

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие для вузов

Издательско-полиграфический центр  
Воронежского государственного университета  
2009

## Содержание

Спектральные методы анализа и их классификация .....	4
Природа электромагнитного излучения .....	4
Шкала электромагнитных волн .....	5
Происхождение атомных и молекулярных спектров .....	6
Виды спектров .....	7
Атомная эмиссионная спектроскопия (АЭС) .....	8
Абсорбционная спектроскопия .....	10
Основной закон светопоглощения .....	10
Основные приемы фотометрического определения в абсорбционной спектроскопии .....	12
Оптимальные условия фотометрического определения .....	16
Задачи и вопросы .....	16
Лабораторные работы .....	32
Работа 1. Фотометрическое определение содержания ионов меди(II) в водном растворе .....	32
Работа 2. Фотометрическое определение содержания железа (III) в водном растворе .....	36
Работа 3. Спектрофотометрическое определение содержания никотиновой кислоты в лекарственном препарате .....	39
Работа 4. Спектрофотометрическое определение содержания цианокоба- ламина для инъекций (Витамина В12) .....	43

только та часть электромагнитного излучения, которую принято называть видимым светом, или просто светом.

## Происхождение атомных и молекулярных спектров

Атомы и молекулы могут находиться только в состояниях с определенными значениями энергии, называемыми стационарными состояниями. При поглощении или излучении энергии веществом осуществляются переходы между стационарными состояниями (рис. 1). Энергия, поглощенная или испущенная веществом, равна разности энергий разрешенных состояний данного вещества.

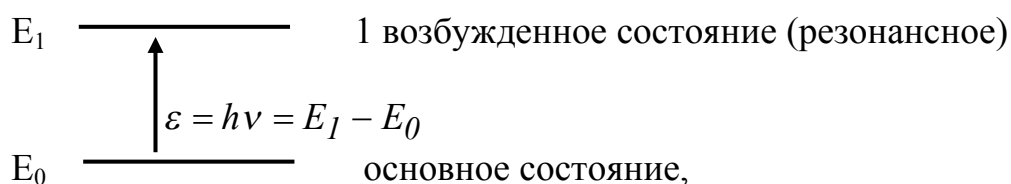


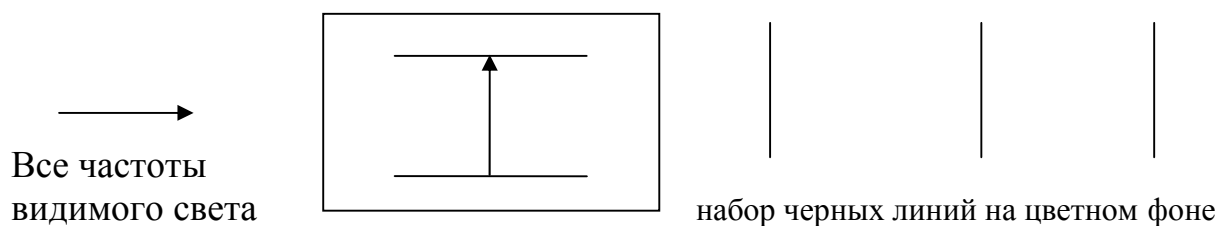
Рис. 1. Энергетические уровни атома,  $\varepsilon$  – энергия перехода

При переходе из основного состояния в первое возбужденное состояние поглощается фотон с энергией  $\varepsilon = E_1 - E_0$ . Поскольку энергия фотона связана с частотой соотношением  $\varepsilon = h\nu$ , то данное вещество может поглотить фотон с энергией, определяемой из условия  $h\nu = E_1 - E_0$ , или  $\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$ . Если облучать систему светом, то вещество будет поглощать электромагнитные волны с частотами

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}, \quad (1)$$

где  $\Delta E$  – разность энергий стационарных состояний, на других частотах поглощения не будет.

Спектр поглощения получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения, например, на пути светового потока. В этом случае после выхода из вещества на частотах, определяемых соотношением (1) наблюдаются спектральные линии поглощения.



Спектр поглощения содержит все падающие частоты, кроме частот поглощенных веществом, на их месте – черные линии. При облучении ве-

щества видимым светом спектр поглощения представляет собой набор черных линий на цветном фоне

Для получения спектра испускания вещество сначала переводят в возбужденное состояние, что достигается подведением какого-либо вида энергии, затем вещество возвращается в основное состояние, испуская фотоны определенной частоты в соответствии с (1), которые приводят к возникновению спектральных линий испускания.



