

# Молекулярно-абсорбционная спектроскопия

## Характеристики электромагнитного излучения

№ п.п.	Характеристика	Обозначение	Единица измерения
1	Частота – число колебаний в единицу времени	$\nu = c/\lambda$	Гц, кГц = $10^3$ Гц, МГц = $10^6$ Гц, 1/сек
2	Длина волны – расстояние между двумя максимумами волны	$\lambda$	м, см, нм = $10^{-9}$ м (видимая УФ-область), мкм = $10^{-6}$ м, Å = $10^{-10}$ м
3	Волновое число – число волн, приходящихся на 1 см	$\nu' = 1/\lambda$	см <sup>-1</sup> (используется в ИКС)
4	Скорость излучения	$S_i = \nu \cdot \lambda_i$	см/сек
5	Энергия квантов	$E = h \cdot \nu = hc/\lambda =$ $= hc\nu'$	$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·С

# Области электромагнитного спектра

Типы переходов	Тип поглощаемого излучения	Частота, Гц	Длина волны, см <sup>-1</sup>	Область
Переходы внутренних электронов	Рентгеновское	$10^{17} - 10^{19}$	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-2} - 10$ нм
Переходы внешних электронов	УФ-вакуум, УФ-видимая	$10^{14} - 10^{15}$	$10^{-6} - 10^{-4}$	10 – 380, 380 – 760 нм
Молекулярные колебания, молекулярные вращения	ИК	$10^{12} - 10^{13}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	760 - $10^6$ см
ЭПР	Микроволновое	$10^9 - 10^{11}$	$1 - 10^2$	$10^{-3} - 1$ м
ЯМР	Радиоизлучение	$10^7 - 10^9$	$10^2 - 10^4$	$10^{-3} - 1$ м

Полная энергия молекулы:

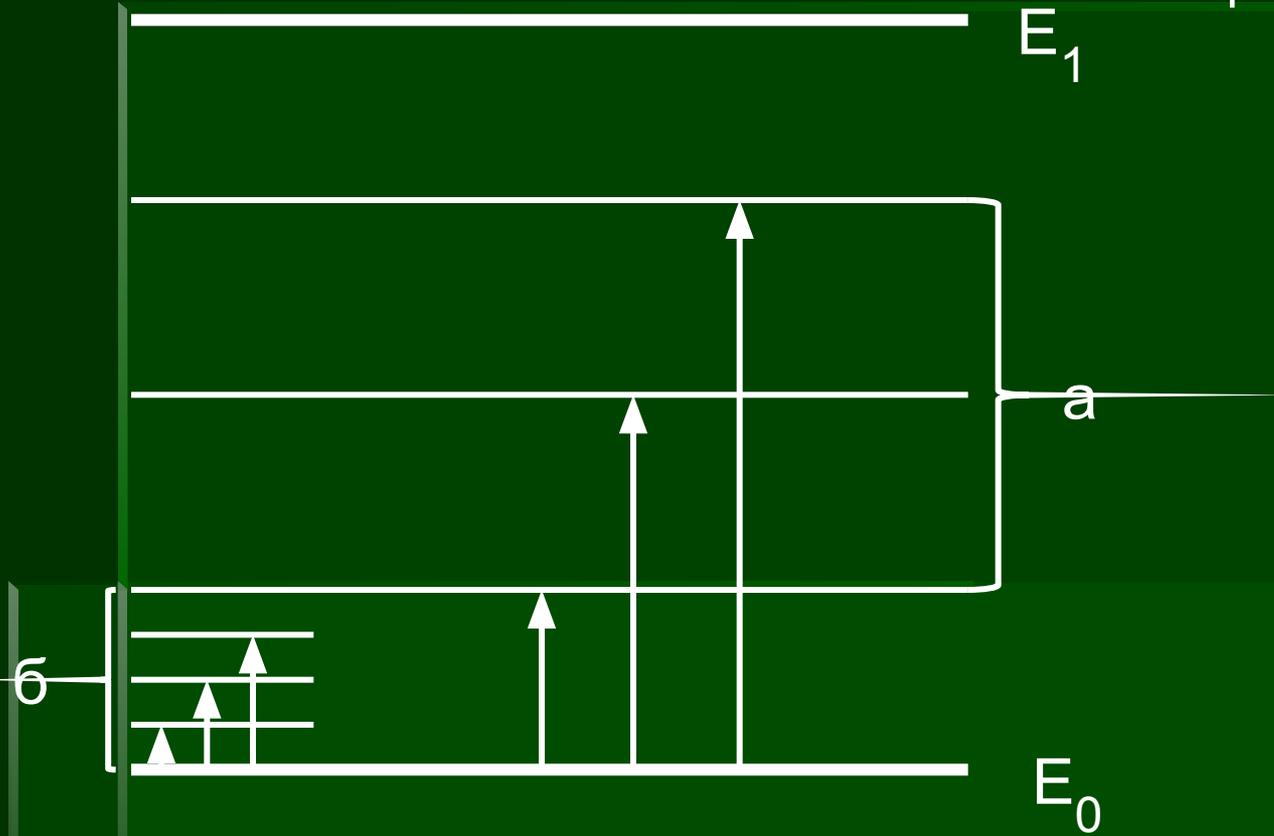
$$E_{п.} = E_{эл.} + E_{кол.} + E_{вр.} + E_{пост.}$$

