

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ****В. М. Чулановский****ВВЕДЕНИЕ**

Тема, которой посвящена настоящая статья, необъятна. Описанием работ, в которых используются методы молекулярного спектрального анализа, заполнены страницы журналов по аналитической химии на разных языках. Хуже обстоит дело с обзорами и монографиями, но и их число и объём свидетельствуют о большой актуальности и разнообразии методов молекулярной спектроскопии и о широких возможностях их использования в народном хозяйстве.

В этой статье может быть дан лишь беглый очерк того, чем является молекулярный спектральный анализ в настоящее время и каковы возможности его использования в разных случаях. Для более подробного ознакомления я должен отослать читателя к монографиям и обзорам, которые имеются на русском языке 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 20.

Надобность в новых, более эффективных методах анализа появилась главным образом в связи с интенсивным развитием за последние два-три десятка лет массового производства материалов со специальными свойствами. Старые методы анализа, с помощью которых составлялось представление о степени чистоты, качественном и количественном составе полупродуктов и готового продукта, часто оказывались недостаточными. Особенно острой оказалась необходимость в таких методах, с помощью которых можно узнавать не столько элементарный состав молекул испытуемого вещества, сколько их форму, наличие в них определённых структурных элементов или характер тех более сложных образований, которые получаются, например, при полимеризации. В таких методах молекулярного анализа заинтересованы различные производства сложных органических веществ. Во всё большей мере они оказываются необходимыми и в лаборатории биолога или медика.

Химические методы анализа, имеющие своей главной основой способность вещества вступать в характерные для него реакции, часто оказываются недостаточно избирательными. Так, при произ-

водстве бензинов невозможно химическими методами отличить два изомера парафиновых углеводородов с одной боковой цепью, отличающихся только местом ответвления. При анализе смеси парафиновых углеводородов химическими методами возможен лишь более или менее грубый групповой анализ. С помощью спектрального анализа такая задача решается однозначно и притом сравнительно простыми средствами. В иных случаях точный смысл результатов химического анализа не известен и носит в некоторой мере условный характер. Его смысл может быть раскрыт с помощью более избирательного спектрального анализа. Обычно спектральный анализ требует значительно меньше времени (часы, а иногда и минуты) и в налаженной лаборатории он всегда дешевле. Очень часто наиболее выгодным является то или иное сочетание обоих методов.

В спектральных методах анализа используется характерное для вещества его взаимодействие со светом. По своей природе эти методы родственны химическим. И в том и в другом случаях дело идёт о воздействии или другого вещества, или световой волны на систему электронов и положительно заряженных ядер, образующих молекулу. В спектроскопии эти взаимодействия ведут к обмену энергией между молекулой и световой волной, в результате которого изменяется запас внутренней энергии молекулы на величину $E_2 - E_1$, если E_2 и E_1 относятся к начальному и конечному состояниям молекулы. Молекулярный спектральный анализ возможен только в тех случаях, когда такой обмен не ведёт к разрушению самой молекулы: её ионизации или диссоциации. Такие случаи разрушения молекулы имеют место очень часто и могут быть отмечены по появлению в спектре поглощения сплошной полосы, не имеющей структуры и не пригодной для аналитических целей, или по спектрам продуктов разрушения молекулы.

Характеристикой спектра, определяющей возможность качественного анализа, является набор собственных частот, присущий данной молекуле:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{h}, \quad (1)$$

или волновых чисел:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{с.к.}} = \frac{E_2 - E_1}{hc}. \quad (1a)$$

Буквой h обозначена постоянная Планка, c — скорость света. Через E обозначаются величины полной энергии молекулы в различных энергетических состояниях. Характер изменения энергетических состояний определяет характер и расположение в шкале волновых чисел (или длин волн) линий или полос.

Спектры, получающиеся в результате изменений только вращательного состояния свободной молекулы, требуют для своего возбуждения наименьшей энергии. Они лежат в очень далёкой

инфракрасной области, в пределах от нескольких десятых до нескольких десятков обратных сантиметров (в области длин волн от нескольких сантиметров до долей миллиметра). Эта область стала доступной исследованию лишь в самое последнее время в результате новейших достижений радиотехники и составляет предмет быстро развивающейся радиоспектроскопии. Для аналитических целей эта область в настоящий момент имеет лишь ограниченный интерес.

По вращательным спектрам можно определить вращательную постоянную, зависящую от момента инерции молекулы ($I = mr^2$), по которой и может быть определена молекула. Это — мало избирательный её признак, и аналитическая задача может быть решена легче и шире другими спектральными методами. Радиоспектроскопия может представить интерес для спектроскописта-аналитика лишь в тех случаях, в которых может быть использована её громадная разрешающая сила, например для определения изотопического состава молекул.

Наибольший интерес для аналитических целей в настоящее время представляют колебательные спектры. Область колебаний, используемая на практике, ограничивается, с одной стороны, несколькими сотнями, с другой, — десятком тысяч обратных сантиметров. Волновые числа электронных спектров, получающихся при возбуждении электронной оболочки молекулы, измеряются десятками тысяч обратных сантиметров.

