Министерство образования Украины

Донецкий государственный технический

университет

# Кафедра физической и органической химии

Курсовая работа

по курсу “Химия и физико – химические

 методы анализа”

на тему “Методы молекулярной спектрометрии

в анализе объектов окружающей среды”

## Выполнил: студент гр. ХТ-96

 Кузнецов М.В.

## Проверил: доц. Уварова К.А.

##  асс. Поскребышева Т.В.



###  г. Донецк 1998 год

КРАТКИЙ ОБЗОР РЕФЕРАТА:

Молекулярная спектрометрия в анализе объектов окружающей среды, сущность метода, краткая характеристика методов молекулярной спектрометри, аналитическая форма, способы ее получения,способы определения концентра- ции, метод добавок, метод сравнения, градуировочный график, дифференциальная спектрометрия, конкретные примеры.

Листов:

Источников:

Цель работы:

изучить химические и инструментальные методы спектрометрического анализа объектов окружающей среды и рассмотреть способы практического применения.

ПЛАН:

1. Введение

2. Суть метода анализа

3. Закон Бугера-Ламберта-Бера

4. Спектры поглощения

5. Методы анализа

6. Практические примеры использования

 метода молекулярной спектрометрии

7. Заключение

## *Please do not shoot the pianist!*

## *He is doing his best..*

 (с) приписывается О.Уальду

Введение

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой, занимающей видное место в ряду других химических дисциплин. Вместе с тем аналитическая химия теснейшим образом связана с повседневной практикой, поскольку без данных анализа о содержании в сырье или ином объекте основных компонентов и примесей невозможно грамотное проведение технологического процесса в любой отрасли промышленности. Данные химического анализа требуются при решении экономических и других важных вопросов.

Предметом аналитической химии является разработка методов анализа и практическое выполнение анализов, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов.

Одним из важных вопросов, которые успешно решает аналитическая химия, является анализ объектов окружающей среды. Заметно возросла роль аналитической химии в данном вопросе в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контрою за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами. На Украине, как и во всем мире, работает специальная служба наблюдения и контроля за уровнем загрязнения окружающей среды. Если немного призадуматься, то сразу возникнет вопрос – а как и каким методом анализа пользуются? Из ведь великое множество. Так уж получилсь, что мне выпала великая честь (а если чеснее сказать, попалась такая тема) рассказать Вам про анализ объектов окружающей среды методом молекулярной спектромертии. О ней и пойдет речь в этом реферате.

Как Вы уже знаете, все методы анализа основаны на зависимости физико-химического свойства вещества, называемым ***аналитическим сигналом*** или просто ***сигналом***, от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе. В классических методах химического анализа в качестве такого свойства используется или масса осадка (гравиметрический метод), или объем реактива, израсходованный на реакцию (титриметрический анализ). Однако, химические методы анализа не в состоянии были удовлетворить многообразные запросы практики, особенно возросшие как результат научно-технического прогресса и развится других отраслей науки и техники. Наряду с черной и цветной металлургией, машиностроением, хим. промышленностью, другими традиционными отраслями большое значение для промышленного потенциала страны стало освоение энергии атомной энергии, энергии синтеза, работа со сверхпроводниками, прогресс полупроводниковой промышленности, бурный рост, почти что взрыв развития микроэлектроники, применение чистых и сверхчистых веществ в технике. Развитие этих отраслей поставило задачу перед аналитической химией снизить предел обнаружения до 10-5 и 10 –10 %

Естественно, что наука на месте не стоит. Самое главное – правилно поставить задачу, а уж только потом рассматривать различные методы для ее решения и реализации на практике. Так вот, с пределом обнаружения до 10-5 и 10 –10 % непосредственно классическим химическим анализом работать трудно и сложно, а вот такие физико-химические методы, как абсорбционная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, анализ с помошью плазменно-ионные детекторов, молекулярная спектрометрия успешно справляются с поставленными задачами.

Важной особенностью данных методов анализа является:

***экспрессность*** – выпокий темп получения результатов;

***избирательность*** - точное и сверхточное обнаружение примесей;

***недеструктивность*** – выполнение анализа вещества без разрушения образца;

***дистанционность*** – возможность проведения анализа на значительном

расстоянии от исследуемого вещества;

***локальность*** – определение элемента в данной точке образца

 *Как часто мы промахиваемся*

 *еще при выборе цели*

 (с) генерал-лейтенант В.Власов

Суть метода анализа

Итак, в оной главе пойдет речь о сущности анализа методом молекулярной спектрометрии.