На черном фоне в видимой области спектра имеем цветные линии

В идеальном случае для получения чистого аналитического сигнала от одного перехода нужно облучить вещество монохроматическим потоком фотонов (при поглощении) или задержать излучение всех частот, кроме желаемого при испускании. Для этой цели служат светофильтры и монохроматоры.

Спектральные сигналы наблюдают и регистрируют с помощью спектральных приборов: спектрографов, спектрометров, спектрофотометров и др. Спектральные приборы разнообразны, однако все они имеют следующие общие основные узлы: 1) источник излучения; 2) устройство для выделения монохроматического пучка фотонов (с одинаковой частотой); 3) отделение для установки анализируемого образца; 4) приемник выходного излучения; 5) преобразователь выходного сигнала. Приборы последних лет позволяют передать спектральную информацию для обработки на компьютер, который выдает графическое изображение спектра.

## Виды спектров

**Спектры разреженных атомных газов** являются *линейчатыми*, т. е. состоят из отдельных линий. В атомах могут возбуждаться только электроны, низшие электронные уровни энергии атома расположены далеко друг от друга. Поэтому переходы между отдельными уровнями приводят к возникновению *линий* в спектрах поглощения и испускания. Спектры атомов лежат в видимой и ультрафиолетовой областях шкалы электромагнитных волн.

**Спектры молекул** являются *полосатыми*, т. е. состоят из отдельных полос. В молекулах имеются 3 вида движения: электроны движутся вокруг ядер, ядра колеблются около положения равновесия, молекула как целое

может вращаться вокруг некоторой оси. Поэтому в молекуле могут возбуждаться не только электроны, но колебания и вращения ядер. Картина уровней энергии молекулы является более сложной: в каждом электронном состоянии имеется набор колебательных состояний, а в каждом колебательном – набор вращательных. В соответствии с формулой (1) частоты, наблюдаемые в молекулярном спектре определяются по формуле

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вращ}}{h},$$

где  $\Delta E_{эл}$ ,  $\Delta E_{кол}$ ,  $\Delta E_{вращ}$  – изменение электронной, колебательной и вращательной энергий вследствие испускания или поглощения фотона. Известно, что  $\Delta E_{эл} \gg \Delta E_{кол} \gg \Delta E_{вращ}$ .

Переходы между электронными уровнями молекул ( $\Delta E_{эл} \neq 0$ ) обычно сопровождаются изменением колебательной и вращательной энергий. Соответствующие спектры правильно было бы назвать *электронно-колебательно-вращательными*, их сокращенно называют *электронными*. Они лежат в видимой и УФ областях шкалы электромагнитных волн. Электронный спектр поглощения (испускания) молекулы состоит из отдельных колебательных полос, каждая из которых представляет собой совокупность близко расположенных вращательных линий.

Если  $\Delta E_{эл} = 0$ , а  $\Delta E_{кол} \neq 0$ , получаются *колебательные спектры*, наблюдаемые в близкой и средней инфракрасной области. Как правило, при возбуждении колебаний  $\Delta E_{вращ} \neq 0$  и при заданном  $\Delta E_{кол}$  получается колебательная полоса, состоящая из близко расположенных вращательных линий.

При  $\Delta E_{эл} = 0$  и  $\Delta E_{кол} = 0$  получаются состоящие из отдельных линий *чисто вращательные спектры*, наблюдаемые в далекой ИК и микроволновой области.

**Спектры нагретых твердых и жидких тел и газов при большом давлении** являются *сплошными*, т. е. в них отдельные спектральные цвета непрерывно переходят один в другой.

### Атомная эмиссионная спектроскопия (АЭС)

АЭС – один из старейших методов, используемых в элементном анализе. Для получения эмиссионного спектра (спектра испускания), атом переводят в возбужденное состояние, затем он возвращается в основное состояние, испуская фотоны определенной частоты в соответствии с (1), которые приводят к возникновению спектральных линий испускания. Излучение, сопровождающее переход атома из первого возбужденного состояния в основное, называется *резонансным излучением*. У атома может быть