Для аналитических целей используются как спектры поглощения в различных областях спектра, так и спектры испускания или комбинационного рассеяния света. Электронный разряд для получения спектров испускания может быть использован только для работы с двухатомными молекулами. Многоатомные молекулы при этом, как правило, разрушаются. Пламена также дают спектры продуктов распада многоатомных молекул, поэтому спектральное изучение пламен может представить интерес преимущественно для исследования самого процесса горения.

Ниже будет рассказано об использовании только одного эмиссионного метода — люминесцентного.

АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А) Закон Ламберта-Беера

Абсорбционные методы по ряду причин, которые станут понятными из дальнейшего, обладают наиболее широкой областью применения, и в настоящее время их следует считать основными.

Основой всех абсорбционных методов является закон Ламберта-Беера

$$I_v = I_{0v} e^{-k_v c d}, \quad (2)$$

где I_v — величина монохроматического потока радиации, прошедшего через поглощающий слой, исправленная на отражение на его границах, I_{0v} — величина потока радиации, падающего на первую границу вещества, k_v — величина, характерная для вещества и называемая коэффициентом поглощения *), C — концентрация и d — толщина поглощающего слоя. Этот закон предполагает строгую монохроматичность излучения. Если отступления от монохроматичности не велики и величина k_v в области этих отступлений изменяется мало, то закон Ламберта-Бееера всё же имеет место, но уже для средних значений I_v , I_{0v} и k_v . В тех случаях, когда эти условия соблюдаются недостаточно строго, наблюдаются кажущиеся отступления от этого закона, которые при не очень большой величине могут быть учтены.

Реальные отступления от закона Ламберта-Бееера имеют место в тех случаях, когда при изменении концентрации изменяется сама природа поглощающего вещества. Чрезмерное увеличение концентрации иногда ведёт к образованию более сложных комплексов. Наоборот, при её уменьшении в ряде случаев может произойти распад на ионы вследствие электролитической диссоциации.

При увеличении концентрации вещества пропорционально ей растёт показатель при e в выражении (2) или величина $\ln \frac{I_{0v}}{I_v} = D$, называемая оптической плотностью. Количественный анализ по спектрам поглощения основан на измерении этой величины D . Для смеси нескольких поглощающих веществ или их раствора в непоглощающем растворителе соответствующие формулы будут иметь вид

$$I_v = I_{0v} e^{-\sum k_{vi} C_i d}$$

и

$$D = \ln \frac{I_{0v}}{I_v} = \sum k_{vi} C_i d.$$

Для нахождения концентраций C_i всех поглощающих компонент нужно знать для них k_{vi} и общую величину d и произвести измерение в n точках спектра, где n — число компонент. Концентрации C_i в конечном счёте находятся решением системы уравнений

$$D^{(n)} = d \sum_{i=1}^n C_i k_{vi}^{(n)}.$$

*) Для практических целей это уравнение часто пишут в другой форме:

$$I_v = I_{0v} 10^{-x_v C d}. \quad (2a)$$

В этом случае x_v называется коэффициентом погашения.

Для простого случая раствора в непоглощающем растворителе двух поглощающих веществ a и b с налагающимися спектрами поглощения эта система имеет вид *)

$$\begin{aligned} D_{\nu_1} &= C_a k_{\nu_1}^{(a)} + C_b k_{\nu_1}^{(b)}, \\ D_{\nu_2} &= C_a k_{\nu_2}^{(a)} + C_b k_{\nu_2}^{(b)}, \end{aligned} \quad (3)$$

откуда

$$\begin{aligned} C_a &= \frac{D_{\nu_1} k_{\nu_2}^{(b)} - D_{\nu_2} k_{\nu_1}^{(b)}}{k_{\nu_1}^{(a)} k_{\nu_2}^{(b)} - k_{\nu_2}^{(a)} k_{\nu_1}^{(b)}}, \\ C_b &= \frac{D_{\nu_2} k_{\nu_1}^{(a)} - D_{\nu_1} k_{\nu_2}^{(a)}}{k_{\nu_2}^{(b)} k_{\nu_1}^{(a)} - k_{\nu_1}^{(b)} k_{\nu_2}^{(a)}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Такой же вид имеют выражения для концентрации и при большем числе компонент. Из написанной системы уравнений нетрудно видеть, что погрешности в определении различных D и k тем меньше

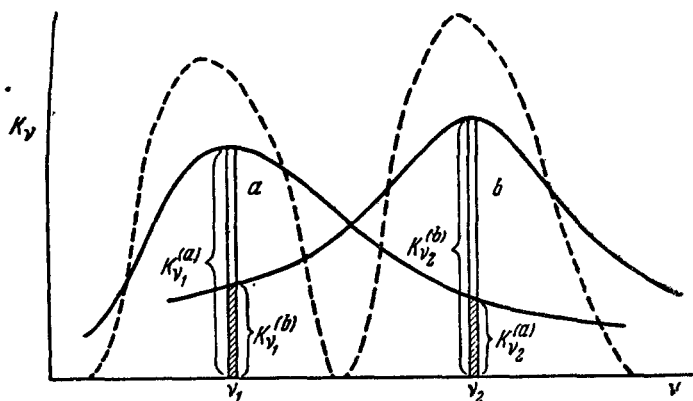


Рис. 1. Схема наложения двух полос поглощения.

