли).



Рис. 6. Кривые кондуктометрические титрования в контактной ячейке раствором  $\text{NaOH}$ : 1 - соляной кислоты; 2 -  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 3 - смеси  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{фенол}$ .

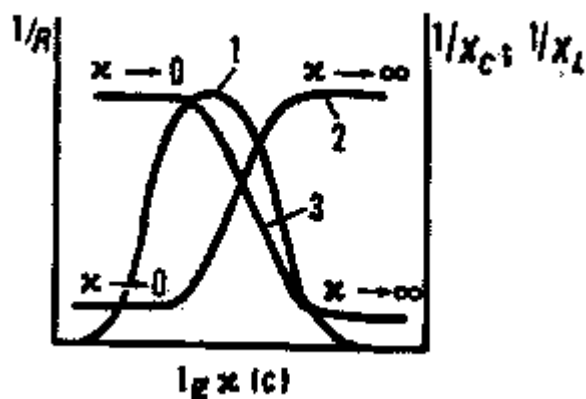
При избытке сильного основания после точки эквивалентности ( $\chi$  резко увеличивается (рис. 2, кривые 1 и 2). При титровании солей (до точки эквивалентности сравнительно мало изменяется, т. к. подвижности заменяющих друг друга ионов близки. Поэтому возможен анализ смесей солей с к-тами или основаниями, содержащих от 2 до 5 компонентов (рис. 2, кривая 3). При К. т., основанном на комплексообразовании, катионы (напр.,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ ) титруют этилендиаминтетраацетатом  $\text{Na}$ , а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, цианид-ионами и др. Р-ции осаждения применяют для кондуктометрич. определения как анионов, так и катионов. Напр., р-ром  $\text{AgNO}_3$  оттитровывают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ; р-ром  $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$  или  $\text{BaCl}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ ; р-ром  $\text{Th}(\text{NO}_3)_3\text{-F}^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ; р-ром  $\text{Na}_2\text{SeO}_3\text{-Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Методы К. т., основанные на р-циях окисления-восстановления,



используются редко. При т. наз. хронокондуктометрической титровании раствор титранта подается в реакционный сосуд (электрохим. ячейку) с постоянной скоростью, так что время титрования пропорционально кол-ву прибавленного титранта. Концентрации веществ определяют по кривым "электропроводность раствора - время титрования". Обычно осуществляется автоматическая запись кривых. Все определения, проводимые обычным К. т., могут быть осуществлены хронокондуктометрически. Контактные методы отличаются высокой точностью. Они применяются не только для хим. анализа, но и для изучения кинетики реакций, определения констант диссоциации (ассоциации) электролитов, растворимости осадков, коэффициента диффузии и т. д.

**Бесконтактные методы.** Применяются для относительных измерений электропроводности, гл. обр. для высокочастотного титрования. Измерения проводят с применением емкостных (С-) или индуктивных (L-) ячеек, представляющих собой сосуды из диэлектрика, к-рые соответственно имеют с внеш. стороны не менее двух металлич. электродов (рис. 1,б) или помещены в магн. поле катушки индуктивности (рис. 1,в). Электроды С-ячейки или катушка индуктивности соединяются с высокочастотным генератором. Электропроводность электролита при токе высокой частоты обусловлена не только реальным перемещением зарядов, но в большей мере потерями электрич. энергии в емкостной и индуктивных ячейках. Это отражается на реактивной составляющей  $X_{полного}$  сопротивления (импеданса) цепи  $Z^2 = R^2 + X^2$ , где R-активное сопротивление, L- X C,  $X_L = \omega L$  и  $X_C = 1/\omega C$  соотв. индуктивное и емкостное сопротивление цепи. Индуктивные ячейки используют обычно для измерения сравнительно высокой электропроводности, а емкостные - для измерения низкой электропроводности. Чувствительность измерения повышается в С-ячейках при использовании диэлектриков с высокой диэлектрич. проницаемостью, уменьшении толщины стенок сосуда и увеличении площади электродов, а в L-ячейках - с увеличением объема пробы. Применяются также комбинированные LC-ячейки, RC- и RL-ячейки с повышением чувствительностью, а также многозвенные ячейки с разл. числом электродов, включенных в фазовращающие контуры автоколебат. генераторов.

При высокочастотном титровании необходимо предварительно выбирать условия с учетом характеристик кривой ячейки, т. е. зависимости  $1/L$  или  $1/C$  от  $x$  (рис. 3). Чем больше интервал между значениями и зависимость линейна, тем удобнее ячейка для измерений. Кроме того, чувствительность измерений различна на различных участках характеристической кривой; например, в случае кривой 1 чувствительность наименьшая в максимуме и наибольшая в точках перегиба.



**Рис. 7.** Характеристические кривые бесконтактных высокочастотных ячеек: 1,2,3 - зависимости обратных величин соотв. активной, емкостной и индуктивной составляющих  $Z$  от  $\lg(c)$ .

Кривые высокочастотного титрования имеют минимум (как кривая 1 на рис. 2) или максимум, а также могут представлять собой М-образные кривые. Бесконтактные методы уступают контактным по точности, но превосходят их по чувствительности. Кроме того, из-за отсутствия взаимодействия материала электрода с исследуемой средой эти методы

позволяют проводить измерения при высоких и низких температурах, в агрессивных средах, в замкнутых объемах. Они применяются для кислотно-основных титрований на фоне дифференцирующих растворителей ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ацетон, диоксан и др.), детектирования веществ в хроматографии, экспресс-анализа органических соединений, воздуха и промышленных газов, анализа хим. реактивов, контроля качества лек, средств в запаянных ампулах, для изучения комплексообразования, гидролиза, сольватации, фазовых переходов.

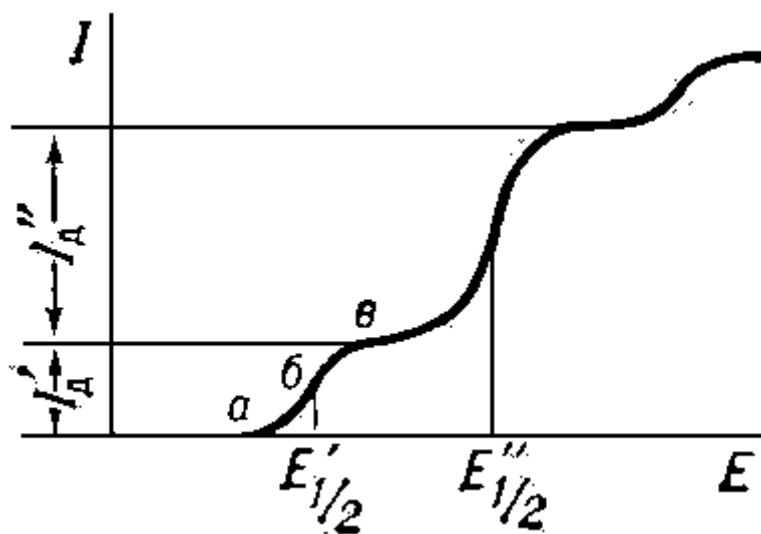
**ПОЛЯРОГРАФИЯ** - электрохимический метод качественного анализа, количественного анализа и изучения кинетики химических процессов. П. была предложена Я. Гейровским и затем развита А. Н. Фрумкиным и другими учёными. П. основана на расшифровке вольтамперных кривых — полярограмм, — получаемых при электролизе исследуемых растворов и выражающих зависимость силы тока  $I$  от приложенного к электролитической ячейке постоянного (по форме) напряжения  $E_{\text{пост}}$ . Для получения полярограмм (регистрируются с помощью полярографов) исследуемый раствор помещают в ячейку с поляризуемым микроэлектродом (ПЭ) и неполяризуемым электродом (НЭ). В качестве ПЭ чаще всего используют ртутно-капающий электрод (его поверхность обновляется). Идущая на ПЭ электродная реакция не вызывает в растворе ни заметных химических изменений, ни заметной разности потенциалов, потому что ПЭ всегда значительно меньше НЭ. В П. используют процессы окисления — восстановления адсорбции, Катализа. Если потенциал электрода  $E_{\text{пост}}$  плавно изменять в отрицательном (или положительном) направлении, то при определённом его значении (точка а на рис.), достаточном для начала восстановления (или окисления), ионы исследуемого вещества (деполяризатора) вблизи ПЭ начинают разряжаться на микроэлектроде, и их концентрация вблизи ПЭ падает. В приэлектродной области возникает разность концентраций, которая вызывает диффузию ионов к поверхности ПЭ. В цепи появляется электролитический (диффузионный, на рис.  $I_d$ ) ток  $I_z$ . При дальнейшем изменении  $E_{\text{пост}}$  ток  $I_z$  увеличивается и с течением времени достигает (в точке в) предельного значения (предельный ток), пропорционального исходной концентрации деполяризатора. Потенциал, соответствующий средней величине предельного тока (точка б), называется потенциалом полуволны  $E_{1/2}$ , и характеризует природу деполяризатора ( $E_{1/2}$  различных веществ принято давать в специальных таблицах). Если в растворе имеется несколько деполяризаторов, то полярограмма представляет собой несколько волн (полярографический спектр), каждая из которых характеризует качественно (по  $E'_{1/2}$ ,  $E''_{1/2}, \dots$ ) и количественно (по  $I_z$ , на рис.  $I'_d$ ,  $I''_d$ ) соответствующее вещество, концентрация которого рассчитывается по специальным формулам,  $I_z$  зависит также от скорости электродного процесса, в соответствии с чем различают обратимые (протекающие быстро), частично обратимые и необратимые (протекающие медленно) процессы. Для исключения составляющей тока, вызываемой переносом ионов за счёт сил электрического поля, возникающего между ПЭ и НЭ (этот ток не пропорционален концентрации деполяризатора), в исследуемый раствор добавляют более чем 50-кратный избыток индифферентного электролита (так называемого фоновая раствора), ионы которого в интервале напряжения поляризации полярографически пассивны. При наложении напряжения на границе электрод — раствор возникает Двойной электрический слой, вызывающий появление основной помехи — ёмкостного тока  $I_c$ .

Виды полярографии оцениваются по чувствительности — минимально определяемой концентрации и по разрешающей способности — допустимому отношению концентраций сопутствующего и определяемого компонентов и зависят от формы и скорости изменения поляризующего напряжения. В постоянноточковой (классической) П., основанной на изучении зависимости  $I_z$  от медленно изменяющегося поляризующего  $E_{\text{пост}}$ ,  $I_z$  пропорциональна числу электронов ( $n$ ), участвующих в реакции. Чувствительность при определении обратимо реагирующих веществ равна  $10^{-5}$  моль/л, разрешающая способность Полярография 10. В переменноточковой П. (ПТП), основанной

на изучении зависимости переменного тока  $I_{пер}$ , возникающего при дополнительном наложении напряжения  $E_{пер}$  различной формы (прямоугольной, трапецидальной, синусоидальной с малой амплитудой), от  $E_{пост}$ ,  $I_{пер}$  пропорциональна  $n^2$ . Высокая чувствительность ПТП (10<sup>-7</sup> моль/л) обусловлена возможностью отделения полезного сигнала  $I_{пер}$  от  $I_c$ , а высокая разрешающая способность (до нескольких тысяч) обусловлена колоколообразной формой полярограммы (ордината быстро стремится к нулю при отклонении  $E_{пост}$  от потенциала пика) и возможностью определения обратимо реагирующих веществ в присутствии компонентов, реагирующих необратимо (чувствительность при определении последних мала). Для высокочастотной П. (ВЧП) характерно наложение  $E_{пост}$  и  $E$  высокой частоты, модулированное  $E$  низкой частоты. В ВЧП от  $E_{пост}$  зависит  $I_{мч}$  — составляющая тока по модулированной частоте;  $I_{мч}$  пропорциональна  $n^3$ . Для отделения полезного сигнала  $I_{мч}$  от  $I_c$  используют различие в их изменении при наложении высокой частоты. ВЧП позволяет определять константу скорости быстрых реакций. Импульсная П. (ИП) основана на изучении зависимости тока  $I_{имп}$ , возникающего при наложении импульса напряжения (0,04 сек) в момент, когда поверхность ртутной капли максимальна. Отделение  $I_{имп}$  от  $I_c$  производят путем измерения  $I_{имп}$  в момент, когда  $I_c$  затухает. Чувствительность ИП равна 1—5·10<sup>-8</sup> моль/л, разрешающая способность Полярография 5·10<sup>3</sup>. Осциллографическая П. (ОП) основана на измерении зависимости  $I_z$  от быстро изменяющегося  $E_{пост}$  (0,1—100 в/сек). Полярограммы в ОП (регистрируемые с помощью электроннолучевой трубки) имеют ярко выраженный максимум. В ОП  $I_z$  пропорциональна  $n^{2/3}$ , чувствительность равна 10<sup>-6</sup> моль/л, разрешающая способность Полярография 400.

Кроме ртутно-капающего электрода, в П. применяют стационарный ртутный и твёрдые электроды. В зависимости от природы измеряемого тока различают прямую и инверсионную П. В последней для повышения чувствительности (до 10<sup>-9</sup> моль/л) и разрешающей способности (до 5·10<sup>5</sup> и более) применяют метод накопления: используют электроды с постоянной поверхностью, на которой при потенциалах предельного тока (или образования нерастворимого соединения) накапливают анализируемое вещество (стадия предэлектролиза), а затем накопленное твёрдое соединение растворяют при изменении  $E_{пост}$ . Применяются электроды из ртути, графита, благородных металлов.