$E_0$  – основное электронное состояние

$E_1$  – первое возбужденное состояние

а – колебательные уровни

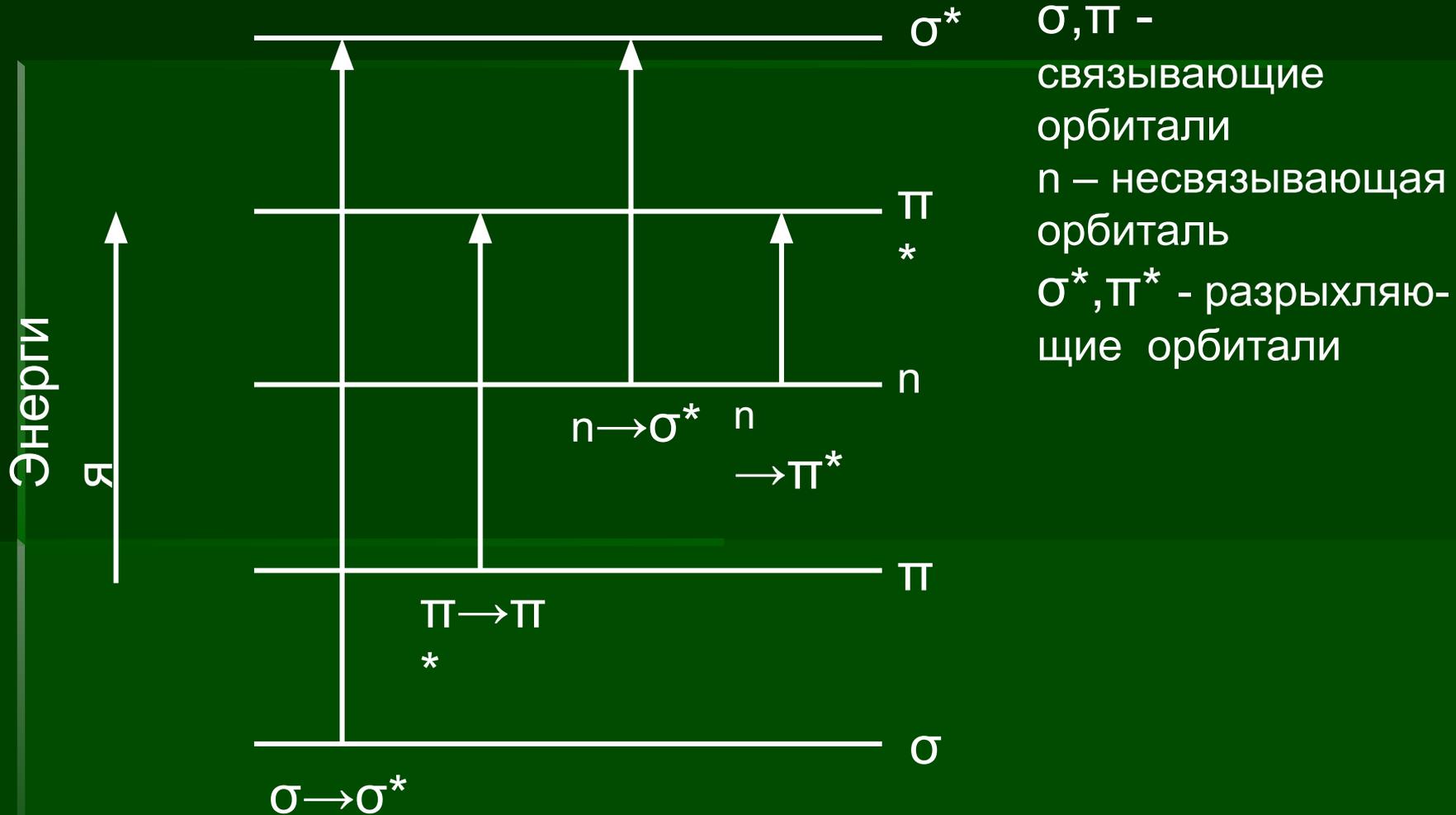
б – вращательные уровни



$$\Delta E = E_1 - E_0 = hv$$

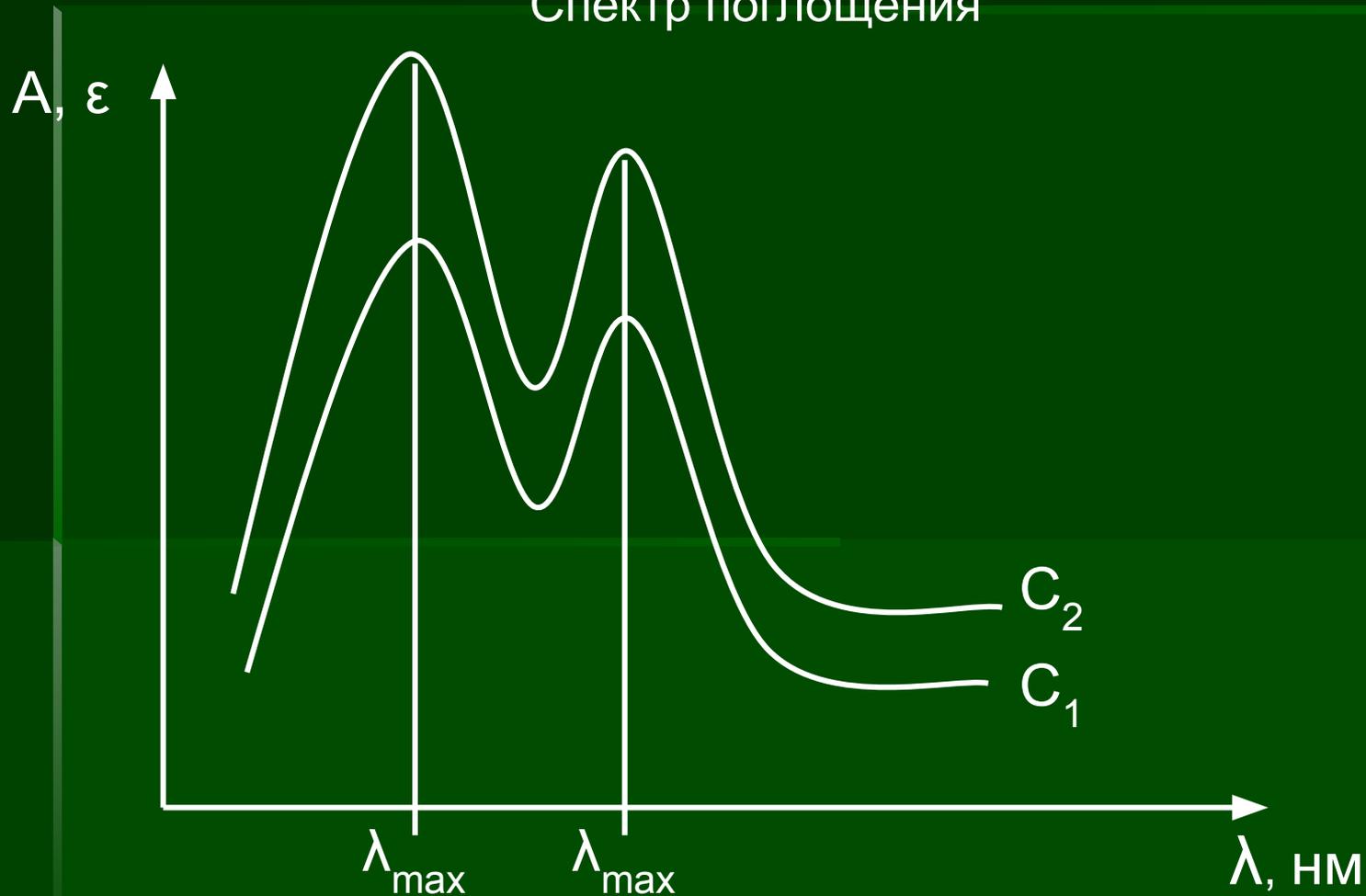
# Электронные спектры поглощения

Схема расположения электронных уровней



Группа	-N=N-	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-NO <sub>2</sub>	-COOH
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	338	255	201	204