сказываются на определении C_a и C_b , чем меньше вторые члены в числителе и знаменателе уравнений (4) по сравнению с первыми членами, т. е. чем больше преобладает $k_{\nu_1}^{(a)}$ над $k_{\nu_1}^{(b)}$ при ν_1 и $k_{\nu_2}^{(b)}$ над $k_{\nu_2}^{(a)}$ при ν_2 .

На рис. 1 изображён сравнительно простой случай наложения полос поглощения двух поглощающих веществ a и b . Вертикальными параллельными линиями отмечены узкие спектральные участки, вырезаемые монохроматором и используемые для анализа. Как видно из рисунка, условия наиболее точного определения C_a и C_b

*) Для простоты рассуждений предполагается $d=1$.

нестрого связаны с точным выбором ν_1 и ν_2 , на которых ведётся анализ. С одинаковым успехом их можно в довольно широких пределах выбрать и иначе.

Если бы дело шло только о точности нахождения концентраций из уравнений (4), то можно было бы работать не только с широкими щелями, но и вообще отказаться от спектрографа, заменив его дифференциальным абсорбциометром, в котором грубая монохроматизация в разных участках спектра достигается светофильтрами.

Это означало бы большое упрощение работы и использование гораздо более дешёвой и привычной химико аппаратуры. Для случая, изображённого на рисунке, достаточно хороши были бы два светофильтра, области пропускания которых обозначены пунктирными кривыми.

Помехой такому переходу к более простой аппаратуре является то обстоятельство, что при отсутствии монохроматизации законом Ламберта-Беера пользоваться нельзя. Его нужно заменить интегральной формулой

$$I = \int I_0 d\nu = \int I_0 e^{-c_i k_i d} d\nu. \quad (5)$$

Однако можно показать, что при небольшой величине поглощения, которой всегда можно достигнуть разведением в поглощающем растворителе или уменьшением толщины поглощающего слоя, нахождение концентрации можно также свести к решению системы линейных уравнений и что условие точности нахождения отдельных концентраций также определяется тем, насколько при одном фильтре поглощение одной из компонент больше, чем поглощение другой, а при другом фильтре велико поглощение второй компоненты по отношению к первой¹.

Методы, использующие интегральное поглощение, обладают большой чувствительностью и представляют особый интерес при обнаружении или количественном измерении очень малых примесей, качественный состав которых известен.

В настоящее время основным методом абсорбционного анализа является спектральный, при котором поглощение монохроматических пучков света определяется отдельно.

Основой качественного анализа является наличие полос, характерных для вещества или отдельных структурных элементов его молекулы.

Количественный абсорбционный анализ основан на измерении величины поглощения, или, лучше, оптической плотности, при определённых значениях ν в зависимости от концентрации. Точность измерения количества поглощающего вещества зависит от величины его поглощения. При малой концентрации мало и поглощение, а следовательно, ошибки измерения поглощения будут сравнимы с измеряемой величиной поглощения. При очень большом погло-

щении количество света, прошедшего через поглощающий слой, будет мало. Так как первичной измеряемой величиной является это количество света, то и ошибка при его измерении также будет сравнима с его величиной. Поглощение опять определится неточно. Нетрудно показать, что небольшие изменения в кривой поглощения, определяемые наличием поглощающего вещества, выступают наиболее отчётливо, а само определение количества вещества может быть сделано с наибольшей точностью, когда величина потока I , составляет от 25 до 50 % от I_0 .

Б) Анализ по спектрам в видимой и ультрафиолетовой области

Раньше всего была понята и использована возможность применения для аналитических целей ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения, техника работы с которыми наиболее проста и уже давно известна.

Поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях спектра связано с переходом электронной оболочки молекулы в возбуждённое состояние или с её разрушением в результате ионизации или диссоциации. Возбуждение электронных оболочек многоатомных молекул, не имеющих кратных связей, почти всегда ведёт к появлению сплошных спектров, т. е. связано с разрушением молекулы. Значительно реже при этом наблюдаются размытые спектры со слабо выраженными максимумами, которые также непригодны для аналитических целей. Только у двухатомных молекул с одиночной связью они дискретны. Таким образом, методы поглощения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра не могут быть использованы для анализа насыщенных цепочных или циклических углеводородов или их производных, хотя потребность в таких анализах и очень велика, например, в производстве синтетических бензинов или полупродуктов, из которых они получают.

В настоящее время этими методами пользуются для анализа веществ, молекулы которых содержат одну или несколько кратных, обычно двойных, связей. Особенно широкое применение они нашли при анализе ароматических углеводородов или их производных и красителей.

Таким образом, структурным элементом молекулы, определяющим дискретность её спектра поглощения, является кратная связь.

Если поглощение происходит в достаточно разрежённом газе, молекулы которого можно считать не взаимодействующими друг с другом, то электронному переходу, связанному с поглощением, сопутствуют различные изменения колебательного и вращательного состояний молекулы. В жидкости изменяется характер движения молекулы как целого, и разделение полосы на отдельные линии

(вращательное строение полосы) исчезает. Спектр состоит из ряда сравнительно узких полос, соответствующих различным изменениям колебательного состояния молекул. В более сложных молекулах эти полосы сливаются, и образуется одна более широкая полоса, тянущаяся иногда на несколько сот см⁻¹ и обладающая внутренней структурой. И в том и в другом случаях избирательность достаточно хороша для аналитических целей.