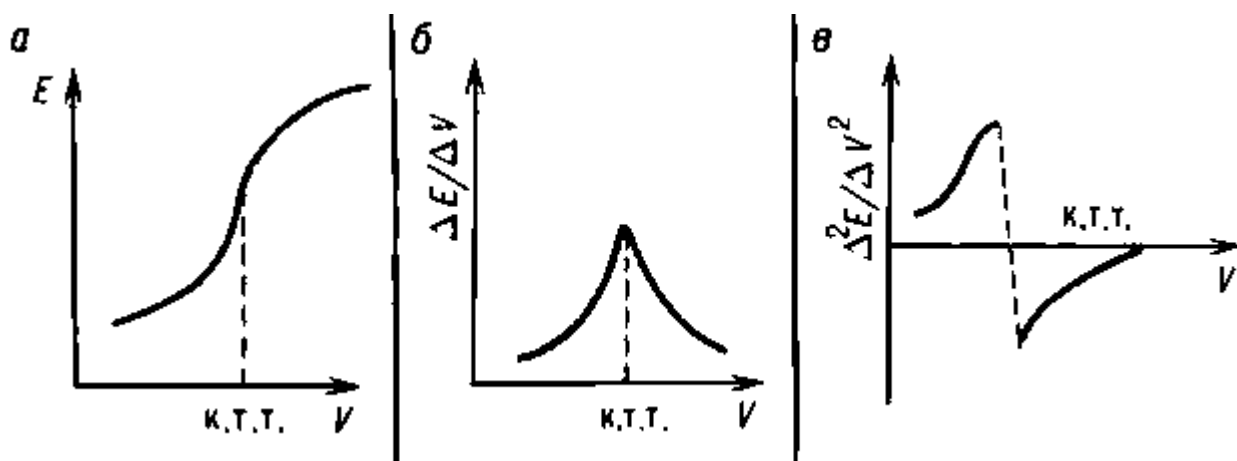
П. имеет широкое применение: при контроле производства особо чистых веществ, в металлургии, геологии, фармакологии, производстве органических соединений и полимеров, в медицине (для ранней диагностики заболеваний, определения кислорода и микроэлементов в тканях, продуктах жизнедеятельности) и при изучении механизма электродных реакций.



**Рис. 8.** Классическая (постояннотоковая) полярограмма (даны абсолютные величины значений).

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ** - (от лат. *potentia* - сила, мощность и греч. *metreo* - измеряю \* а. *potentiometry*; н. *Potentiometrie*; ф. *Potentiometrie*; и. *potenciometria*) - электрохим. метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении электродвижущих сил (эдс) обратимых гальванич. элементов. П. используется для изучения кинетики и определения констант устойчивости комплексных соединений, констант диссоциации слабых кислот и оснований, а также произведения растворимости малорастворимых электролитов. П. включает редоксметрию и ионометрию. Гальванич. элемент, применяемый в П., обычно состоит из 2 электродов, к-рые помещают или в один и тот же раствор (элемент без переноса), или в 2 различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (элемент с переносом). Элементы без переноса используют для определения изменений термодинамич. потенциалов, энтропий, энтальпий и др. величин при разл. процессах. Электрод, по потенциалу к-рого судят о концентрации определяемых ионов в растворе, наз. индикаторным. Величину потенциала индикаторного электрода определяют, сравнивая её с величиной потенциала др. электрода, к-рый принято называть электродом сравнения. В качестве электрода сравнения может быть применён только такой электрод, величина потенциала к-рого остаётся неизменной при изменении концентрации определяемых ионов.

Различают прямую П. и потенциометрич. титрование (ПТ). Первая используется для непосредственного определения концентрации веществ по значению потенциала индикаторного электрода (рН-метрия, ионометрия). При ПТ в исследуемый раствор, помещённый в потенциометрич. ячейку, опускают индикаторный электрод, возникновение потенциала на к-ром обуславливается или непосредственно определяемым веществом (если оно электроактивно), или косвенно (если оно неэлектроактивно) в результате его хим. взаимодействия с др. потенциалопределяющим компонентом. Конечную точку титрования (КТТ) определяют по скачку потенциала, вызванного заменой одной электрохим. реакции другой до и после КТТ с соответствующим изменением величины потенциала. Этот вариант метода называют ПТ без тока. КТТ удобно определять графически по кривой титрования.



**Рис. 9.** Формы кривых потенциометрического титрования: а - интегральная кривая; б - дифференциальная кривая; в - кривая по второй производной.

При работе с необратимыми редокс-системами или компонентами обратимых редокс-систем (в отсутствие сопряжённых форм) потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно, он неустойчив. В таких случаях применяют ПТ под током, которое заключается в том, что индикаторный электрод поляризуется, т.е. через него с помощью внеш. источника тока пропускают ток малой величины (неск. микроампер). В этом методе можно использовать 2 идентичных индикаторных электрода, погруженных в

титруемый раствор, один из которых поляризуют анодно, а другой - катодно. При этом отпадает необходимость в электроде сравнения, а измеренная ЭДС соответствует разности потенциалов между 2 электродами. Ход титрования описывается дифференциальной кривой. В ПТ применяют реакции нейтрализации, окисления- восстановления, комплексообразования, осаждения. При использовании техники ультрамикроанализа с помощью ПТ можно определять -  $n \cdot 10^{-10}$  веществ, например, до 0,4 нг  $\text{Cu}^{2+}$  с относительным стандартным отклонением 4-9%. Достоинства ПТ: низкие границы определяемых концентраций, объективность и точность установления КТТ, селективность, возможность титрования в окрашенных и мутных средах, последовательное титрование нескольких компонентов, простота автоматизации. П. широко применяется для анализа промышленных и природных материалов, напр. руд, минералов, т.п., а также объектов окружающей среды. ПТ. используется также в автоматизированных системах аналитического контроля технологических потоков на обогатительных ф-ках и гидрометаллургических заводах.

### Лабораторная работа №3

#### Оптические методы исследования, Фотоколориметр и спектрофотометр.

**ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА** - определяет ослабление пучка монохроматич. света при его распространении через поглощающую среду, в частном случае - через раствор поглощающего вещества в непоглощающем растворителе. Пучок монохроматич. света интенсивностью  $I_0$ , пройдя через слой поглощающего вещества толщиной  $l$ , выходит ослабленным до интенсивности  $I$ , определяемой выражением

$$I = I_0 e^{-k_\lambda l},$$

где  $k_\lambda$  - показатель поглощения - коэф., характеризующий свойства вещества;  $k_\lambda$  зависит от длины волны  $\lambda$  поглощаемого света, и эта зависимость наз. спектром поглощения вещества. Б--Л--Б. з. экспериментально установлен в 1729 П. Бугером (P. Bouguer), в 1760 теоретически выведен И. Г. Ламбертом (J. H. Lambert) при очень простых предположениях: при прохождении любого слоя вещества относит. изменение интенсивности монохроматич. света  $dI/I$  зависит только от показателя поглощения  $k_\lambda$  и толщины слоя  $l$ , т. е.  $dI/I = -k_\lambda dl$ . Решением этого ур-ния и является Б--Л--Б. з. Физ. смысл его состоит в утверждении независимости процесса потери фотонов от их плотности в световом пучке, т. е. от интенсивности света, проходящего через вещество. Это утверждение равносильно утверждению независимости числа поглощающих свет центров (атомов, молекул) от интенсивности света. Однако при очень больших интенсивностях света, когда ср. время между актами поглощения, приводящими к возбуждению атома или молекулы, сравнимо с временем жизни атома (молекулы) в возбуждённом состоянии, справедливость последнего утверждения нарушается и Б--Л--Б. з. перестаёт быть справедливым. Возможны и др. механизмы отклонения от Б--Л--Б. з. при очень сильных световых потоках, напр. многофотонное поглощение. Интенсивности света, необходимые для наблюдения отклонений от Б--Л--Б. з., достижимы, напр., в сфокусир. пучках импульсных лазеров.

Применительно к поглощению света растворами поглощающих веществ в непоглощающих растворителях показатель поглощения в Б--Л--Б. з. может быть записан в виде  $k_\lambda = \kappa_\lambda C$ , где  $C$  - концентрация растворённого вещества, а  $\kappa_\lambda$  - коэф., не зависящий от  $C$  и характеризующий взаимодействие молекулы поглощающего вещества со светом с длиной волны  $\lambda$ . Утверждение, что  $\kappa_\lambda$  не зависит от  $C$ , наз. законом А. Бера (A. Beer, 1852), и его смысл состоит в том, что поглощающая способность молекулы не зависит от влияния окружающих молекул. Закон этот надо рассматривать скорее как правило, т. к. наблюдаются многочисл. отступления от него, особенно при значит. увеличении концентрации поглощающих молекул. В тех случаях, когда  $\kappa_\lambda$  можно считать не зависящим от  $C$ , Б--Л--Б. з. оказывается полезным для определения концентрации поглощающего вещества путём измерения поглощения. Этим приёмом пользуются для быстрого измерения концентраций веществ, хим. анализ к-рых оказывается сложным.

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ** - (УФ спектроскопия), раздел оптич. спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в УФ области спектра (400—10 нм). Исследованием спектров в области 200—10 нм занимается вакуумная спектроскопия (см. ультрафиолетовое излучение). В области спектра 400—200 нм используют приборы, построенные по тем же оптич. схемам, что и спектральные приборы для видимой области; отличие состоит лишь в замене стеклянных призм, линз и др. оптич. деталей, поглощающих УФ излучение, на кварцевые. При измерении интенсивности УФ излучения в качестве эталонных применяют источники, имеющие в УФ области спектра известное

распределение спектральной яркости (ленточная вольфрамовая лампа, угольная дуга, а также синхротронное излучение); стандартными приёмниками в этой области спектра являются термopара и градуированные фотоэлементы.

Ультрафиолетовая спектроскопия применяется при исследовании атомов, ионов, молекул и твёрдых тел для изучения их уровней энергии, вероятностей квантовых переходов и др. хар-к. В УФ области спектра лежат резонансные линии нейтральных, одно- и двукратно ионизованных атомов, а также спектральные линии, испускаемые возбуждёнными конфигурациями высокоионизованных атомов. Электронно-колебательно-вращательные полосы молекул в осн. также располагаются в ближней УФ области спектра. Здесь же сосредоточены полосы поглощения в спектрах большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах из валентной зоны в зону проводимости. Мн. хим. соединения дают сильные полосы поглощения в УФ области, что создаёт преимущества использования У. с. в спектральном анализе. У. с. имеет большое значение для внеатмосферной астрофизики при изучении Солнца, звёзд, туманностей и др.

**(УФ-спектроскопия)** - раздел оптич. спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в УФ-области спектра (400- 10 нм). Исследованием спектров в области 200-10 нм занимается вакуумная спектроскопия. В области спектра 400-200 нм используют приборы, построенные по тем же оптич. схемам, что и спектральные приборы для видимой области; отличие состоит лишь в замене стеклянных призм, линз и др. оптич. деталей, поглощающих УФ-излучение, на кварцевые. При измерении интенсивности УФ-излучения в качестве эталонных применяют источники, имеющие в УФ-об-ласти спектра известное распределение спектральной яркости (ленточная вольфрамовая лампа, угольная дуга, а также синхротронное излучение); стандартные приёмники УФ-области спектра - термopара и градуир. фотоэлементы.

Ультрафиолетовая спектроскопия используется при исследовании спектров атомов, ионов, молекул и твёрдых тел с целью изучения их уровней энергии, вероятностей квантовых переходов и др. характеристик. В УФ-области спектра лежат резонансные линии нейтральных, одно- и двукратно ионизованных атомов, а также спектральные линии, испускаемые возбуждёнными конфигурациями высокоионизованных атомов (многозарядных ионов). Электронно-колебательно-вращательные полосы молекул в осн. также располагаются в ближней УФ-области спектра. Здесь же сосредоточены полосы поглощения в спектрах большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах из валентной зоны в зону проводимости. Многие хим. соединения дают сильные полосы поглощения в УФ-области, что создаёт преимущества использования У. с. в спектральном анализе. У. с. имеет большое значение для внеатм. астрофизики при изучении Солнца, звёзд, туманностей и др.

**(УФ спектроскопия, УФС),** раздел оптической спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области, т. е. в диапазоне длин волн 10-400 нм (волновых чисел  $2,5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$ ). УФС при длине волны меньше 185 нм наз. вакуумной, т. к. в этой области УФ излучение настолько сильно поглощается воздухом (гл. обр. кислородом), что необходимо применять вакуумные или наполненные непоглощающим газом спектральные приборы.

Техника измерения УФ спектров в основном такая же, как спектров в видимой области. Спектральные приборы для УФС отличаются тем, что вместо стеклянных оптические детали применяют аналогичные кварцевые (реже флюоритовые или сапфировые), которые не поглощают УФ излучение. Для отражения УФ излучения используют алюминиевые покрытия. Приёмниками служат обычные или маложелатиновые фотоматериалы, а также фотоэлектрич. приборы, гл. обр. фотоэлектронные умножители, счетчики фотонов, фотодиоды, ионизационные камеры.

Для увеличения чувствительности при использовании фотоматериалов иногда регистрируют флуоресценцию, вызванную исследуемым УФ излучением.

Для возбуждения УФ спектров испускания атомов и молекул служат пламя, дуга постоянного или переменного тока, низко- и высоковольтные искры, ВЧ и СВЧ разряд (в т.ч. безэлектродный), плазмотроны, разряд в полой катод, лазерное излучение и др. УФ спектры поглощения и отражения получают в осн. с использованием таких источников излучения, как дейтериевые (водородные), ртутные, ксеноновые и др. газоразрядные лампы. Используют также нагретые до около 3000 К твердые тела, например разл. вольфрамовые лампы (с ленточным излучателем или со сферич. анодом, разогреваемым дуговым разрядом, и др.). Источниками линейчатых спектров служат спектральные лампы разл. конструкций (напр., с полой катодом). Применяют также лазеры, излучающие в УФ области (водородный лазер).

Как правило, при облучении УФ излучением В-ВО не разрушается и не изменяется, что позволяет получать данные о его хим. составе и структуре. В УФ области проявляются электронные спектры, т. е. положение полос и линий определяется разностью энергий разл. электронных состояний атомов и молекул. Здесь лежат резонансные линии нейтральных, одно- и двукратно ионизованных атомов, а также спектральные линии, испускаемые многократно ионизованными атомами в возбужденном состоянии. В ближней УФ области сосредоточены полосы поглощения большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах электронов из валентной зоны в зону проводимости.