***Данный метод основан на поглощнии световых волн молекулами вещества.***

Свет - это электромагнитные волны с длиной волны 4\*10-7 - 8\*10-7 м. Электромагнитные волны излучаются при ускоренном движении заряженных частиц. Для того чтобы атом начал излучать энергию, ему необходимо передать энергию. Излучая, атом теряет полученную энергию, и для непрерывного свечения вещества необходим приток энергии к его атомам извне.

Все вещества, атомы которых находятся в возбужденном состоянии, излучают световые волны, энергия которых определенным образом распределена по длинам волн. Поглощение света веществом также зависит от длины волны. Так, красное стекло пропускает волны, соответствующие красному свету, и поглощает все остальные.

Если пропускать белый свет сквозь холодный, неизлучающий газ, то на фоне непрерывного спектра источника появляются темные линии. Газ поглощает наиболее интенсивно свет как раз тех длин волн, которые он испускает в сильно нагретом состоянии. Темные линии на фоне непрерывного спектра - это линии поглощения, образующие в совокупности спектр поглощения.

Существуют непрерывные, линейчатые и полосатые спектры излучения и столько же видов спектров поглощения. Линейчатые спектры играют особо важную роль, потому что их структура прямо связана со строением атома. Ведь эти спектры создаются атомами, не испытывающими внешних воздействий. Поэтому, знакомясь с линейчатыми спектрами, мы тем самым делаем первый шаг к изучению строения атомов. Наблюдая эти спектры, ученые получили возможность «заглянуть» внутрь атома. Здесь оптика вплотную соприкасается с атомной физикой.

Главное свойство линейчатых спектров состоит в том, что длины волн (или частоты) линейчатого спектра какого-либо вещества зависят только от свойств атомов этого вещества, но совершенно не зависят от способа возбуждения свечения атомов. Атомы любого химического элемента дают спектр, не похожий на спектры всех других элементов: они способны излучать строго-определенный набор длин волн.

***На этом и основан спектральный анализ - метод определения химического состава вещества по его спектру.***

Подобно отпечаткам пальцев у людей линейчатые спектры имеют неповторимую индивидуальность. Неповторимость узоров на коже пальца помогает часто найти преступника. Точно так же благодаря индивидуальности спектров имеется возможность определить химический состав тела. С помощью спектрального анализа можно обнаружить данный элемент в составе сложного вещества. Это очень чувствительный метод.

Количественный анализ состава вещества по его спектру затруднен, так как яркость спектральных ли­ний зависит не только от массы вещества, но и от способа воз­буждения свечения. Так, при низ­ких температурах многие спектраль­ные линии вообще не появляются. Однако при соблюдении стандарт­ных условий возбуждения свечения можно проводить и количественный спектральный анализ.

*Чтоб худого про царя не болтал народ зазря,*

*Действуй строго по закону, то бишь действуй... втихаря.*

(с) Л.Филатов “Сказ про Федота-стрельца”

*Какие великие люди и какие простые формулы!*

(с) Миненко А.С, ДонГТУ, кафедра ПМиИ

Закон Бугера – Ламберта - Бера

Атом, ион или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного, невозбужденного уровня на один из более высоких, чаще всего на первый возбуужденный уровень. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшатеся и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества.

Закон Бугера – Ламберта – Бера связывает ууменьшение интенсивности цвета, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя. Чтобы учеть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности цвета, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель. При одинаковой толщине слоя в кюветах, из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего черз раствор, характеризуется ***коэффициентом пропускания*** (или просто пропусканием) Т, где I и I0 – соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель.

Т=I/I0

Взятый с обратным знаком логарифм Т называется ***оптической плотностью*** А:

-lgT= - lgl/l0  = lg l0/l = A

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону **Бугера – Ламберта – Бера**:

 I=I0 \* 10 -εlc  или I/I0=10-εlc

Где ε - **молярный коэффициент поглощения**,

 l – **толщина светопоглощающего слоя**,

 с – **концентрация раствора**

Физический смысл молярного коэффициента поглощения сразу становится ясным, если мы принимаем с = 1 моль/л и l = 1 см. Тогда А= ε.

Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщиние слоя 1 см.

 Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашеных веществ, обладает свойством ***аддитивности***, которое называют ***свойством аддитивности светопоглощения***. В соответствии с этим законом поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличи окрашеных веществ в растворе каждое из них будет давать свой аддтивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность. Т.е. мы получаем:

 A=l(ε1c1 + ε2c2 + εkck )

В соответствии с уравнением –lgT = A = εlc

получается, что зависимость оптической

плотности от концентации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Опыт же показывает, что линейная зависимость наблюдается не всегда. При практическом применении закона необходимо учитывать следущие ограничения:

*1. Закон справедлив для монохроматического света. Чтобы отметить это ограничение в уравнение вводят индексы и записывают в виде: Aλ = ελlc. Индекс λ указывает, что величиныы А и ε относятся к монохроматическому свету с длиной волны λ*

*2. Коэффициент ε зависит от* ***показателся преломления среды****. Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может явиться причиной отклонений от основного закона светопоглощения*

*3. Температура при измерениях должна оставатсья постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов*

1. *Пучок света должен быть* ***параллельным***
2. *Данное уравнение соблюдается для систем, в которых светопоглощающими*

*центрами являются частицы только одного сорта. Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц вследствие, напимер, кислотно – основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации, то зависимость А от с не будет лиейной, так как морярный коэффициент поглощения вновь образующихся частиц не будет в общем случае одинаковым.*

*Стрела-10 стреляет в инфракрасном канале*

*спектра, и поэтому она может поражать*

*цели, излучающие ультрафиолетовые лучи.*

 (с) п/п-к Войтенко, ДонГТУ, военная кафедра

Спектры поглощения

Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна hν энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля. Молярный коэффициент поглощения при этих частотах (или длинах волн) достигает больших значений.

*Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется спектром поглощения.*

 Обычно спектр поглощения выражают в виде графической зависимости оптической плотности А или молярного коэффицциента поглощения ε от частоты ν или длины волны λ падающего света. Вместо А или ε нередко одкладывают их логарифмы.

 Кривые в координатах lgA - λ при изменении в концентрации или толщины слоя перемещаются по ординате вверх или вниз параллельно самим себе, в то время как кривые в координатах А - λ этим свойством не обладают. Существенное значение имеет эта особеннсть для качественного анализа. При изучении инфракрасных спектров на графике обычно откладывают процент светопропускания как функцию ν` или ν

 Lg A A

 1 2 1

 2

λ λ

 Зависимость LgA от λ Зависимость A от λ

Таким образом, наибольший интерес представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (число полос поглощения) и их положение по шкале длин волн (или частот), высота максимуума, форма полос поглощения.

Для точного исследования спектров такие простые приспособления, как узкая щель, ограничивающая световой пучок, и призма, уже недостаточны. Необходимы приборы, дающие четкий спектр, т. е. приборы, хорошо разделяющие волны различной длины и не допускающие перекрытия отдельных участков спектра. Такие приборы называют спектральными аппаратами. Чаще всего основной частью спектрального аппарата является призма или дифракционная решетка.

Рассмотрим схему устройства призменного спектрального аппарата. Исследуемое излучение поступает вначале в часть прибора, называемую коллиматором. Коллиматор представляет собой трубу, на одном конце которой имеется ширма с узкой щелью, а на другом - собирающая линза. Щель находится на фокусном расстоянии от линзы. Поэтому расходящийся световой пучок, попадающий на линзу из щели, выходит из нее параллельным пучком и падает на призму.

Так как разным частотам соответствуют различные показатели преломления, то из призмы выходят параллельные пучки, не совпадающие по направлению. Они падают на линзу. На фокусном расстоянии этой линзы располагается экран - матовое стекло или фотопластинка. Линза фокусирует параллельные пучки лучей на экране, и вместо одного изображения щели получается целый ряд изображений. Каждой частоте (узкому спектральному интервалу) соответствует свое изображение. Все эти изображения вместе и образуют спектр.

Описанный прибор называется спектрографом. Если вместо второй линзы и экрана используется зрительная труба для визуального наблюдения спектров, то прибор называется спектроскопом. Призмы и другие детали спектральных аппаратов необязательно изготовляются из стекла. Вместо стекла применяются и такие прозрачные материалы, как кварц, каменная соль и другие.

 Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природыы электромагнитного излучения. Интенсивно поглощаются кванты света, которые соответствуют энергии возбуждения частицы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебания атомов и движения электронов:

 Е = Евр + Екол + Еэл

 Вращательную энергию молекул обычно рассматривают с помошью модели жесткого ротатора, который представляет собой две массы, находящиеся одна от другой на фиксированном расстоянии. Возбуждение вращательных уровней энергии происходит уже при поглошении далекого инфракрасного (ИК) и микроволнового излучения, имеющие длину волны

λ > 102 см –1 . В настоящее время чисто вращательные спектры в аналитических целях не используют. Их применяют, главным образом, для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний.