Группа атомов (около кратной связи), определяющая дискретное поглощение, называется хромофором. В случае цепочных молекул наиболее часто приходится иметь дело с этиленовыми ($C=C$) и карбонильными ($C=O$) хромофорами. Характерная длина волны в первом случае составляет около 1800 Å, во втором — около 2800 Å. Однако поглощение характерно не только для тех двух атомов, которые связаны двойной связью, но в некоторой мере и для их непосредственного окружения. Так, например, в случае этиленовой связи поглощение групп $H_2C=CH-$, $-HC=CH-$

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} \diagup C=CH-$, хотя и лежит примерно в той же спектральной области, всё же значительно отличается по своему характеру и несколько по своей длине волны.

Хромофорные группы, если они находятся вблизи друг от друга, например в смежном или сопряжённом положении, влияют друг на друга. В результате спектр изменяет свой вид и, как правило, смещается в длинноволновую область. Иногда этим обстоятельством можно воспользоваться для облегчения аналитической работы. Так при определении степени непредельности жирных кислот, молекулы которых имеют несколько удалённых друг от друга и потому не взаимодействующих двойных этиленовых связей, спектр поглощения наблюдается, как и в случае одной двойной связи, в далёком ультрафиолете. В этой спектральной области кварцевая оптика спектрографа, желатина фотографической пластинки, да и самый воздух (вернее кислород воздуха) становятся непрозрачными. Для обычной аналитической работы эта область спектра практически не используется. Подвергая жирные кислоты действию спиртового раствора щёлочи при температуре 180°С, можно разделённые этиленовые связи перевести в сопряжённое положение. При этом в случае двух двойных связей максимум поглощения перемещается к 2340 Å, и работа становится сравнительно простой¹⁰. При наличии большего числа двойных связей в сопряжённом положении спектр поглощения перемещается ещё дальше в длинноволновую область.

Наиболее благоприятным объектом аналитической работы в ультрафиолете являются ароматические соединения. Спектр поглощения бензола, толуола, ксилолов и других производных бензола, а также спектры более сложных ароматических углеводоро-

дов: нафталина, антрацена и т. д. в виде чистой жидкости или раствора, состоит из небольшого числа нешироких и удобно расположенных в недалёкой ультрафиолетовой области спектра полос.

Анализ на обнаружение ароматики очень чувствителен. В слое раствора толщиной около 50 мм ещё можно обнаружить 0,005% бензола или толуола.

Спектральный метод определения ароматических углеводородов с успехом применяется в самых разнообразных случаях как при производстве этих углеводородов, так и в тех случаях, где они мешают или являются вредными, например примеси следов нафталина и более тяжёлой ароматики в светильном газе, обнаружение паров бензола в воздухе в цехах при работе с резиной и др.

В пищевой промышленности молекулярный спектральный анализ в ультрафиолете применяется не только при производстве пищевых жиров, но и при их обогащении витаминами: анализ на аскорбиновую кислоту, каротины и др. В случае каротинов легко производить анализ на их сумму. Значительно труднее разделить α -, β - и γ каротины, отличающиеся лишь характером конечных звеньев длинной цепочки с девятью сопряжёнными связями.

Анализ по электронным полосам поглощения особенно удобен в применении к красителям, так как в этом случае его можно вести в видимой области спектра.

В последнее время этот вид анализа нашёл своё применение и при решении более сложных химических и биохимических задач: при анализе смесей алкалоидов, в производстве пенициллина и даже при изучении белковых компонент здоровой и больной тканей животного организма. Более подробно с этими работами можно познакомиться по обзорным работам^{2, 1, 11, 12}.

В рамках настоящей статьи невозможно говорить ни об аппаратуре, ни о частных методиках анализа. Для этого нужно обратиться к указанным выше источникам.

Ограничусь лишь замечанием, что методы визуальной и фотографической спектрофотометрии понемногу уступают методам фотоэлектрической регистрации, более точным, быстрым и удобным. Наиболее подходящим прибором для этой цели является спектрофотометр СФ-1, выпускаемый отечественной промышленностью^{*)}.

В) Анализ по инфракрасным спектрам поглощения

В инфракрасной области спектра аналитическая работа ведётся в диапазоне длин волн примерно от 1 до 15 μ . В этой области расположены в главной своей части полосы поглощения, соответствующие основным колебанием и их первым обертонам.

*) См. статью С. А. Хршановского².

Число колебаний, определяющих эти полосы, зависит от сложности молекул. Оно не превышает $3N - 5$ для линейной молекулы и $3N - 6$ для трёхмерной, если N означает число атомов, образующих молекулу. Обычно число различных колебаний меньше, так как часть из них имеет одинаковую частоту, и соответствующие полосы налагаются.

Колебательные спектры отличаются от электронных прежде всего своей универсальностью. При возбуждении молекулы в результате поглощения света она не распадается, и потому поглощение носит избирательный характер. Процесс преобразования поглощённой энергии в тепловую происходит в этом случае иначе и практически не является помехой в работе спектроскописта.