В УФ области находятся также электронно-колебат. полосы молекул (колебат. структура проявляется только при низких т-рах; в обычных условиях она приводит к диффузным, т. е. размытым, спектрам), что широко используют в хим. анализе и исследованиях. Появление этих полос связано с переходами электронов между связывающими  $\sigma$ - и  $\pi$ -, несвязывающими  $p$ - и разрыхляющими  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -. Это позволяет использовать УФС для изучения электронного строения молекул, влияния заместителей на хим. св-ва ароматич. соединений, для установления типа хим. связей, определения параметров пов-стей потенц. энергии возбужденных состояний молекул и т. п. В основе этих исследований лежит отнесение полос поглощения УФ спектров к определенным электронным переходам. При этом необходимо учитывать положение и интенсивность полос. Обычно под термином "УФ спектроскопия" понимают именно эту область спектроскопии.

Для насыщ. углеводородов возможны только  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, требующие больших энергий, и соответствующие им полосы лежат в области вакуумного УФ, напр. в случае метана и этана - при 125 и 135 нм соответственно. Для ненасыщ. соединений характерны  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, проявляющиеся при длинах волн 165-200 нм. Наличие сопряжения, алкильных или др. заместителей (в т. ч. содержащих гетероатомы) приводит к смещению полос в длинноволновую область (бато-хромный сдвиг), напр. бутадиев поглощает уже при 217 нм. У карбонильных (как и у тиокарбонильных) соед. в наиб. длинноволновой области находится малоинтенсивная полоса, вызванная  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, запрещенным по симметрии. В более коротковолновой области проявляются полосы высокой интенсивности  $n \rightarrow \sigma^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов. Так, в спектре формальдегида имеются максимумы поглощения при 295 (слабый), 185 и 155 нм.

Полосы поглощения сложных эфиров, амидов, галогенан-гидридов смещены в коротковолновую область, а полосы тиокарбонильных соединений - в длинноволновую область по сравнению с полосами поглощения соответствующих карбонильных соединений, напр.: максимумы поглощения  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$  наблюдаются при 290, 214 и 358 нм соответственно. Вследствие гибридизации неподеленной пары электронов азота в соединениях, содержащих группу  $\text{C} = \text{N}$ , интенсивность полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода у них выше, чем у карбонильных соединений. В



спектрах нитросоед. положение и интенсивность полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода зависят от природы соседнего с нитрогруппой атома. Так, у О-нитросоед. эта малоинтенсивная полоса расположена в более коротковолновой области, чем у С-нитросоединений. В спектре нитраминов (N-NO<sub>2</sub>) полоса  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода наиб. интенсивная.

Для азо- и нитрозосоединений также характерны  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы. Полосы УФ спектра N- и О-нитрозосоединений смещены в коротковолновую область по сравнению с полосами С-нитрозосоединений. Сопряжение кратных связей с такими азотсодержащими хромофорными группами, как NO<sub>2</sub>, NO, N = N, N<sub>3</sub>, вызывает батохромный сдвиг всех полос поглощения и возрастание их интенсивности.

Характер спектра поглощения зависит от взаимного расположения хромофоров. Если хромофорные группы соединены непосредственно, то в спектре наблюдаются сильные изменения по сравнению со спектрами соед. с изолированными хромофорными группами. Относит. расположение хромофоров у кратных связей позволяет различать цис- и транс-изомеры.

Полосы в спектрах ароматич. соед. связаны с переходами  $\pi$ -электронов ароматич. системы. На вид спектра влияют заместители: такие как алкил, галогены - незначительно, группы с неподеленными парами электронов (OH, OR, NH<sub>2</sub>, NF<sub>2</sub>) - сильно. Если имеются карбонильная, нитро- или нитрозогруппа, то в спектре дополнительно наблюдаются полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. В спектрах нек-рых замещенных бензола, напр. нитробензола, удается выделить полосы с внутримол. переносом заряда (соответствующие переходам, при к-рых происходит преимуществ. уменьшение электронной плотности на одном участке молекулы и ее увеличение на др. участке).

УФ спектры ароматич. соед. зависят не только от характера, но и от взаимного расположения заместителей, так, в спектрах орто- и мета-нитроанилина имеются три полосы, вызванные переносом заряда от донора к акцептору, от кольца к акцептору и локальным возбуждением бензольного кольца с вкладом переноса заряда от донора к кольцу. пара-Изомер имеет те же переходы, но из-за совпадения направления переноса заряда во всех трех случаях в спектре появляется одна интенсивная полоса поглощения (при 320 нм).

Насыщ. гетероциклы имеют полосы, соответствующие  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам. Полосы поглощения кислород- и азотсодержащих соед. лежат в области вакуумного УФ. Серосодержащие соед. имеют соответствующие полосы в обычной УФ области.

Замена в ароматич. кольце группы =CH на =N приводит к повышению интенсивности длинноволновой полосы поглощения и появлению полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода (к-рая в случае пиридина проявляется только в спектрах его паров). По мере увеличения числа атомов N в цикле полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов сдвигаются в длинноволновую область.

Наличие интенсивных характеристич. полос в УФ спектрах мн. хим. соединений используется для разработки методов их идентификации и количеств. определения. Последние основаны на законе Бугера-Ламберта-Бера и отличаются селективностью и высокой чувствительностью - до 10-7% по массе. Имеются хим. сенсоры со световодами, измеряющие поглощение определяемого в-ва в УФ области.

УФС применяют также для изучения кинетики хим. и фотохим. р-ций, исследования люминесценции, уровней энергии и вероятностей квантовых переходов в твердых телах и т. д. Особое значение имеет УФС для установления состава космич. объектов и изучения протекающих на них процессов.

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ** - спектры испускания, поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС), принадлежащие свободным или слабо связанным между собой молекулам. Типичные М. с. — полосатые, они наблюдаются в виде совокупности более или менее узких полос в УФ, видимой и ИК областях спектра; при достаточной разрешающей способности спектральных приборов молекул полосы распадаются на совокупность тесно расположенных линий. Структура молекулярные

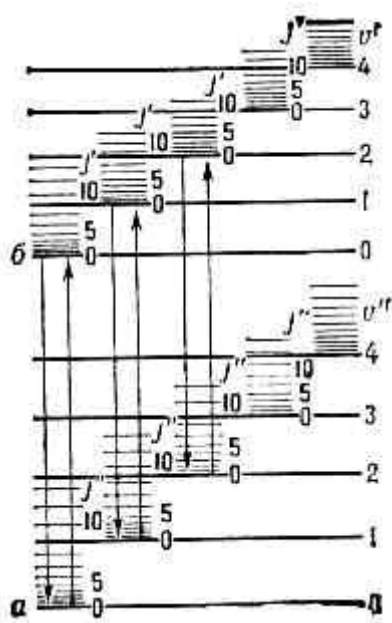
спектры различна для различных молекул и усложняется с увеличением числа атомов в молекуле. Видимые и УФ спектры весьма сложных молекул сходны между собой и состоят из немногих широких сплошных полос. М. с. возникают при квантовых переходах между уровнями энергии и молекул согласно соотношению.

Молекулярные спектры гораздо сложнее атомных спектров, что определяется большей сложностью внутренних движений в молекуле, т. к. кроме движения электронов относительно двух и более ядер в молекуле происходит колебаться движение ядер около положения равновесия и вращается движения её как целого.

Согласно квантовой механике, энергия всех видов движения в молекуле может принимать только определённые значения (квантуется). Полная энергия молекулы? приближённо может быть представлена в виде суммы квантованных значений энергий, соответствующих трём видам её внутр. движений:

Система уровней энергии молекулы характеризуется совокупностями далеко отстоящих друг от друга электронных уровней энергии, расположенных значительно ближе друг к другу колебательных уровней и ещё более близких друг к другу вращательных уровней.

Электронные уровни энергии а к б на рис. 1 соответствуют равновесным конфигурациям молекулы. Каждому электронному состоянию соответствует



определённая равновесная конфигурация и определённое значение эл; наименьшее значение соответствует осн. электронному состоянию (осн. электронный уровень энергии молекулы).

**Рис. 10.** Схема Уровней энергии двухатомной молекулы, а и б — электронные уровни;  $v'$  и  $v''$  — квант. числа колебат. уровней;  $J'$  и  $J''$  — квант. числа вращат. уровней.

Набор электронных состояний молекулы определяется св-вами её электронной оболочки. В принципе значения  $\epsilon_{эл}$  можно рассчитать методами квант. химии, однако эта задача решается только приближённо и для сравнительно простых молекул. Важную информацию об электронных уровнях молекул (их расположении и их хар-ках), определяемую её хим. строением, получают, изучая М. с.

Весьма важная хар-ка электронного уровня энергии — значение квантового числа  $S$ , определяющего абс. величину полного спинового момента всех эл-нов. Химически устойчивые молекулы имеют, как правило, чётное число эл-нов, и для них  $S = 0, 1, 2, \dots$ ; для осн. электронного уровня типично  $S=0$ , для возбуждённых —  $S = 0$  и  $S=1$ . Уровни с  $S=0$  наз. синглетными, с  $S=1$  — триплетными (т. к. их мультиплетность  $c=2S+1=3$ ).

В случае двухатомных и линейных трёхатомных молекул электронные уровни характеризуются значением квант. числа  $L$ , определяющего абс. величину проекции полного орбитального момента всех эл-нов на ось молекулы. Уровни с  $L=0, 1, 2, \dots$  обозначаются соответственно S, П, D,  $\dots$ , а и указывается индекс слева вверху (напр.,  $3S$ ,  $2П$ ). Для молекул, обладающих центром симметрии (напр.,  $CO_2$ ,  $CH_6$ ), все электронные уровни делятся на чётные и нечётные (g и u соответственно) в зависимости от того, сохраняет или нет определяющая их волновая функция знак при обращении в центре симметрии.

Колебательные уровни энергии можно найти квантованием колебат. движения, к-рое приближённо считают гармоническим. Двухатомную молекулу (одна колебат. степень

свободы, соответствующая изменению межъядерного расстояния  $r$ ) можно рассматривать как гармонич. осциллятор, квантование к-рого даёт равноотстоящие уровни энергии:

$$\mathcal{E}_{\text{кол}} = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right),$$

где  $\nu$  — осн. частота гармонич. колебаний молекулы,  $v=0, 1, 2, \dots$  — колебат. квант. число.

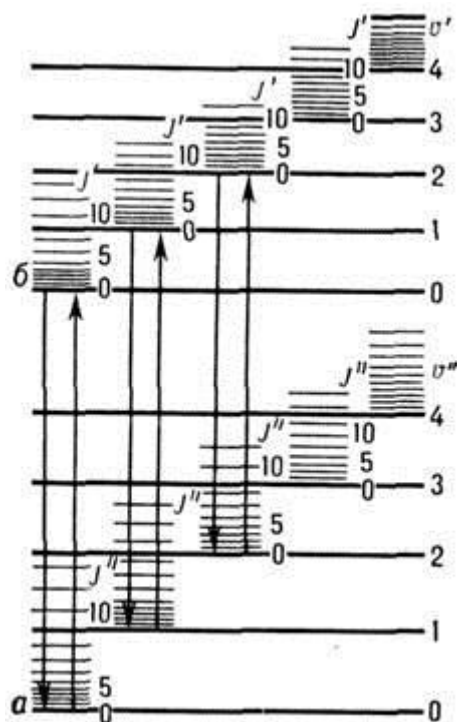
Для каждого электронного состояния многоатомной молекулы, состоящей из  $N \geq 3$  атомов и имеющей  $f$  Колебат. степеней свободы ( $f=3N-5$  и  $f=3N-6$  для линейных и нелинейных молекул соответственно), получается / т. н. нормальных колебаний с частотами  $\nu_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, f$ ) и сложная система колебат. уровней энергии:

$$\mathcal{E}_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^f h\nu_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right).$$

Набор частот норм. колебаний в осн. электронном состоянии явл. важной хар-кой молекулы, зависящей от её хим. строения. В определённом норм. колебании участвуют либо все атомы молекулы, либо их часть; атомы совершают гармонич. колебания с одинаковой частотой  $\nu_i$ , но с разл. амплитудами, определяющими форму колебания. Норм. колебания разделяют по форме на валентные (изменяются длины хим. связей) и деформационные (изменяются углы между хим. связями — валентные углы). Для молекул низшей симметрии  $f=2$  и все колебания невырожденные; для более симметричных молекул имеются дважды и трижды вырожденные колебания, т. е. пары и тройки совпадающих по частоте колебаний.

Вращательные уровни энергии можно найти квантованием вращат. движения молекулы, рассматривая её как тв. тело с определёнными моментами инерции. В случае двухатомной или линейной трёхатомной молекулы её энергия вращения  $\mathcal{E}_{\text{вр}} = M^2/2I$ , где  $I$  — момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной оси молекулы, а  $M$  — вращат. момент кол-ва движения.

Молекулярные спектры поглощения, испускания или рассеяния, возникающие при квантовых переходах молекул из одного энергетич. состояния в другое. М. с. определяются составом молекулы, её структурой, характером хим. связи и взаимодействием с внеш. полями (и, следовательно, с окружающими её атомами и молекулами). Наиб. характерными получаются М. с. разреженных молекулярных газов, когда отсутствует уширение спектральных линий давлением: такой спектр состоит из узких линий с доплеровской шириной.



**Рис. 11.** Схема уровней энергии двухатомной молекулы: а и б -электронные уровни;  $v'$  и  $v''$  - колебательные квантовые числа;  $J'$  и  $J''$  - вращательные квантовые числа.

В соответствии с тремя системами уровней энергии в молекуле - электронной, колебательной и вращательной (рис. 7), М. с. состоят из совокупности электронных, колебат. и вращат. спектров и лежат в широком диапазоне эл.-магн. волн - от радиочастот до рентг. области спектра. Частоты переходов между вращат. уровнями энергии обычно попадают в микроволновую область (в шкале волновых чисел  $0,03\text{--}30\text{ см}^{-1}$ ), частоты переходов между колебат. уровнями - в ИК-область ( $400\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$ ), а частоты переходов между электронными уровнями - в видимую и УФ-области спектра. Это разделение условное, т. к. часто вращат. переходы попадают и в ИК-область, колебат. переходы - в видимую область, а электронные переходы - в ИК-область. Обычно

электронные переходы сопровождаются и изменением колебат. энергии молекулы, а при колебат. переходах изменяется и вращат. энергия. Поэтому чаще всего электронный спектр представляет собой системы электронно-колебат. полос, причём при высоком разрешении спектральной аппаратуры обнаруживается их вращат. структура. Интенсивность линий и полос в М. с. определяется вероятностью соответствующего квантового перехода. Наиб. интенсивные линии соответствуют переходу, разрешённому отбора правилами. К М. с. относят также оже-спектры и рентг. спектры молекул.