Спектр поглощения



# Количественные методы спектроскопии поглощения

Закон Бугера-Ламберта:

$$J = J_0 \cdot e^{-k'l} \text{ или } J = J_0 \cdot 10^{-k'l}; k = 0.4303k'$$

Пропускание:  $T = J/J_0$

Оптическая плотность:  $A = -\lg T = -\lg (J/J_0) = \lg (J_0/J)$

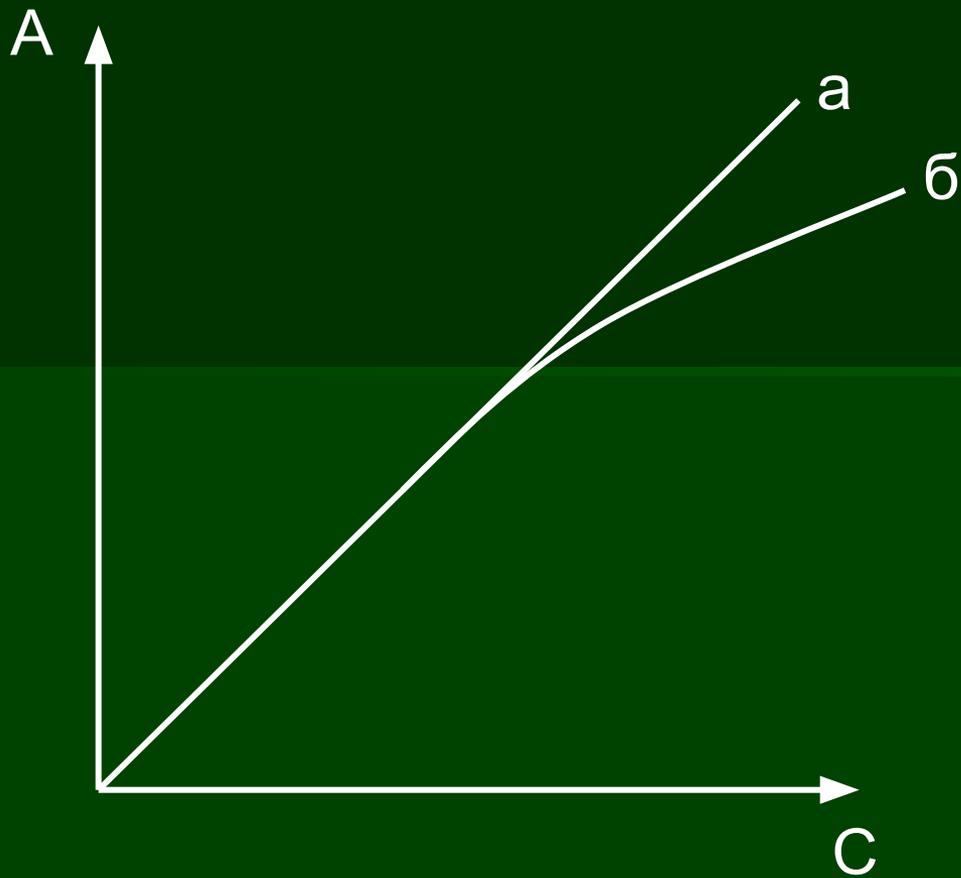
Закон Бера:  $\lg (J_0/J) = KC$

Закон Бугера-Ламберта-Бера:  $J = J_0 \cdot 10^{-kCl}$

Если концентрация выражена в моль/л, а  $l$  – в см, то  $k - \epsilon_\lambda$ :

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda c l}$$

$$A = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$



а – закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется

б – закон Бугера-Ламберта-Бера не выполняется

Для многокомпонентных смесей:

$$A_{\text{общ.}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot C_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_n \cdot C_n \cdot l$$

# Нефелометрия и турбидиметрия

Закон Релея:

$$J_{\text{рас.}} = J_0 \cdot N \cdot \frac{K \cdot V^2 \cdot (1 + \cos^2\beta)}{r^2 \cdot \lambda^4} = J_0 \cdot N \cdot K'$$

1. Метод градуировочного графика: зависимость А-С

2. Метод добавок:

$$\frac{A_x}{A_x + A_{\text{ст.}}} = \frac{C_x \cdot (V_x + V_{\text{ст.}})}{C_x \cdot V_x + C_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{ст.}}}$$

3. Расчетный метод:

$$C_x = \frac{A_x}{(\epsilon_\lambda \cdot l)}$$

#### 4. Метод фотометрического титрования: кривые титрования $A-V_{\text{титранта}}$

Поглощающий цвет	Наблюдаемый цвет	Область, нм
Фиолетовый	Желто-зеленый	380 - 450
Синий	Желтый	450 - 495
Зеленый	Красно-фиолетовый	495 - 570
Оранжевый	Зелено-синий	570 - 620
Красный	Сине-зеленый	620 - 750

#### 5. Дифференциальный метод.