 Полосы, связанные с возбуждением колебательныых уровней энергии, расположены в области спектра от 200 .. 300 до 4000 … 5000 см –1

что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж. Поэтому, при обычныых температурах, энергетическое сотояние молекул характеризуется, как правило, основным колебательным уровнем. Применение квантовой теории показывает, что энергия такой системы может быть найдена по уравнению:

 Екол = (V+1/2)hν0

Так вот, колебательные спектры интерпретируют на основе учения о симметрии молекул и теории групп. Математический аппарат теории групп позволяет вычислить число частот и правила отбора для молекул различной симметрии. Такая информация, черезвычайно ценная для определения молекулярных констант, изучения строения молекул, находит относительно узкое применение для решения химико-аналитических задач.

Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов примерно 5000 см -1, или около 60 кДж. Дальнейшее увеличение энергии облучающих квантов чаще всего буудет приводить к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих **электронные переходы**, хотя, естественно, эта граница может смежаться немного в ту или иную сторону. Интерпретация электронных спектров может быть сделана на основе квантово-механических представлений, например метода молекулярных орбиталей (МО). В соответствии с положениями этого метода, электроны в молекулах могут находиться на **связывающих**, **несвязывающзих** и **разрыхляющих** орбиталях. Различные электронные переходы требуют неодинаковой энергии, поэтомуу полосы поглощения распологаются на разных длинах волн.

Интенсивность полос в спектре поглощения характеризуют интегралом поглощения или силой осциллятора, определяемой выражением:

 ƒ = 3hmγB / πe2

где B – **коэффициент Энштейна**,

характеризующий вероятность перехода. Коэффициент Энштейна связан с электрическим дипольным моментом перехода и может быть расчитан по уравнению:



 B = K / ν

и соотношение данных уравнений позволяеет вывести зависимость в интегральной форме:



 ƒ = 4,33\*10-9

Данное соотношение показывает, что чем более вероятныым является переход, тем болльше сила осциллятора. В частности, разрешенные переходы характеризуются величиной ƒ которая близка к 1, как это наблюдается у окрашеных красителей, а у запрещенных переходов, к примеру у переходов с изменением мультиплетности терма, сила осцилятора составляет примерно 10-7

Для аналитической характеристики соединений имеет значение не столько интегральное поглощение, сколько светопоглощение при определенной длине волны. Важныыми аналитическими характеристиками является моляльный коэффициент коглощения в точке максимума εmax и полуширина полосы поглощения δ = Δν`1/2

*Koгдa нe знaeшь, чтo имeннo ты*

 *дeлaeшь, дeлaй этo тщaтeльнo.*

(с) Десять заповедей лаборанта

Методы анализа

 Методы количественного анализа основаны на законе Бугера-Ламберта-Бера, выраженном уравнением:

-lgT= - lgl/l0  = lg l0/l = A

 В связи с тем, что значения коэффициента пропускания Т находятся в пределах от 0 до 1, оптическая плотность раствора А = -lgT

может принимать, как казалось бы, любые положительные значения от нуля до бесконечности.Однако, экспериментальному определению с необходимой точностью доступны долеко не любые значения А. Так, значения А меньше 0.01 не определяются в связи с очень большой погрешностью из измерения. Уравнение показывает, что основными параметрами фотометрического определения является длина волны, при которой производится измерение, оптическая плотность, толщина кюветы, концентрация раствора. Существенное влияние оказывают химические факторы, связанные с полнотой протекания фотометрической реакции, концентрацией окрашенных реактивов, их устойчивостью. В зависимости от свойств анализируемого прибора выбирают те или иные условия анализа.

Метод градуировочного графика.

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера график в координатах оптическая плотность – концентрация должен быть линейным и прямая должна проходить через начало координат. И для построения графика вполне достаточно одной экспериментальной точки. Но, график обычно строят по трем точкам, что уточняет график и повышает точность и надежность определения. При отклонении от закона Бугера-Ламберта-Бера, сиречь при нарушнии линейной зависимости А от с, число точек на графике должно быыть увеличено. Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основныые ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния третьих компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но оказывают влияние на конечный результат.