**Электронные спектры.** Чисто электронные М. с. возникают при изменении электронной энергии молекул, если при этом не меняются колебат. и вращат. энергии. Электронные М. с. наблюдаются как в поглощении (спектры поглощения), так и в испускании (спектры люминесценции). При электронных переходах обычно изменяется электрич. дипольный момент молекулы. Электрич. дипольный переход между электронными состояниями молекулы типа симметрии  $\Gamma'$  и  $\Gamma''$  разрешён, если произведение  $\Gamma' \Gamma''$  содержит тип симметрии, по крайней мере одной из компонент вектора дипольного момента  $d$ . В спектрах поглощения обычно наблюдают переходы из основного (полносимметричного) электронного состояния в возбуждённые электронные состояния. Очевидно, что для осуществления такого перехода типы симметрии возбуждённого состояния и дипольного момента должны совпадать. Т. к. электрич. дипольный момент не зависит от спина, то при электронном переходе спин должен сохраняться, т. е. разрешены только переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью (интер-комбинац. запрет). Это правило, однако, нарушается для молекул с сильным спин-орбитальным взаимодействием, что приводит к интеркомбинационным квантовым переходам. В результате таких переходов возникают, напр., спектры фосфоресценции, к-рые соответствуют переходам из возбуждённого триплет-ного состояния в осн. синглетное состояние.

Молекулы в разл. электронных состояниях часто имеют разную геом. симметрию. В таких случаях условие  $\Gamma' \times \Gamma'' \supset \Gamma d$  должно выполняться для точечной группы низкосимметричной конфигурации. Однако при использовании перестановочно-инверсионной (ПИ) группы такая проблема не возникает, т. к. ПИ группа для всех состояний может быть выбрана одинаковой.

Для линейных молекул симметрии  $C_{\infty v}$  тип симметрии дипольного момента  $\Gamma d = S+(dz) - P(dx, dy)$ , поэтому для них разрешены только переходы  $S^+ - S^+$ ,  $S^- - S^-$ ,  $\Pi - \Pi$  и т. д.

с дипольным моментом перехода, направленным по оси молекулы, и переходы S+ - П, П - D и т. д. с моментом перехода, направленным перпендикулярно оси молекулы.

Вероятность В электрич. дипольного перехода с электронного уровня т на электронный уровень п, просуммированная по всем колебательно-вращат. уровням электронного уровня т, определяется ф-лой:

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} |M_{mn}|^2,$$

где

$$M_{mn} = \int \psi_{en}^* d \psi_{em} d\tau_e = \langle \psi_{em} | \mathbf{d} | \psi_{en} \rangle -$$

матричный элемент дипольного момента для перехода п - т,  $\psi_{en}$  и  $\psi_{em}$  - волновые функции электронов. Интегральный коэф. поглощения, к-рый можно измерить экспериментально, определяется выражением

$$\int_v K_v dv = N_m B_{mn} h \nu_{nm} = \frac{8\pi^3}{3hc} N_m \nu_{nm} |M_{mn}|^2,$$

где  $N_m$  - число молекул в нач. состоянии т,  $\nu_{nm}$  - частота перехода т  $\rightarrow$  п. Часто электронные переходы характеризуются силой осциллятора

$$f_{nm} = \frac{m_e h c^2 \nu_{nm}}{\pi e^2} B_{mn},$$

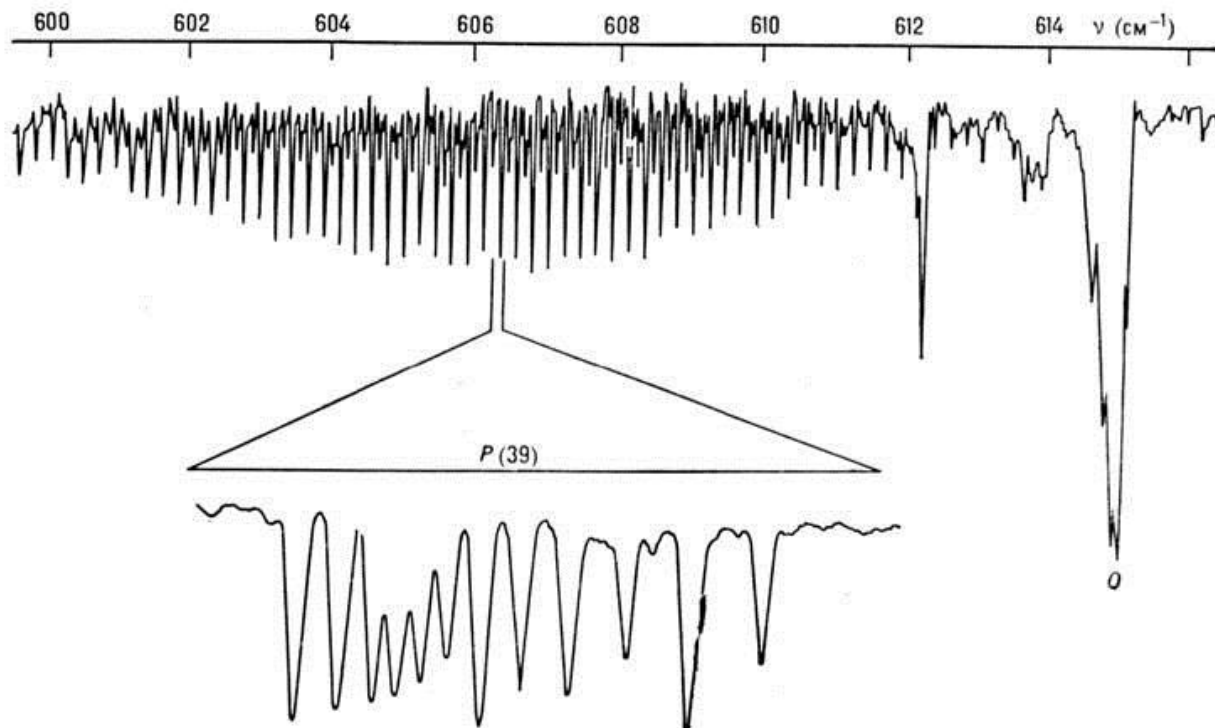
где  $e$  и  $m_e$  - заряд и масса электрона. Для интенсивных переходов  $f_{nm} \sim 1$ . Из (1) и (4) определяется среднее время жизни возбуждённого состояния:

$$\tau_n = \frac{1}{8\pi h c \nu_{nm}^3 B_{mn}}.$$

Эти формулы справедливы также и для колебат. и вращат. переходов (в этом случае следует переопределить матричные элементы дипольного момента). Для разрешённых электронных переходов обычно коэф. поглощения на неск. порядков больше, чем для колебат. и вращат. переходов. Иногда коэф. поглощения достигает величины  $\sim 10^3$ - $10^4$  см<sup>-1</sup> атм<sup>-1</sup>, т. е. электронные полосы наблюдаются при очень низких давлениях ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$  мм рт. ст.) и малых толщинах ( $\sim 10$ - $100$  см) слоя вещества.

Колебательные спектры наблюдаются при изменении колебат. энергии (электронная и вращат. энергии при этом не должны меняться). Нормальные колебания молекул обычно представляют как набор невзаимодействующих гармонич. осцилляторов. Если ограничиться только линейными членами разложения дипольного момента  $d$  (в случае спектров поглощения) или поляризуемости  $\alpha$  (в случае комбинац. рассеяния) по нормальным координатам  $Q_k$ , то разрешёнными колебат. переходами считаются только переходы с изменением одного из квантовых чисел  $u_k$  на единицу. Таким переходам соответствуют осн. колебат. полосы, они в колебат. спектрах наиб. интенсивны.

Осн. колебат. полосы линейной многоатомной молекулы, соответствующие переходам из осн. колебат. состояния, могут быть двух типов: параллельные полосы, соответствующие переходам с дипольным моментом перехода, направленным по оси молекулы, и перпендикулярные (1) полосы, отвечающие переходам с дипольным моментом перехода, перпендикулярным оси молекулы. Параллельная полоса состоит только из R- и P -ветвей, а в перпендикулярной полосе разрешена также и Q -ветвь (рис. 2). Спектр осн. полос поглощения молекулы типа симметричного волчка также состоит из || и | полос, но вращат. структура этих полос (см. ниже) более сложная; Q- ветвь в || полосе также не разрешена. Разрешённые колебат. полосы обозначают  $\nu_k$ . Интенсивность полосы  $\nu_k$  зависит от квадрата производной ( $dd/dQ$ )<sup>2</sup> или ( $da/dQ_k$ )<sup>2</sup>. Если полоса соответствует переходу из возбуждённого состояния на более высокое, то её наз. горячей.



**Рис. 12.** ИК-полоса поглощения  $\nu_4$  молекулы  $\text{SF}_6$ , полученная на Фурье-спектрометре с разрешением  $0,04 \text{ см}^{-1}$ ; нише показана тонкая структура линии  $P(39)$ , измеренная на диодном лазерном спектрометре с разрешением  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

При учёте ангармонизма колебаний и нелинейных членов в разложениях  $d$  и  $a$  по  $Q_k$  становятся вероятными и переходы, запрещённые правилом отбора по  $u_k$ . Переходы с изменением одного из чисел  $u_k$  на 2, 3, 4 и т. д. наз. обертонами ( $Duk=2$  - первый обертоном,  $Duk=3$  - второй обертоном и т. д.). Если при переходе изменяются два или более из чисел  $u_k$ , то такой переход наз. комбинационным или суммарным (если все  $u_k$  увеличиваются) и разностным (если нек-рые из  $u_k$  уменьшаются). Обертоновые полосы обозначаются  $2\nu_k, 3\nu_k, \dots$ , суммарные полосы  $\nu_k + \nu_l, 2\nu_k + \nu_l$  и т. д., а разностные полосы  $\nu_k - \nu_l, 2\nu_k - \nu_l$  и т. д. Интенсивности полос  $2u_k, \nu_k + \nu_l$  и  $\nu_k - \nu_l$  зависят от первых и вторых производных  $d$  по  $Q_k$  (или  $a$  по  $Q_k$ ) и кубич. коэффициентов ангармонизма потенц. энергии; интенсивности более высоких переходов зависят от коэф. более высоких степеней разложения  $d$  (или  $a$ ) и потенц. энергии по  $Q_k$ .

Для молекул, не имеющих элементов симметрии, разрешены все колебат. переходы как при поглощении энергии возбуждения, так и при комбинац. рассеянии света. Для молекул, имеющих центр инверсии (напр.,  $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_4$  и др.), переходы, разрешённые в поглощении, запрещены для комбинац. рассеяния, и наоборот (альтернативный запрет). Переход между колебат. уровнями энергии типов симметрии  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  разрешён в поглощении, если прямое произведение  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  содержит тип симметрии дипольного момента, и разрешён в комбинац. рассеянии, если произведение  $\Gamma_1 \times$

$\Gamma_2$  содержит тип симметрии тензора поляризуемости. Это правило отбора приближённое, т. к. оно не учитывает взаимодействия колебат. движения с электронным и вращат. движениями. Учёт этих взаимодействий приводит к возникновению полос, запрещённых согласно чисто колебат. правилам отбора.

Изучение колебат. М. с. позволяет установить гармонич. частоты колебаний, константы ангармонизма. По колебат. спектрам проводится конформац. анализ, изучаются межмолекулярные взаимодействия. Колебат. спектроскопия - эфф. метод качеств. и количеств. спектрального анализа в химии, биологии, медицине.