Так как коэффициенты поглощения характерных полос в области основных частот очень велики, то для аналитической работы приходится пользоваться очень тонкими слоями. В этих условиях даже продукты, получающиеся из каменного угля или смол, могут быть с успехом исследованы в инфракрасной области. Небольшая муть, рассеивающая свет и мешающая работе в ультрафиолете и даже в близкой инфракрасной области, перестаёт быть помехой в области средних частот основных колебаний. Колебательные спектры проще, чем электронные.

Вращательное строение полос поглощения в газе, мешающее анализу в случае лёгких молекул, перестаёт быть помехой у газов, молекулы которых содержат не менее четырёх атомов углерода.

Упругость газа в этом случае должна превышать несколько десятков миллиметров ртутного столба^{13, 14}. В жидкости спектры сохраняют достаточную для анализа избирательность и состоят частью из разделённых, частью из налагающихся полос. Усложнение спектра нередко получается в результате наложения на основные полосы поглощения обертонов или комбинационных полос, волновое число которых равно сумме или разности волновых чисел элементарных полос.

Иногда спектр усложняется образованием комбинационных полос, получившихся в результате взаимодействия внутримолекулярного колебания с колебанием молекул жидкости друг относительно друга. С наибольшей ясностью такие полосы выступают в случае водородной связи.

Возбуждение колебательного состояния при поглощении света выгодно отличается от электронного возбуждения ещё и тем, что при этом активность молекулы повышается в меньшей мере.

Волновое число, соответствующее колебанию двухатомной молекулы, является в высокой мере характерным для неё, так как оно зависит от самых важных определяющих её строение пара-

метров: от её приведённой массы μ *) и от силовой постоянной f :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (6)$$

где c — скорость света. В многоатомной молекуле, способной к различным колебаниям, в каждом из колебаний участвуют все атомы молекулы. Однако в различных колебаниях не все они принимают участие в одинаковой мере. В тех случаях, когда в молекуле имеется группа атомов, отличных по массе и по прочности связи (f) от других, и когда её частота несоизмерима с частотами других колебаний, обязательно имеет место такое колебание, в котором принимают участие главным образом атомы этой группы. Участие остальных атомов молекулы в этом колебании мало. Так, например, обстоит дело с группой $O-H$ в спиртах, с группой $C=O$ в карбоновых кислотах, с группой $C-N$ в хлороформе ($CHCl_3$) или бромформе ($CHBr_3$), с группой CH_3 в метилхлориде (CH_3Cl) и др. В этих случаях колебание характерно для группы и может наблюдаться в различно построенных молекулах, если только эта группа в них имеется. Волновое число такого колебания и интенсивность соответствующей полосы поглощения могут быть использованы в качестве аналитического признака как для обнаружения определённых групп атомов, так и для определения кратности связей между ними в различных веществах. В таблице I указаны волновые числа для ряда характерных групп атомов в молекуле.

Значительно более полный список характерных колебаний можно найти в конце второго тома книги М. В. Волькенштейна, М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова¹⁵. Полный набор колебаний характерен для всей молекулы и может служить для её однозначного идентифицирования.

Одинаковые и близко расположенные структурные элементы молекулы, например две группы $C-C$ в цепочке парафинового углеводорода, взаимодействуют друг с другом. В результате вместо одной полосы, характерной для группы $C-C$ в двухатомной молекуле, в этом случае наблюдаются две полосы, одна с несколько меньшей, другая с большей частотой. Чем больше одинаковых и связанных друг с другом групп, тем сложнее определяемый ими спектр. Изменение взаимного расположения элементов $C-C$ при разветвлении молекулы ведёт к изменению вида спектра. Б. И. Степановым¹⁵ на основании анализа большого экспериментального материала подробно разработана схема, пользуясь которой можно по наблюдаемому положению в спектре и

*) Приведённая масса μ зависит от масс обоих ядер m_1 и m_2 следующим образом: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

Таблица I

Группа	Валентное колебание см ⁻¹	Группа	Валентное колебание см ⁻¹	Группа	Деформационное колебание см ⁻¹
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$=\text{C}-\text{H}$ 	3020	$\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$	1650	$=\text{C}-\text{H}$ H	1100
$-\text{C}-\text{H}$ 	2960	$\diagup\text{C}-\text{C}\diagdown$	900	$-\text{C}-\text{H}$ H	1000
$-\text{O}-\text{H}$	3680	$\diagdown\text{C}-\text{F}$	1100		
$-\text{S}-\text{H}$	2570	$\diagdown\text{C}-\text{Cl}$	650		
$-\text{N}-\text{H}$ 	3350	$\diagdown\text{C}-\text{Br}$	560		
$\diagup\text{C}=\text{O}$	1700	$-\text{C}-\text{I}$ 	500	$\text{C}-\text{C}=\text{C}$	300
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100				

интенсивности ряда полос судить о характере и месте разветвления молекулы определяемого парафинового углеводорода.

Аналитические возможности инфракрасной спектроскопии очень широки. В настоящей статье я ограничусь рассмотрением лишь нескольких типичных примеров.