Метод добавок.

Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние третьих компонентов. Сущность его заключается в следущем. Сначала определяют оптическую плотность Ах анализиремого раствора, содержащего определяемый компонент неизвесной концентрации сх, а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ( сст ) и внось измеряют оптическую плотность Ах+ст. Оптическая плотность анализируемого раствора равна:

 Ах = εlcx

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного:

 Ах+ст = εl (cx + сст )

Простое сравнение этих уравнений и их преобразований дает нам концентрацию анализируемого раствора:

 Ах

сх = сст

 Ах+ст - Ах

Метод дифференциальной фотометрии.

Фотометрирование интенсивно окрашенных растворов успешно осуществляется дифференциальной фотометрии. Если в обычной фотометрии сравнивается интенсивность света Ix, прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света I0 , прошедшего через растворитель, то в дифференциальной фотометрии луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации – так называемый раствор сравнения сср. Его интенсивность обозначим как Iср. Отношение интенсивностей Ix/Iср называется условныым коэффициентом пропускания T`x . И переходя от коэффициентов к оптическим плотностям, получим:

 A`x = Ax – Aср

 А`х = εlcx - Аср

где А`x – относительная оптическая плотность.

Таким образом, дифференциальная фотометрия существенно расширяет концентраций, доступную для точных фотометрических измерений. Кроме того, точность некоторых методик диференциальной фотометрии превышает точность методик обычной фотометрии. Кстати, обычную фотометрию при Тср = 1 мы можем рассматривать, как частный случай дифференциальной.

Метод количественного анализа по ИК-спектрам.

Анализ по ИК-спектрам также основан на применении закона Бугера-Ламберта-Бера.. Чаще всего здесь используется метод градууировочного графика, т.к. метод молярного коэффициента здесь слабо применим из-за рассеяния, сплошного поглощения и других эффектов ИК-излучения. Многие сложности ИК-спектрометрии успешно преодолеваются с помошью метода базовой линии, к оторый получил достаточно большо распостранение в практике.

Экстракционно – фотометрические методы.

Эти методы применяют в аналитической химии очень даже широко, причем определение анализируемого компонента в экстракте может производиться как фотометрическим, так и другим методом: полярографическим, спектральным. Вместе с тем существуют некоторые группы экстракционных методов, в которых фотометрическое окончание является наиболее эффективныым, обеспечивая необходимую быстроту и точность определения. Эти методы надываются экстракционно-фотометрическими. Весьма распостраненной явлсяется методика, по которой определенный микроэлемент переводят в растворимое в воде окрашенное соединение, экстрагируют его и экстракт фотомоделируют. Такая методика позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов и увеличивает чуствительность определения, так как при экстракции происходит концентрирование микропримесей. Например, определение примесей железа в солях кобальта или никеля проводят экстракцией его тиоцаинатных комплексов амиловым спиртом.

Фотометрическое титрование.

В этом методе точка эквивалентности определяется с помощью фотометрических измерений. В ходе такого титрования измеряется светопоглощение раствора. Реализация данного метода возможна, если только есть подходящий индикатор или хотя бы один из компонентов реакции поглощает свет.

*Что для одного ошибка, для другого - исходные данные.*

(с) С. Берман

Практическое применение

В данном реферате были сделаны попытки дать краткий обзор анализа объектов методом молекулярной спектрометрии, изуения химических и инструментальных методов спектрометрического анализа объектов окружающей среды , рассмотреть способы практического применения.

Фотометрические и спектрометрические методы анализа применяются для определения многих (более 50) элементов периодической системы, главным образом металлов. Методами абсорбционной спектрометрии анализируются руды, минералы, объекты окружающей среды, продукты переработки обогатительных и гидрометаллургических предприятий. Эффективно эти методы используется в металлургической, электронной областях промышленности, в медицине, биологии, криминалистике и т.д. Большое значение они имеют в аналитиченском контроле окружающей среды и решении экологических проблем. Значительно расширились области практического применения методов абсорбционной спектроскопии благодаря более широкому использованию инфракрасной области спектра и приборов на базе ЭВМ. Это позволило разработать методы анализа сложных многокомпонентных систем без их химического разделения. Простые, быстрые и точные методы анализа имеют огромное значение для исследования различных реакций, установления состава и исследования различных химических соединений. Успехи химии координационных соединений, достижения микроэлектроники, приборостроения дают все основания ожидать дальнейшего повышения точности и чувствительности этих методов.