Вращательные спектры формируются при квантовых переходах между вращат. уровнями энергии молекулы. Их наблюдают обычно в поглощении методами микроволновой спектроскопии, реже в испускании и комбинац. рассеянии. Для двухатомной и линейной мно-

гоатомной молекул вращат. спектры, обусловленные дипольными электр. переходами (изменение вращат. квантового числа  $DJ = \pm 1$ ), состоят из линий с частотами

$$\nu = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3$$

(R - ветвь; B - вращательная, DJ - центробежная постоянные,  $DJ \ll B$ ). Вращат. спектр состоит из почти эквидистантных линий, интервал между к-рыми примерно равен 2B. Вращат. спектр молекул типа симметричного волчка также прост, в соответствии с правилами отбора для таких молекул  $DJ = 0, \pm 1$ ,  $DK = 0$ , он состоит из линий с частотами

$$\nu = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2$$

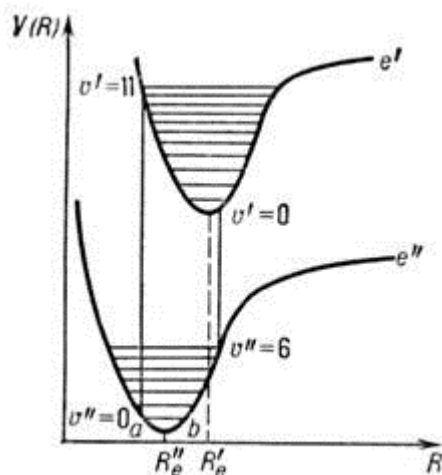
(R - ветвь). В отличие от спектров линейных молекул каждая J - линия в этом случае имеет т. н. K -структуру, соответствующую последнему члену в (7). Напр., для  $\text{NH}_3$   $DJK = -45$  МГц и с высокочастотной стороны каждой J - линии наблюдаются K -линии, отстоящие от линии с  $K=0$  на  $90(J + 1)K^2$  МГц. Правило отбора  $DK = 0$  нарушается при учёте колебательно-вращат. взаимодействия, ангармонизма и нежёсткости молекулы. Вращат. спектры молекул типа асимметричного волчка более сложны, т. к. изменения чисел K а, K с при квантовых переходах не ограничены правилами отбора. В отличие от молекул типа симметричного волчка, у к-рых единств. компонента дипольного момента направлена по оси симметрии, у молекул типа асимметричного волчка все 3 компоненты дипольного момента могут быть отличными от нуля. Переходы, осуществляемые при взаимодействии  $d_a, d_b, d_c$  по гл. осям инерции a, b, c с электр. вектором поля излучения, наз. переходами типа "a", "b", "c" соответственно. Эти переходы удовлетворяют след. правилам отбора по числам K а, K с (при условии  $K_a = K_c = J$  или  $J + 1$ ): для переходов типа "a"  $DK_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ ;  $DK_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ ; для переходов типа "c"  $DK_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ ;  $DK_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ ; для переходов типа "b"  $DK_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ ;  $DK_c = \pm 1, \pm 3, \dots$ , а также общим для всех переходов правилам  $DJ = 0, \pm 1$ . Эти правила отбора получаются только для жёсткого асимметричного волчка в результате применения D2 -симметрии; для реальной нежёсткой молекулы они нарушаются. Для классификации вращат. переходов и соответствующих вращат. спектральных линий используются два способа. В первом указываются значения J, K а, K с обоих уровней, причём значения этих чисел для ниж. уровня всегда записываются справа. Напр., 110 - 111 означает, что  $J' = 1, K'_a = 1, K'_c = 0$  для верхнего и  $J'' = 1, K''_a = 1, K''_c = 1$  для ниж. уровня. Этот способ обозначений обычно используется для молекул типа асимметричных волчков. Для молекул типа асимметричного волчка переходы с  $DJ = -1, 0, +1$  обозначаются лат. буквами P, Q, R соответственно, а значения J и K указываются в скобках, напр. вращат. переход P(2,1) (в комбинац. рассеянии разрешены также переходы с  $DJ = -2$  и  $+2$ , к-рые обозначаются буквами O и S). При  $DK > 0$  значение DK указывают (индексом слева вверху) буквами o, p, q, r, s для  $DK = -2, -1, 0, +1, +2$  соответственно.

Во вращат. спектрах обычно наблюдаются сотни и даже тысячи линий, из частот к-рых с высокой точностью (до 1 КГц) определяются величины вращат. и центробежных констант молекул, к-рые используются при построении потенциальных поверхностей молекул. В случае нежёстких молекул, имеющих неск. равновесных конфигураций, наблюдаются туннельные расщепления вращат. линий, по к-рым определяются высота и форма барьеров на потенц. поверхности.

Колебательная структура электронных спектров. Поверхности потенц. энергии и соответствующие им системы колебат. уровней разл. электронных состояний могут существенно отличаться друг от друга, поэтому колебат. структура электронных переходов подчиняется довольно сложным правилам отбора и электронно-колебат. спектр сильно отличается от чисто колебательного. Тем не менее осн. особенности колебат.

структуры поддаются не только качеств., но и количеству анализу. Теоретич. основой этого анализа является Франка - Кондона принцип, позволяющий предсказывать распределение интенсивностей полос колебат. структуры.

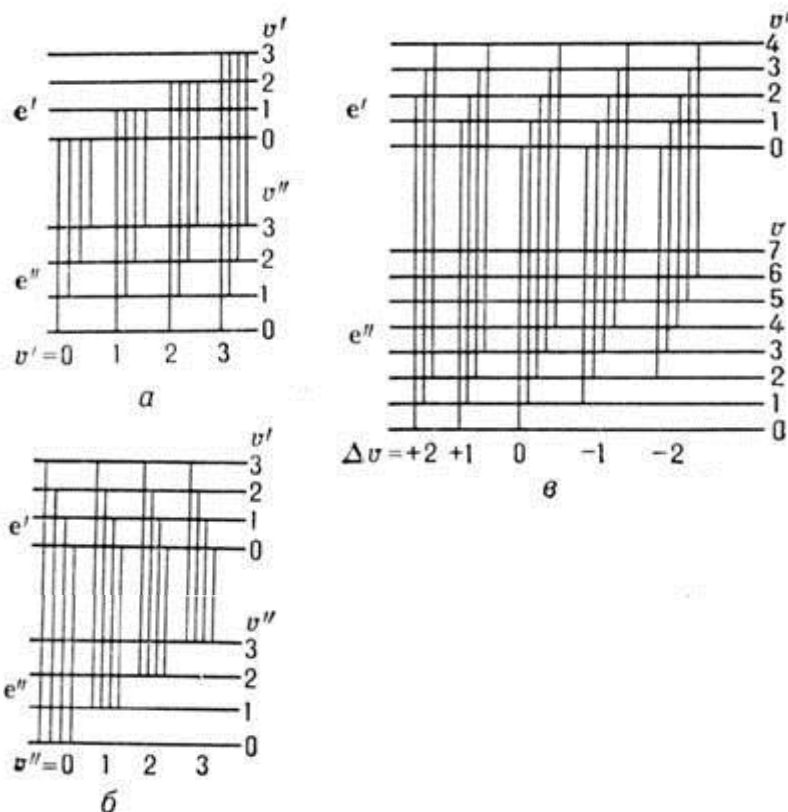
Рассмотрим переход между двумя электронными состояниями  $e'$  и  $e''$  двухатомной молекулы, потенц. ф-ции  $V(R)$  которых смещены друг относительно друга (рис. 8).



**Рис. 13.** Схема электронных ( $e'$  и  $e''$ ) и колебательных уровней энергии двухатомной молекулы и образование электронно-колебательных полос ( $R''e$ ,  $R'e$ ) в соответствии с принципом Франка - Конда.

Согласно принципу Франка - Кондона, при колебат. движении атомные ядра замедляются около поворотных точек (точки a и b на кривой  $e''$ ), а между поворотными точками движутся значительно быстрее. Электронный переход происходит столь быстро, что за время перехода ядра остаются в тех же поворотных точках, и поэтому наиб. вероятный путь перехода должен быть вертикальным, при этом колебат. квантовое число может изменяться, вообще говоря, на любую величину.

Электронно-колебат. система полос двухатомной молекулы состоит из прогрессий и секвенций. Если все молекулы находятся в осн. электронно-колебат. состоянии ( $e'' = 0$ ,  $u'' = 0$ ), то в спектре поглощения могут наблюдаться переходы из этого состояния на все возбуждённые состояния  $e'u''$ . Совокупность этих полос наз. ( $u'' = 0$ )-прогрессией (рис. 4, а, б). Аналогично переходы из состояния с  $u'' = -1$  на все верх. состояния образуют ( $u'' = 1$ )-прогрессию и т. д. В то же время переходы из верх. состояния  $e'u''$  на все ниж. состояния (испускание) наз.  $u''$ -прогрессиями. В гармонич. приближении для обоих состояний эти прогрессии состоят из равноотстоящих полос с частотами  $\nu_0 + w'u'$  (для  $u'$ -прогрессии) и  $\nu_0 - w''u''$  (для  $u''$ -прогрессии). Если частоты колебания  $w$  в верх. ( $w'$ ) и ниж. ( $w''$ ) состояниях отличаются не сильно, то переходы с одинаковым значением  $\Delta u = u' - u''$  дают



близкорасположенные полосы, к-рые составляют секвенцию (рис. 9, в).

**Рис. 14.** Электронно-колебательные переходы, при которых образуются прогрессии (а,б) и секвенции (в) электронных полос.

Обычно частоты (или волновые числа) электронно-колебат. полос заносят в таблицу Деландра, к-рая строится таким образом: строки нумеруют значениями  $u'$ , а столбцы - значениями  $u''$ ; полосы по строке образуют  $u'$ -прогрессию, а полосы по столбцу -  $u''$ -



прогрессию. Если объединить клетки этой таблицы, содержащие наиболее интенсивные полосы кривой, то получается нек-рая парабола, симметричная относительно гл. диагонали таблицы; она наз. параболой Кондона. Чем шире парабола Кондона, тем больше отличаются друг от друга потенц. ф-ции верх. и ниж. электронных состояний.

В случае многоатомных молекул при электронном переходе одновременно изменяются квантовые числа неск. колебаний. Поэтому полосы относят к многомерным прогрессиям и секвенциям, т. к. теперь для каждого колебания возможны серии прогрессий, соответствующие разл. значениям квантовых чисел остальных колебаний.

В случае симметричных многоатомных молекул принцип Франка - Кондона ограничивает возможные переходы между колебат. уровнями энергии верх. и ниж. электронных состояний. Согласно этому принципу, не только электронный переход  $e' - e''$  должен быть разрешённым, но и т. н. фактор Франка - Кондона должен быть инвариантным относительно всех операций группы симметрии молекулы, т. е. колебат. уровни  $u'$  и  $u''$  должны относиться к одному и тому же типу симметрии. В частности, если все молекулы находятся в осн. полносимметричном вибронном состоянии, то в спектре поглощения должны наблюдаться только прогрессии полос полносимметричных колебаний, а полосы всех остальных колебаний будут запрещёнными. Для антисимметричных колебаний  $u_k$  типа  $A_2, B_1, A''$  и т. д. уровни с чётным  $u_k$  полносимметричны, а уровни с нечётным  $u_k$  антисимметричны. Поэтому если переход осуществляется с нек-рого уровня такого колебания, то будут разрешены только полосы секвенций с чётным  $D_{u_k}$  ( $D_{u_k} = 0, b_2, b_4, \dots$ ).

Эти правила, справедливые только в приближении Франка - Кондона, нарушаются, и многие из запрещённых переходов можно наблюдать. Гл. причина нарушения принципа Франка - Кондона - электронно-колебат. взаимодействия, в результате к-рых приближение Борна - Оппенгеймера становится неприменимым. Кроме того, электронный дипольный момент перехода в этом случае зависит от нормальных координат. Эти обстоятельства приводят к тому, что правило отбора по типам симметрии вибронных уровней становится менее жёстким, а именно: дипольный переход между вибронными состояниями типов

симметрии  $\Gamma'_{ev}$  и  $\Gamma''_{ev}$  разрешён, если прямое произведение  $\Gamma'_{ev} \times \Gamma''_{ev}$  содержит тип симметрии по крайней мере одной из компонент электрич. дипольного момента:

$$\Gamma'_{ev} \times \Gamma''_{ev} \subset \Gamma_d.$$

В электронных спектрах молекул часто наблюдаются запрещённые электронно-колебат. полосы. Напр., электронный переход  $B_{2u} - A_{1g}$  в молекуле бензола (точечная группа симметрии  $D_{6h}$ ), запрещённый по чисто электронному правилу отбора

$\Gamma'_e \times \Gamma''_e \subset \Gamma_d$ , может происходить в соответствии с более точным правилом (8), если возбуждены колебания типов  $b_{1g}$  и  $e_{2g}$ , т. к.  $y^*e' dz y e''$  и  $y^*e' dx, y y e''$  относятся к типам симметрии  $B_{1g}$  и  $E_{2g}$  соответственно. Действительно, в спектре поглощения бензола наблюдается довольно сильная система полос ок.  $2600 \text{ \AA}$  с колебат. структурой, характерной для перехода  $B_{2u} - A_{1g}$ .

## Лабораторная работа №4

### Исследование органических соединений продуктов нефти и газа методом инфракрасной спектроскопии

Цель работы: изучение устройства и принципа действия спектрофотометра SPECORD 75IR. Получение спектра минералов.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр SPECORD 75IR, образцы минералов, стекла KBr, ступка, нож для щипки слюды, микрометр, пресс.

#### Основные понятия

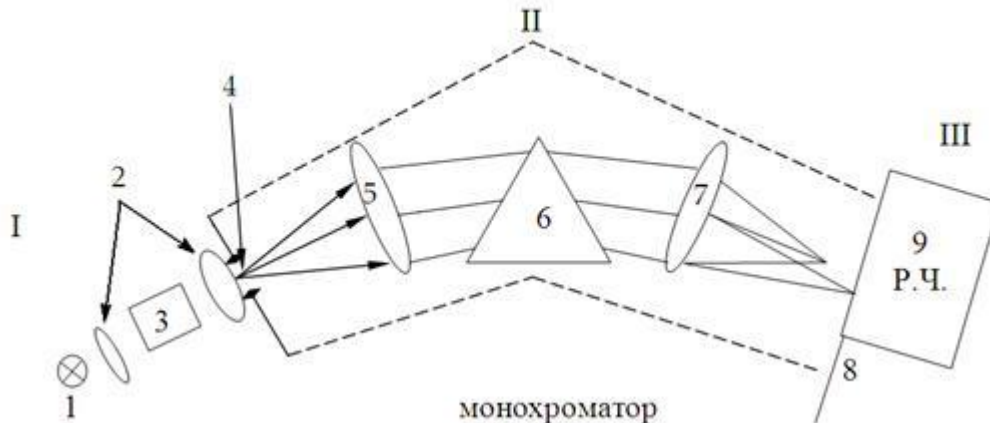
Спектральные приборы предназначены для проведения исследований излучения, испускаемого различными веществами или трансформированного в результате взаимодействия этого излучения с веществом.

Яркий пучок света от источника со сплошным спектром излучения пропускают через исследуемое вещество. При этом часть световой энергии пучка поглощается электронами, атомами, ионами или молекулами вещества; в результате в сплошном спектре произойдут характерные изменения, появятся линии и полосы поглощения. По положению, строению и интенсивности линий поглощения можно узнать состав и строение вещества.

Принципиальная схема любого спектрального прибора (рис. 1.1) состоит из трех основных частей: осветительной I, спектральной (оптической) II, и приемно-регистрирующей III.

В осветительную часть входят источник света 1 и конденсорные линзы или зеркала 2, равномерно освещающие входную щель прибора 4. В кювете 3 устанавливается исследуемый и эталонный образец.

Спектральная часть (монохроматор) содержит входной объектив 5 и диспергирующую систему 6. Выходной объектив 7. В фокальной плоскости 8 устанавливается регистрирующее устройство 9.