Для аналитической работы со спектрами поглощения в инфракрасной области всё чаще пользуются так называемой двухлучевой схемой¹, позволяющей непосредственно определять величину $\frac{I}{I_0}$ или даже $\ln \frac{I_0}{I}$ ил $\lg \frac{I_0}{I}$. Это обстоятельство ускоряет и облегчает процесс измерения и в ещё большей мере пересчёт экспериментальных данных. Такой метод работы особенно удобен, когда сам растворитель имеет в измеряемой области полосы поглощения, мешающие наблюдению *).

*) В инфракрасной области спектра гораздо труднее, а нередко и просто невозможно найти растворитель, полностью прозрачный в области спектра, интересующей исследователя.

На рис. 2 изображён пример такой записи. В верхней части рисунка дана запись процентного пропускания смеси ацетона с катехолом, спектры поглощения которых налагаются. Средняя кривая соответствует пропусканию чистого ацетона, который в этом случае рассматривается как растворитель. В нижней части рисунка приведена дифференциальная кривая, при получении которой в одном световом пучке помещалась та же смесь катехола

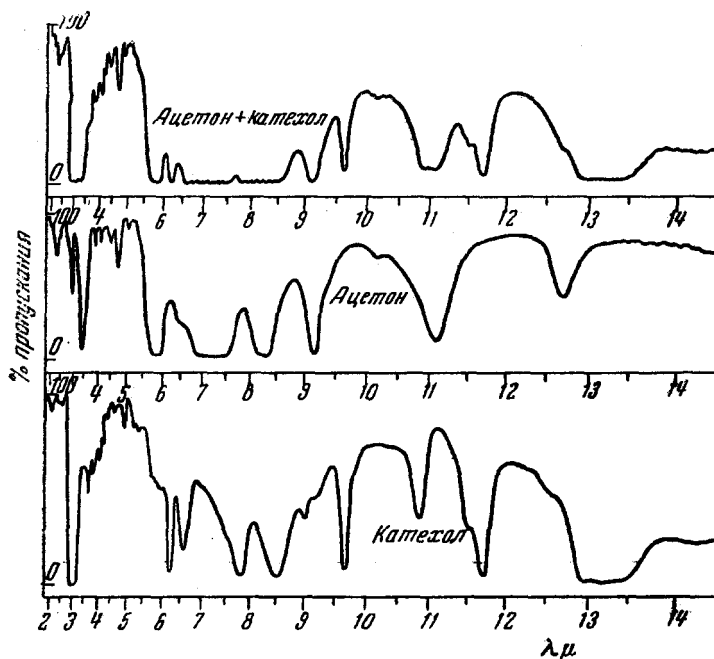


Рис. 2. Автоматическая запись спектральной кривой пропускания (в процентах) для смеси ацетона с катехолом и для чистого ацетона.

в ацетоне, а в другом — чистый ацетон. В разностной кривой, непосредственно записанной в этом случае, не осталось никаких следов спектра ацетона. Она характеризует только катехол.

Как было сказано выше, при анализе смеси, состоящей из n компонент, нужно выбрать такие n точек в спектре, в каждой из которых поглощение одной компоненты было бы, по возможности, велико по сравнению с поглощением других компонент (ключевая длина волны для определения данной компоненты).

В этих n точках спектра определяется оптическая плотность. Далее дело сводится к решению системы n уравнений относительно концентраций отдельных компонент. С хорошей установ-

кой анализ может быть выполнен с большой точностью. В таблицах II и III даны два примера такого анализа.

Таблица II

Анализ семикомпонентной смеси в парообразном состоянии¹³

Соединения	Действительный состав в %	Измеренный состав в %
п-бутан . . .	19,7	19,1
изобутан . .	10,4	10,6
1-бутен . . .	19,8	20,4
изобутилен .	16,8	16,9
cis 2-бутен .	14,8	14,6
trans 2-бутен	18,5	18,3
бутадиен . .	0,0	0,1

Таблица III

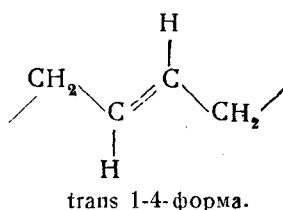
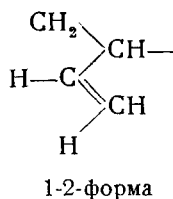
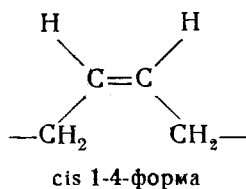
Анализ пятикомпонентной жидкой смеси

Соединения	Действительный состав в %	Измеренный состав в %
2, 5-диметилгексан	22,2	21,5
2, 4-диметилгексан	22,2	22,5
2, 3, 4-триметилпентан .	22,2	22,8
2, 3, 3-триметилпентан .	11,2	11,3
2, 2, 3-триметилпентан .	22,2	21,9

Нередко приходится встречаться с такими смесями, кривые поглощения (k_{λ}) некоторых компонент которых пересекаются в одной точке. Используя измерения оптической плотности в этой точке, можно определить эти компоненты суммарно.

Специфические трудности количественного определения возникают в тех случаях, когда индивидуальные вещества, определяемые в смеси, не могут быть получены в чистом виде. Так обстоит, например, дело при полимеризации каучуков, которая может идти различными путями. В этом случае пользуются модельными веществами, т. е. более простыми веществами, которые могут быть получены индивидуально и в которых имеются те же характерные группы, что и в определяемых формах каучука.