**Рис. 15.** Принципиальная схема спектрального прибора

Конструкция спектрального прибора определяется его оптической схемой, методом регистрации спектра и видом спектрального анализа.

Спектр может регистрироваться визуально, фотографически и фотоэлектрически.

Источники излучения. В молекулярной спектроскопии используются два типа источников излучения - тепловые и газоразрядные. Тепловые имеют непрерывный спектр, газонаполненные - линейчатый. В видимой и близкой ИК-областях применяются газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью, в коротковолновой и средней областях - штифт Нерста, силитовый стержень (глобар). Изготавливается он из карбида кремния, диаметр его равен 4 - 6 мм.; рабочее напряжение 35 - 50 В, сила тока 3 - 5 А, мощность излучения 150 - 250 Вт, температура 1200°C. Форма кривой распределения энергии силитового стержня близка к форме кривой излучения абсолютно черного тела.

Монохроматор - оптический прибор, позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Основным

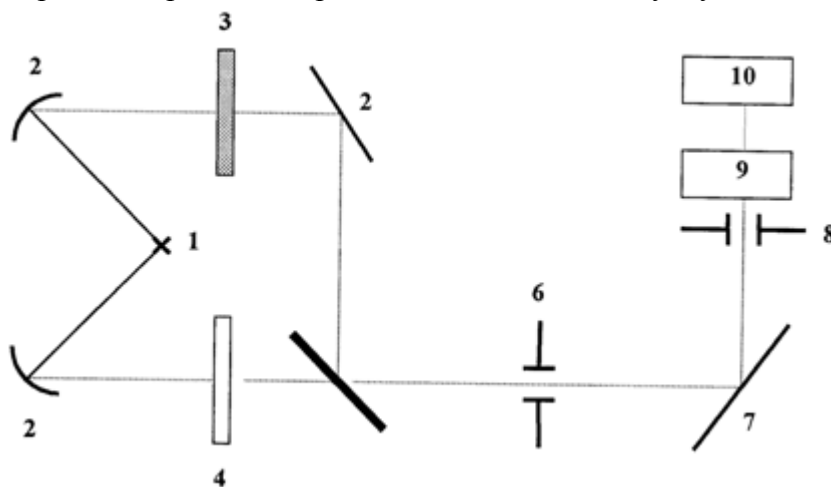
элементом монохроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционной решетки. Фокусирующими элементами служат зеркала, т.к. невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

Приемники излучения подразделяются на тепловые и фотоэлектрические. В ИК-областях спектра в качестве приемника применяются фотоэлементы, фотосопротивления, болометры. Принцип действия болометра заключается в изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при нагревании. Инфракрасное излучение, попадающее на болометр, вызывает слабый ток малого напряжения, который усиливается с помощью усилителя переменного тока с последующей записью спектральной кривой.

Регистрация спектров поглощения. Обычно спектр записывается с помощью самописца в координатах  $k=f(\lambda)$  или  $k=f(\nu)$ . Спектрофотометры по способу записи разделяются на однолучевые и двухлучевые. Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически зарегистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых, жидких веществ в процентах пропускания в различном диапазоне частот. Так, например, спектрофотометр ИКС - 29 работает в интервале частот 4200 - 400 см<sup>-1</sup>.

Градуировка обычно производится по эталонным спектрам (нормалям), волновые числа, максимумы, полосы поглощения которых точно известны (например, полистирол). Спектрофотометры - оптические приборы, позволяющие измерить отношение интенсивности двух световых потоков в зависимости от длины волны. Для повышения качества регистрации спектра поглощения исследуемым веществом желательно устранить сигнал фона - поглощения атмосферными газами, окнами кюветы, где находится образец, и т.д. С этой целью в спектрофотометре используется двухлучевая схема, позволяющая компенсировать фоновый сигнал.

На рис. 1.2 приведена принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра.



**Рис. 16.** Принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра

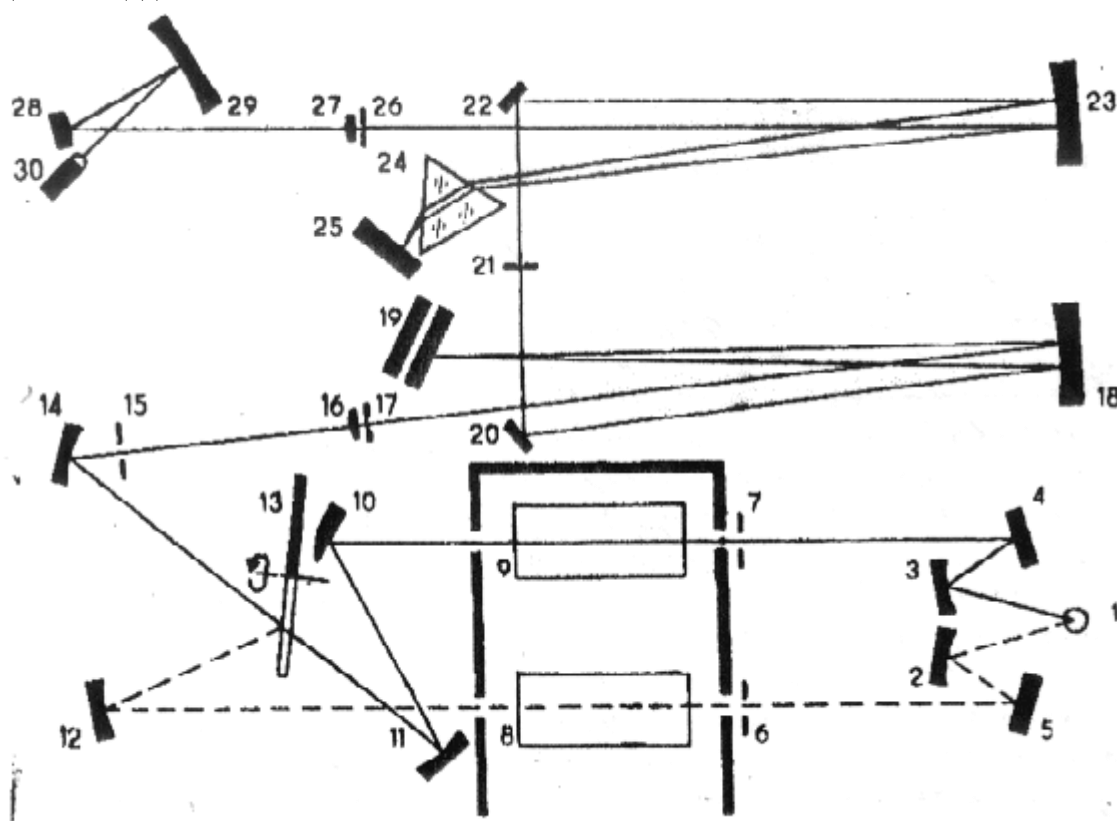
ИК-излучение от источника 1 делится на два пучка системой зеркал 2. Рабочий пучок проходит через кювету с образцом 3, а пучок сравнения - через компенсатор фона 4. С помощью дисконмодулятора 5 пучки попеременно направляются на входную щель монохроматора 6 и через нее - на дифракционную решетку 7, которая разлагает излучение в спектр и направляет его на выходную щель 8. Монохроматическое изображение щели попадает на приемник - висмутовый болометр 9. В отсутствии исследуемого образца интенсивности рабочего пучка и пучка сравнения одинаковы, в приемнике сигналы от этих пучков вычитаются; на выходе сигнал отсутствует. При поглощении рабочего пучка исследуемым веществом на приемник попадают лучи различной интенсивности, в результате чего в приемнике возникает переменный сигнал. После усиления и преобразования сигнала приводится в движение перо самописца 10.

При медленном повороте решетки щель 8 последовательно вырезает узкие участки спектра, и на ленте самописца вычерчивается кривая зависимости пропускания от длины волны.

Спектрофотометр SPECORD 75IR автоматически регистрирует инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел  $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрофотометре используется двухлучевая схема по принципу оптического дифференцирования. Принципиальная схема данного спектрофотометра приведена на рис. 1.3.

Исходящие из источника излучения лучи, которые направляются цилиндрическими зеркалами (2,3,4,5) в виде двух взаимно параллельных пучков в отверстия диафрагмы корректировки (6) и измерительной диафрагмы (7) перед самыми входными окошками кюветного отсека, дают у выходных окошек этого отсека два идентичных изображения излучающей площади.



**Рис. 17.** Схема спектрофотометра SPECORD 75IR

Зеркала (10,11,12) направляют эти изображения на зеркальный модулятор (13) представляющий собой плоское полукруглое зеркало, вращающееся вокруг перпендикулярной к отражающей плоскости оси со скоростью 750 об/мин. Сложный монохроматор выделяет из сплошного спектра исходящего из источника излучения интересующий в данный момент монохроматический компонент. Вогнутое зеркало (18) направляет прошедшие через апертурную диафрагму (15), бромисто-калиевую линзу (16) и входную щель (17) лучи в виде параллельного пучка на находящуюся в рабочем положении дифракционную решетку (19). В диапазоне волновых чисел  $4000 - 1200 \text{ см}^{-1}$  работает решётка с 162 штрихами на 1 мм, а в диапазоне  $1200-400 \text{ см}^{-1}$  - 54 штриха на 1 мм.

Прошедшие через промежуточную щель (21) в призмную часть монохроматора лучи направляются отклоняющим зеркалом (22) на вогнутое (23). Затем они в виде параллельного пучка пронизывают дважды бромисто-калиевую призму (24). В плоскости выходной щели образуется изображение входной.

Приёмник в виде вакуумного термоэлемента превращает выделенный монохроматором компонент модулированного излучения в электрический сигнал. После усиления и преобразования сигнал приводит в движение перо самописца и на ленте самописца вычерчивается кривая зависимости пропускания ( $T$ ) от длины волны:

$$T = \frac{I}{I_0} = \beta(\lambda)e^{-k(\lambda)dS}$$

где  $I_0$  и  $I$  - соответственно интенсивности излучения до и после прохождения пучка через слой пробы толщиной  $d$ ;

$k(\lambda)$  - коэффициент поглощения для данной длины волны;

$\beta(\lambda)$  - коэффициент, учитывающий потери на отражение;

$S$  - коэффициент, учитывающий степень поляризации луча.

Величина

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{T} \quad -$$

оптическая плотность, которая линейно зависит от толщины поглощающего слоя, коэффициента поглощения и концентрации вещества в пробе.

Подготовка проб к анализу

Современные методы препарирования позволяют приготовить образцы твёрдых, жидких, газообразных веществ, обеспечивающие получение вполне надёжных, с высокой точностью воспроизводимых спектров. При записи спектров твёрдых веществ оптимальной является толщина слоя образца в пределах от десятых долей до нескольких микрон. Так как сплошные слои для минералов такой толщины получить очень сложно (исключение составляет слюда и слюдоподобные минералы), то прибегают к универсальным методам прессования тонкого порошка пробы с каким-либо веществом, прозрачным в нужной области спектра. При приготовлении порошковых проб необходимо, чтобы частицы пробы были соизмеримы с длиной волны падающего излучения, иначе возможно сильное рассеивание инфракрасного излучения частичками порошка. Такой препарат можно получить путём выпаривания препарата на специальной подложке; возможно применение суспензии в вазелиновом масле. Образцы в виде масел сжимают между стёклами из КВг, жидкости сжимают в специальных стаканчиках. Для легколетучих жидкостей используются герметически закрытые кюветы. Газообразные пробы анализируют, заполняя ими газовую кювету.

Дополнительные приспособления: в ИК-спектроскопии в зависимости от поставленных задач и объектов исследования применяется множество дополнительных, разнообразных устройств и приспособлений. Для изучения температурной зависимости спектров различных агрегатных состояний вещества и полиморфизма используются печи различных конструкций и термостатирующих систем. Высокотемпературные исследования ИК-спектров требуют весьма сложных конструкций печей, изоляций от спектрофотометра во избежание его нагрева.

Для проведения поляризованных измерений в ИК-спектроскопии при исследовании ориентировочных образцов используют поляризаторы ИК-излучения.

Объектом анализа по ИК-спектрам может быть органическое и неорганическое вещество в твёрдом, жидком и газообразном состоянии. Для записи ИК-спектра пробы необходимо 0,5-3 мг исследуемого вещества.

**Лабораторная работа №5**  
**Количество - качественная исследование углеводородной смеси методом**  
**газожидкостной хроматографии**

**ХРОМАТОГРАФИЯ**, метод разделения, анализа и физ.-хим. исследования в-в. Обычно основана на распределении исследуемого в-ва между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент).

Неподвижная фаза гл. обр. представляет собой сорбент с развитой пов-стью, а подвижная - поток газа (пара, флюида -в-во в сверхкритич. состоянии) или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента.

Основные виды хроматографии. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую, флюидную (или сверхкритич. хроматографию с флюидом в качестве элюента; см. Капиллярная хроматография) и жидкостную хроматографию. В качестве неподвижной фазы используют твердые (или твердообразные) тела и жидкости. В соответствии с агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз различают следующие виды хроматографии: 1) газо-твердофазную хроматографию, или газоадсорбционную хроматографию; 2) газо-жидкостную хроматографию (газо-жидко-твердофазную); 3) жидко-твердофазную хроматографию; 4) жидко-жидкофазную хроматографию; 5) флюидно-твердофазную хроматографию; 6) флюидно-жидко-твердофазную хроматографию.

Строго говоря, газо-жидкостная хроматография пока не реализована, на практике используют только газо-жидко-твердо-фазную хроматографию. Жидко-жидкофазная хроматография реализована, однако преим. используют жидко-жидко-твердо-фазную хроматографию (неподвижной фазой служит твердый носитель с нанесенной на его пов-сть жидкостью;

По механизму разделения в-в различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную, аффинную (биоспецифическую), осадочную хроматографию. На практике часто реализуется одновременно неск. механизмов разделения (напр., адсорбционно-распределительный, адсорбционно-эксклюзионный и т. д.).

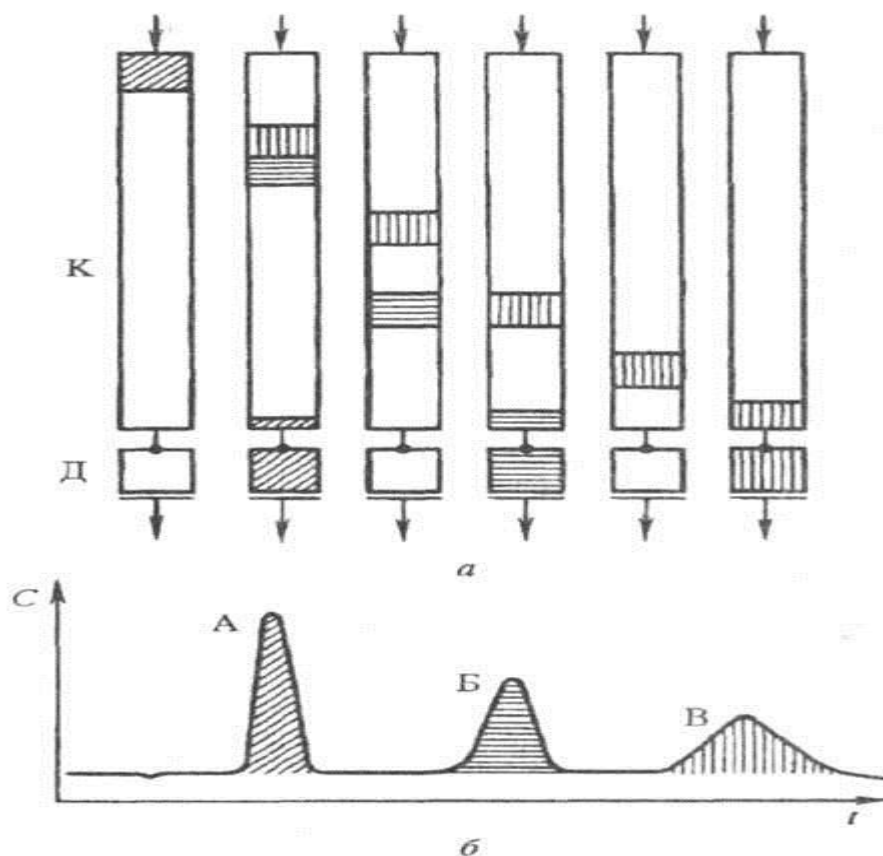
По геометрии сорбционного слоя неподвижной фазы различают колоночную и плоскостойную хроматографию. К плоскостойной относятся тонкослойная хроматография и бумажная хроматография. В колоночной хроматографии обычно выделяют капиллярную хроматографию, в к-рой сорбент расположен на внутр. стенках колонки, а центр, часть колонки остается незаполненной сорбентом, т.е. открытой для потока элюента (хроматография на открытых капиллярных колонках). В зависимости от способа ввода пробы и способа перемещения хроматографич. зон по слою сорбента различают след. варианты хроматографии: проявительный (или элюентный), фронтальный и вытеснительный. В наиб. часто используемом проявительном варианте анализируемую смесь периодически импульсно вводят в поток подвижной фазы; в колонке анализируемая смесь разделяется на отдельные компоненты, между к-рыми находятся зоны подвижной фазы.

Во фронтальном варианте хроматографии пробу, содержащую разделяемые в-ва, непрерывно подают в колонку. Можно также подавать в колонку одновременно пробу и подвижную фазу. Во фронтальной хроматографии только первый, наименее сорбируемый компонент можно получить в чистом виде на выходе из колонки, вторая и последующая зоны содержат по два и более компонентов разделяемой смеси.

В вытеснительном варианте хроматографии в колонку после подачи разделяемой смеси вводят спец. в-во (т. наз. вытеснитель), к-рое сорбируется лучше любого из разделяемых компонентов. В вытеснительной хроматографии образуются примыкающие друг к другу зоны разделяемых в-в. Во фронтальном и вытеснительном вариантах хроматографии необходима регенерация колонки перед след. опытом.

Основы хроматографич. процесса. Для проведения хроматографич. разделения в-в или определения их физ.-хим. характеристик обычно используют спец. приборы - хроматографы. Оsn. узлы хроматографа - хроматографич. колонка, детектор, а также устройство для ввода пробы. Колонка, содержащая сорбент, выполняет ф-цию разделения анализируемой смеси на составные компоненты, а детектор - ф-цию их количеств. определения. Детектор, расположенный на выходе из колонки, автоматически непрерывно определяет концентрацию разделяемых соедин. в потоке подвижной фазы.

После ввода анализируемой смеси с потоком подвижной фазы в колонку зоны всех в-в расположены в начале хроматографич. колонки (рис. 1). Под действием потока подвижной фазы компоненты смеси начинают перемещаться вдоль колонки с разл. скоростями, величины к-рых обратно пропорциональны коэффициентам распределения  $K$  (или константам распределения) хроматографируемых компонентов. Хорошо сорбируемые в-ва, значения констант распределения для к-рых велики, передвигаются вдоль слоя сорбента по колонке медленнее, чем плохо сорбируемые. Поэтому быстрее всех из колонки выходит компонент А, затем компонент Б и последним покидает колонку компонент В ( $K_A < K_B < K_V$ ). Сигнал детектора, величина к-рого пропорциональна концентрации определяемого в-ва в потоке элюента, автоматически непрерывно записывается и регистрируется (напр., на диаграммной ленте). Полученная хроматограмма отражает расположение хроматографич. зон на слое сорбента или в потоке подвижной фазы во времени.



**Рис. 18.** Разделение смеси из трех компонентов (А, Б и В) на хроматографической колонке. К с детектором. Д: а - положение хроматографических зон разделяемых компонентов в колонке через определенные интервалы времени; б - хроматограмма (С - сигнал, t - время).

При плоскостойном хроматографич. разделении лист бумаги или пластину со слоем сорбента с нанесенными пробами исследуемого в-ва помещают в хроматографич. камеру. После разделения компоненты определяют любым подходящим методом.

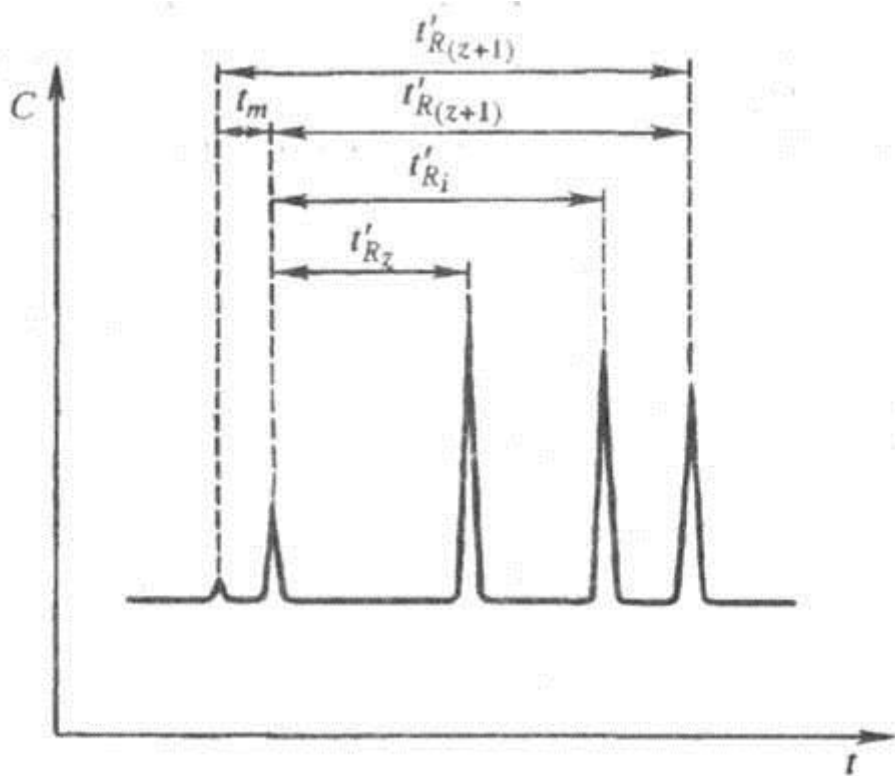
Основные величины удерживания и качественный анализ. Хроматограмма - первичный результат хроматографич. разделения. Используя хроматограмму, можно определять оsn. характеристики хроматографич. процесса: параметры удерживания, размывания и разделения хроматографируемых соединений. Оsn. характеристика в-ва при колоночной хроматографии (если т-ра колонки, состав подвижной фазы и ее скорость постоянны) - объем удерживания (или время удерживания в случае жидкостной А.), к-рый

для  $i$ -го компонента зависит от его константы распределения  $K_i$ . Если неподвижная фаза - твердое тело, на пов-сть к-рого нанесена в форме тонкого слоя неподвижная жидкая фаза (НЖФ), удерживание определяется как абсорбцией разделяемых соед. слоем НЖФ, так и их адсорбцией пов-стями раздела: подвижная фаза - НЖФ и НЖФ - твердое тело. Для качеств. характеристики хроматографируемых соед. преим. применяют относит. величины удерживания, поскольку эти величины в меньшей мере, чем абс. величины, зависят от условий эксперимента.

Для характеристики относит. времени удерживания в хроматографии используют системы с двумя стандартами, в качестве к-рых в наиб. распространенной системе индексов удерживания Ковача  $I_i$  применяют соед. одного гомологич. ряда. Эти стандарты выбирают таким образом, чтобы определяемое соед. выходило из колонки позже стандарта (напр., алкана), молекула к-рого содержит  $z$  атомов углерода, и раньше стандарта, молекула к-рого содержит  $z + 1$  атомов углерода.  $I_i$  определяют по формуле

$$I_i = 100z + 100 \frac{\lg(t'_{R_i}/t'_{R_z})}{\lg(t'_{R_{(z+1)}}/t'_{R_z})},$$

где  $t'_{R_{(z+1)}}$  - время удерживания алкана  $C_{z+1}$ ;  $t'_{R_i}$ ,  $t'_{R_{(z+1)}}$ ,  $t'_{R_z}$  - исправленные времена удерживания соотв. для алканов  $C_z$  и  $C_{z+1}$  и  $i$ -го компонента;  $t_m$  - время удерживания несорбирующегося компонента.



**Рис. 19.** Определение индекса удерживания  $I_i$  с использованием  $n$ -алканов с числом атомов  $z$  и  $z + 1$ ; пояснения в тексте.

Идентификацию пиков неизвестных компонентов анализируемой смеси проводят путем сопоставления (сравнения) относит. величин, определяемых непосредственно из хроматограммы, с соответствующими табличными данными для известных

соединений. При идентификации в хроматографии достоверен только отрицат. ответ; напр., пик  $i$  не является в-вом А, если времена удерживания пика  $i$  и в-ва А не совпадают. Совпадение времен удерживания пика  $i$  и в-ва А - необходимое, но недостаточное условие для заключения, что пик  $i$  - это в-во А.

Эффективность хроматографической колонки. При продвижении зон разделяемых соед. под действием потока подвижной фазы вдоль слоя сорбента происходит одновременно два противоположных процесса: возрастает расстояние между максимумами концентрации хроматографич. зон (что улучшает разделение) и увеличивается ширина хроматографич. зон (что ухудшает разделение). Качественно эффективность колонки тем выше, чем уже, острее зоны хроматографируемых

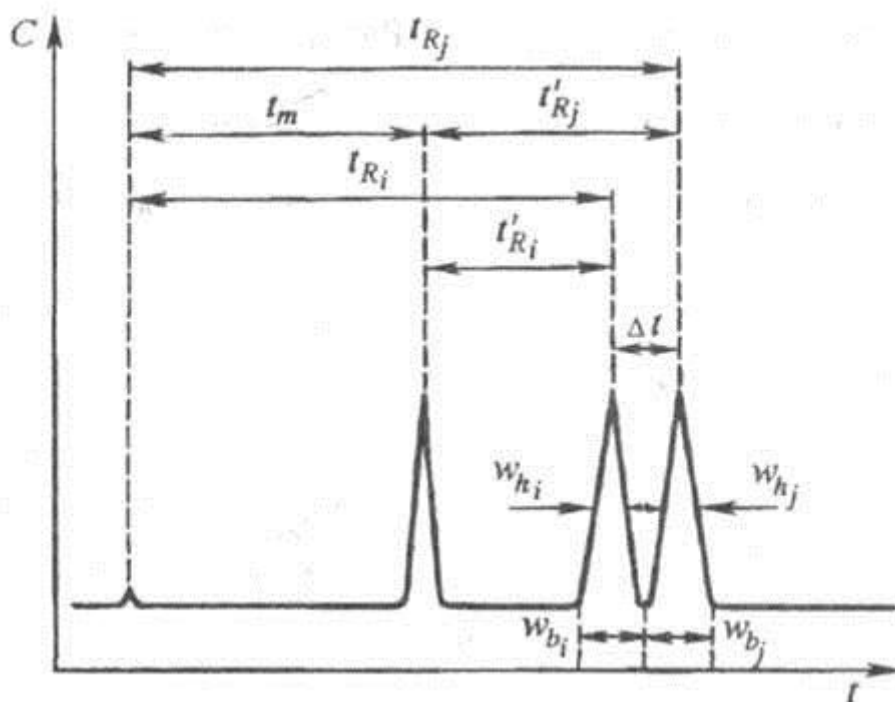


соединений. Количеств. характеристикой эффективности колонки служит число теоретич. тарелок. Эффективность колонки тем выше, чем больше характерное для нее число теоретич. тарелок  $N$ . Число  $N$  для  $i$ -го компонента вычисляют по ур-нию:  $N_i = 5,45(t_{R_i}'/w_{hi})^2$ , где  $t_{R_i}$  и  $w_{hi}$  - соотв. время удерживания  $i$ -го компонента и ширина пика, измеренная на половине его высоты (рис. 3). Число  $N$  пропорционально квадрату числа пиков, к-рые можно разместить на хроматограмме на отрезке, соответствующем времени удерживания данного соединения.