Так, в диеновых полимерах возможны следующие расположения соседних атомов около двойной связи:



Натуральный каучук почти полностью состоит из *cis* 1-4-форм, балата из *trans* 1-4-формы. Синтетический каучук представляет собой смесь всех трёх форм. Анализ необходим для выбора таких условий полимеризации, при которых каучук приобретает лучшие технические свойства.

Три указанные выше формы встречаются в различных олефинах. Каждой из этих форм в различных олефинах соответствует своя полоса с почти постоянным коэффициентом поглощения¹⁶.

Так для

<i>cis</i> 1-4-формы	полоса около	700 см^{-1}
<i>trans</i> 1-4-формы	»	» 967 см^{-1}
1-2-формы	»	» 910 см^{-1}

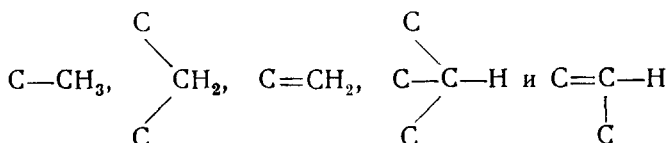
Такие же полосы встречаются и в диеновых каучуках. Полагая, что им соответствует тот же коэффициент поглощения, можно, используя его значения, полученные для олефинов, надёжно вести анализ каучуков.

Особое место в аналитическом использовании инфракрасной спектроскопии следует отвести группам ХН, в которых Х может означать атом кислорода, углерода, азота, галогена или какой-нибудь другой. Благодаря малой массе и размерам атома водорода, входящего в ХН-группы, волновые числа, характерные для их полос, занимают наиболее коротковолновую область инфракрасного спектра, примерно от 2700 до 4000 обратных сантиметров (λ от 3,6 до 2,5 μ). От других основных колебаний в эту область попадают только обертоны и комбинационные полосы, поглощение которых значительно слабее. Для практических целей используются не только эти полосы, но и их обертоны, лежащие в ещё более коротковолновой области спектра. Работа в области, в которой находятся полосы ХН-групп или их обертонов, значительно проще, чем в более длинноволновой. Во-первых, в этой области спектра источник даёт больше света, и легче бороться с паразитным излучением. Во-вторых, почти до 3,5 μ можно пользоваться кварцевой оптикой, что также представляет большие удобства. В отличие от каменной соли, применяемой для более далёкой спектральной области, кварц не гигроскопичен, химически устойчив и легко обрабатывается. Кроме того в близкой инфракрасной области можно заменить термоэлемент более чувствительным фотоэлементом.

Возможности анализа с помощью ХН-групп более ограничены, но всё же в ряде случаев такой анализ оказывается вполне рентабельным.

Так, например, иногда может представить интерес определение числа групп гидроксила (ОН), не связанных в комплексы водородной связью. Спектроскопически свободный гидроксил, дающий

хорошо определённую неширокую полосу около 3600 см^{-1} , легко отличается от связанного, так как при образовании комплекса за счёт водородной связи спектр представляет собой широкую полосу, смещённую от 3600 см^{-1} в сторону меньших волновых чисел (больших длин волн). Особенно часто для анализа приходится пользоваться спектром поглощения, связанным с колебаниями СН-групп. Эти группы могут входить в различные сочетания:



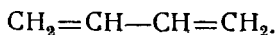
В тридцатых годах, когда ещё примитивная техника инфракрасной спектроскопии в более длинноволновой области не допускала аналитических применений, для определения степени разветвлённости парафиновых углеводородов в производстве авиационных бензинов использовался анализ по группам СН. Анализ строился на том, что полоса поглощения, характерная для групп CH_3 , смещена в сторону меньших длин волн относительно полосы CH_2 .

И действительно, с помощью такого метода можно для неизвестного парафинового углеводорода определить относительное число CH_3 и CH_2 групп. Для грубых определений этот метод может быть применён и при анализе не очень широких фракций смесей парафиновых углеводородов.

Причины, помешавшие дальнейшему развитию этого метода анализа смесей парафиновых углеводородов, заключаются в том, что полосы CH_2 и CH_3 частично налагаются и несколько меняют свой вид для разных изомеров.

Значительно большие перспективы имеет определение степени неопределённости углеводородных цепочек по группе $=\text{CH}_2$, спектр которой имеет достаточно хорошо изолированные пики. Полоса поглощения, характерная для этой группы, была использована М. Г. Батищевой и А. Н. Мироновой² для определения степени неопределённости эфиров ненасыщенных жирных кислот в хлопковом масле на разных стадиях его гидрогенизации или в результате его окисления или полимеризации. На рис. 3 и 4 даны кривые $\frac{I_0}{I}$ для этих случаев.