Разделение. Разделение смеси соед. - основная цель аналит. и препаративной хроматографии. Для характеристики разделения трудноразделимых (критических) пар соед. используют особую величину - степень разделения (рис. 3):

$$R_{ij} = \frac{2(t_{R_j} - t_{R_i}')}{w_{bi} + w_{bj}},$$

где  $t_{R_j}$  - время удерживания  $j$ -го компонента;  $t_{R_i}'$  - исправленное время удерживания  $i$ -го компонента;  $w_{bi}$ ,  $t_{R_i}'$  и  $w_{bj}$  - ширина хроматографич. зон, измеренная у основания пиков на хроматограмме,  $\Delta t = t_{R_j} - t_{R_i}'$ .



**Рис. 20.** Определение степени разделения  $R_{ij}$ ; пояснения в тексте.

Количественно зависимость степени разделения от параметров хроматографич. разделения отражает ур-ние Пернелла:

$$R_{ij} = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha_{ij} - 1}{\alpha_{ij}} \cdot \frac{k_j}{k_j + 1},$$

где  $\alpha_{ij}$  - селективность разделения  $i$ -го и  $j$ -го компонентов;  $k_j$  - коэф. емкости (или коэф. извлечения) компонента  $j$ , причем  $k_j = t_{R_j}'/t_m$ . Как следует из этого ур-ния, степень разделения увеличивается с ростом эффективности колонки ( $1/4 \sqrt{N}$ ), селективности ( $\alpha_{ij} - 1$ ) и емкости колонки  $k_j/(k_j + 1)$ . Селективность разделения характеризуется величиной относит. удерживания  $\alpha_{ij}$ :

$$\alpha_{ij} = r_{ij} = \frac{V'_{R_i}}{V'_{R_j}} = \frac{t'_{R_i}}{t'_{R_j}} = \frac{K_i}{K_j},$$

где  $V_{Rj}$  и  $V_{Ri}$  - исправленный объем удерживания для j-го и i-го компонентов;  $K_i$  и  $K_j$  - коэф. распределения в системе неподвижная фаза - подвижная фаза для i-го и j-го компонента. Величины  $r_{ij}$  достаточно инвариантны; они не зависят от таких условий эксперимента, как скорость газа-носителя, кол-во сорбента, длина колонки и т. п. Хроматография - один из основных методов количеств. анализа орг. и неорг. соединений. При постоянных условиях эксперимента величина сигнала детектора прямо пропорциональна концентрации i-го компонента в подвижной фазе, а площадь его пика на хроматограмме  $S_i$  - кол-ву анализируемого соединения. Долю i-го компонента в процентах в n-компонентной смеси рассчитывают по ф-ле:

$$P_i = \frac{a_i S_i}{\sum_1^n a_j S_j} \cdot 100,$$

где  $a_i$  и  $a_j$  - поправочные коэф., определяемые чувствительностью детектора к анализируемым в-вам. Предел обнаружения при использовании высокочувствит. детекторов составляет 10-10%, обычно погрешность определения 0,1-20%. Недостаток хроматографич. методов - периодичность анализа (показания запаздывают на время, равное продолжительности разделения) - является существенным, в осн., для пром. хроматографии, к-рую используют для контроля и регулирования пром. многотоннажных процессов.

Аналит. хроматографию применяют в научных исследованиях, хим. и фармацевтич. пром-сти, медицине, для контроля практически всех объектов окружающей среды, в газовой и нефтеперерабатывающей пром-сти и т. д.

Препаративную хроматографию используют для получения узких фракций смесей и чистых в-в в произ-ве хим. реактивов, а также в фармацевтич., парфюмерной пром-сти, при разделении изотопов, в биохимии и т. п. Разделяют смеси массой 1-1000 г, диаметр колонок 2-100.

Хроматографию применяют для определения физ.-хим. характеристик в-в: коэф. распределения, энтальпии растворения, адсорбции, констант устойчивости комплексных соедин., коэф. диффузии в газовой и жидкой фазах и т. д., а также как метод исследования кинетики гетерогенных и гомогенных р-ций, также Хроматография с программированием температуры, Хромато-масс-спектрометрия.

### Список использованной литературы:

- Худякова Т. А., Крешков А. П., Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа, М., 1976;
- Лопатин Б. А., Высокочастотное титрование с многозвенными ячейками, М., 1980;
- Грилихес М. С., Филановский Б. К., Контактная кондуктометрия, Л., 1980.
- Т. А. Худякова. Б. К. Филановский. М. С. Грилихес.
- Гейровский Я., Кута Я., Основы полярографии, пер. с чеш., М., 1965;
- Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В., Полярографический анализ, М., 1959;
- Цфасман С. Б., Электронные полярографы, М., 1960;
- Пац Р. Г., Васильева Л. Н., Методы анализа с использованием полярографии переменного тока, М., 1967;
- Брук Б. С., Полярографические методы, 2 изд., М., 1972.
- Крешков А. П., Основы аналитической химии, т. 3, М., 1970;
- Чикризова Е. Г., Хоменко В. А., Потенциометрическое титрование с поляризованными электродами, Киш., 1976;
- Никольский Б. П., Матерова Е. А., Ионоселективные электроды, Л., 1980.
- Бугер П., Оптический трактат о градации света, пер. [с франц.], М., 1950;
- Вавилов С. И., О независимости коэффициента поглощения света от яркости, Собр. соч., т. 1, М., 1954; его же, Следствия независимости коэффициента поглощения света от яркости, «Изв. физического института при Московском научно-исследовательском институте», 1920, т. 1, в. 3;
- Вавилов С. И. и Галанин М. Д., Излучение и поглощение света в системе индуктивно связанных молекул, «Докл. АН СССР», 1949, т. 67, в. 5, Ландсберг Г. С., Оптика, 5 изд., М., 1976;
- Бугер П., Оптический трактат о градации света, пер. с франц., М., 1950. А. П. Гагарин.
- Физический энциклопедический словарь. — М.: Советская энциклопедия. Главный редактор А. М. Прохоров. 1983. Столяров К.П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах, М.-Л., 1965;
- Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И., Техника и практика спектроскопии, 2 изд., М., 1976. Э. Г. Тетерин.
- Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979, 240 с.;
- Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 590 с.
- Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул, пер. с англ., М., 1957;
- Применение спектроскопии в химии, пер. с англ., М., 1970;
- Кросс А., Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, пер. с англ., М., 1961;
- Прикладная инфракрасная спектроскопия. [Сб. ст.], под ред. Д. Кендалла, пер. с англ., М., 1970;
- Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения. Сб. ст., пер. с франц., англ., М., 1972;
- Малышев В. И., Введение в экспериментальную спектроскопию, М., 1979. В. И. Малышев.
- Чупахин М. С., Крючкова О. И., Рамендик Г. И., Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии, М., 1972;
- Петров В. И., Оптический и рентгеноспектральный анализ, М., 1973;
- Тёлдеша Ю., Браун Т., Кирш М., Анализ методом изотопного разбавления, пер. с англ., М., 1975;
- Золотов Ю. А., Очерки аналитической химии, М., 1977;

- Канаев Н. А., Трофимов Н. В., Атомно-абсорбционный и пламеннофотометрический анализы сплавов, М., 1983;
- Хавезов И., Цалев Д., Атомно-абсорбционный анализ, пер. с болг., М., 1983.
- Абрагам А., Ядерный магнетизм, пер. с англ., М., 1963;
- Гюнтер Х., Введение в курс спектроскопии ЯМР, пер. с англ., М., 1984;
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э., Магнитный резонанс и его применение в химии, пер. с англ., М. 1970;
- Ядерный магнитный резонанс; под ред. П. М. Бородина, Л., 1982;
- Б узник В. М., Ядерный резонанс в ионных кристаллах, Новосиб., 1981;
- Хеберлен У., Меринг М., ЯМР высокого разрешения в твердых телах, пер. с англ., М., 1980;
- Рембеза С. И., Парамагнитный резонанс в полупроводниках, М., 1988;
- Киселев В. Ф., Крылов О. В., Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков, М., 1978;
- А. М., Самсонова Е. А., Вычисление вторых моментов спектров ЯМР по структурным моделям с использованием ЭВМ, М., 1978;
- Андрианов Д. Г. [и др.], Исследование собственных точечных дефектов структуры в монокристаллах арсенида галлия методом ядерного магнитного резонанса, "ФТП", 1983, т. 17, № 1, с. 93. С. И. Рембеза.
- Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1981.
- Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. с англ. под ред. К. М. Салихова, М.: Мир, 1990.
- Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 478 с.
- Дероум А. Современные методы ЯМР для химических исследований.
- Калабин. Природная спектроскопия ЯМР природного органического сырья.
- Чижик В. И. Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения. — С-Петербург. ун-та, 2004(2009), — 700с.
- Аминова Р. М. Квантовохимические методы вычисления констант ядерного магнитного экранирования — в журн. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 6. С. 11.
- Рудаков О.Б. Востров И.А. Спутник хроматографиста. — Воронеж: Водолей, 2004. — 528 с. — ISBN 5-88563-049-6
- Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я. Газовая хроматография. — М., 2009. — 528 с. — ISBN 978-5-94976-825-9
- Беленький Б. Г., Виленчик Л. З., Хроматография полимеров, М., 1978;
- Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография, М., 1979;
- Кирхнер Ю., Тонкослойная хроматография, пер. с англ., т. 1-2, М., 1981;
- Березкин В. Г., Газо-жидко-твердофазная хроматография, М., 1986;
- Хроматография, под ред. Э. Хефгмана, пер. с англ., ч. 1-2, М., 1986;
- Даванков В. А., Навратил Дж., Уолтон Х., Лигандообменная хроматография, пер. с англ., М., 1989;
- Гольберт К. А., Вигдергауз М. С, Введение в газовую хроматографию, 3 изд., М., 1990;
- Количественный анализ хроматографическим методом, под ред. Э. Кэца, пер. с англ., М., 1990;
- Препаративная жидкостная хроматография, под ред. Б. Бидлиншейера, пер. с англ., М., 1990;
- Сверхкритическая флюидная хроматография, под ред. Р. Смита, пер. с англ., М., 1991;
- Snyder L., Kirkland J., Introduction to modern liquid chromatography, 2 ed., N. Y., 1979.

Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962;  
 Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, М., 1967;  
 Сакодинский К. И., Волков С. А., Препаративная газовая хроматография, М., 1972;  
 Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, М., 1974;  
 Хроматография на бумаге, пер. с чеш., М., 1962;  
 Детерман Г., Гель-хроматография, пер. с нем., М., 1970;  
 Morris C. J. O., Morris P., Separation methods in biochemistry, L., 1964.

### Интернет сайты

<a href="http://www.chromatogramma.ru">www.chromatogramma.ru</a>	<a href="http://www.future-energy.de">www.future-energy.de</a>
<a href="http://www.anchem.ru">www.anchem.ru</a>	<a href="http://www.helmes-betzdorf.de">www.helmes-betzdorf.de</a>
<a href="http://www.chromatography.narod.ru">www.chromatography.narod.ru</a>	<a href="http://www.tebodin.de">www.tebodin.de</a>
<a href="http://www.e-lib.qmii.uz">www.e-lib.qmii.uz</a>	<a href="http://www.dgmk.de">www.dgmk.de</a>
<a href="http://www.goldenpages.ru">www.goldenpages.ru</a>	<a href="http://www.gasmessung.de">www.gasmessung.de</a>
<a href="http://www.ngv.ru">www.ngv.ru</a>	<a href="http://www.winterstahl.com">www.winterstahl.com</a>
<a href="http://www.sibneft.ru">www.sibneft.ru</a>	<a href="http://www.rwede.com">www.rwede.com</a>
<a href="http://www.gubkin.ru">www.gubkin.ru</a>	<a href="http://www.trubodetal.ru">www.trubodetal.ru</a>
<a href="http://www.rwe.com">www.rwe.com</a>	<a href="http://www.neft-gaz.ru">www.neft-gaz.ru</a>
<a href="http://www.usgs.gov">www.usgs.gov</a>	<a href="http://www.thyssenkrupp-plant-services.com">www.thyssenkrupp-plant-services.com</a>
<a href="http://www.oil.com">www.oil.com</a>	<a href="http://www.orenburgneft.ru">www.orenburgneft.ru</a>
<a href="http://www.usjobs.gov">www.usjobs.gov</a>	<a href="http://www.ipng.ru">www.ipng.ru</a>
<a href="http://www.oil-gas.at">www.oil-gas.at</a>	<a href="http://www.cnit.ssau.ru">www.cnit.ssau.ru</a>
<a href="http://www.mop.ru">www.mop.ru</a>	<a href="http://www.openmarket.ru">www.openmarket.ru</a>
<a href="http://www.cac-chem.de">www.cac-chem.de</a>	<a href="http://www.tgngu.tyumen.ru">www.tgngu.tyumen.ru</a>
<a href="http://www.flottweg.com">www.flottweg.com</a>	<a href="http://www.web.ru">www.web.ru</a>
<a href="http://www.town.samara.ru">www.town.samara.ru</a>	<a href="http://www.gisa.ru">www.gisa.ru</a>
<a href="http://www.oil-gas.ru">www.oil-gas.ru</a>	<a href="http://www.yukos.ru">www.yukos.ru</a>
<a href="http://www.lukoil.ru">www.lukoil.ru</a>	<a href="http://www.rosneft.ru">www.rosneft.ru</a>
<a href="http://www.tnk.ru">www.tnk.ru</a>	<a href="http://www.zashita.ru">www.zashita.ru</a>
<a href="http://www.servon.ru">www.servon.ru</a>	<a href="http://www.surgutneftegas.ru">www.surgutneftegas.ru</a>
<a href="http://www.unk.ru">www.unk.ru</a>	<a href="http://www.lukoil-masla.ru">www.lukoil-masla.ru</a>
<a href="http://www.sputnikplus.ru">www.sputnikplus.ru</a>	<a href="http://www.oil-book.ru">www.oil-book.ru</a>
<a href="http://www.korroziya.ru">www.korroziya.ru</a>	<a href="http://www.metall.ru">www.metall.ru</a>
<a href="http://www.oilKOR.ru">www.oilKOR.ru</a>	<a href="http://www.ingibitor.ru">www.ingibitor.ru</a>