Анализ по спектрам поглощения групп $-\text{CH}_2-$ и $=\text{CH}_2$ был использован М. П. Бурговой и А. А. Коротковым²¹ для определения характера разветвления в каучуке, полученном при полимеризации молекулы дивинила



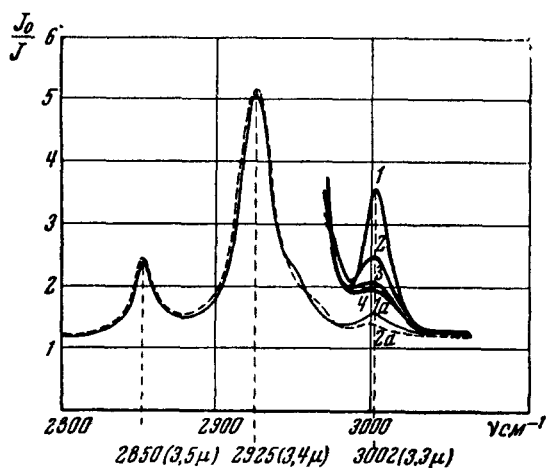


Рис. 3. Кривые поглощения (I_0/I) подсолнечного масла на разных стадиях гидрирования: 1 — исходное масло, 2 — гидрированное в течение 20 минут, 3 — гидрированное в течение 30 минут, 4 — гидрированное в течение 40 минут; толщина слоя 1 мм. Кривые 1а и 2а относятся к толщине слоя 0,152 мм.

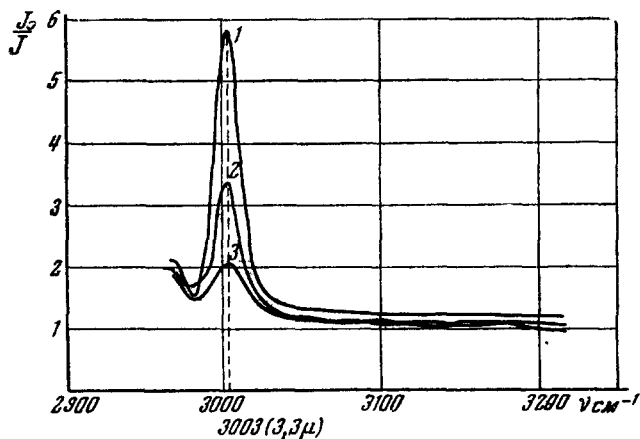
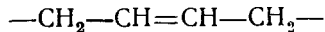


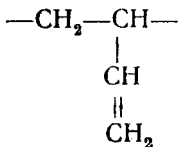
Рис. 4. Кривые поглощения подсолнечного масла: 1 — исходного, 2 — окисленного, 3 — полимеризованного.

В ячейке 1, 4-дивинила



имеются две группы $-\text{CH}_2-$.

В ячейке 1,2-дивинила одна группа $-\text{CH}_2-$ и одна $=\text{CH}_2$



Полосы поглощения этих групп хорошо отделены друг от друга

$$(\nu_{-\text{CH}_2-} = 2919 \text{ см}^{-1},$$

$$\nu_{=\text{CH}_2} = 3075 \text{ см}^{-1})$$

и от других полос CH . Авторы показали, что анализ выгоднее вести не на основных тонах, а на первых обертонах, ибо в каучуках они лучше изолированы. Положения этих полос на рис. 5 и 6 указаны стрелками.

Для количественных определений использованы коэффициенты поглощения этими группами

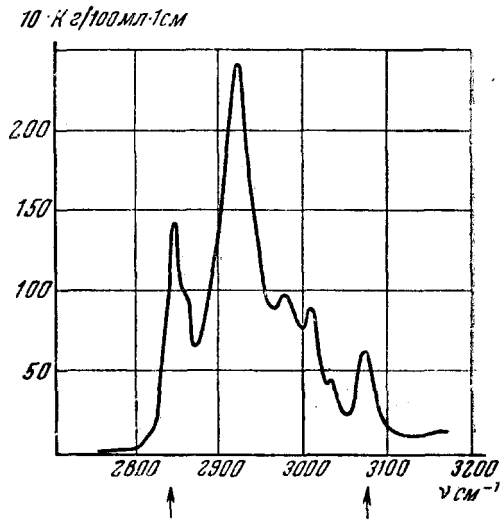


Рис. 5. Спектральная кривая поглощения дивинилового каучука (раствор в CCl_4) на основном тоне.

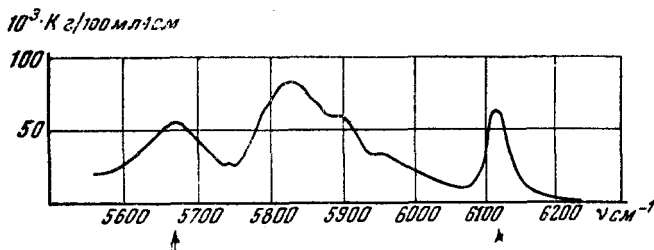


Рис. 6. Спектральная кривая поглощения дивинилового каучука (раствор в CCl_4) на первом обертоне.

в различных индивидуальных веществах, для которых они достаточно постоянны.

Незаслуженно забытая, после не очень удачного начала в применении к смесям парафиновых углеводородов, область абсорбционного анализа на обертонах СН-колебаний может оказаться в ряде случаев очень полезной.

АНАЛИЗ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Методы анализа с помощью комбинационного рассеяния света стали применяться для аналитических целей раньше, чем методы инфракрасной абсорбционной спектроскопии, и советский читатель с ними знаком лучше^{7, 5, 1, 2}, поэтому я позволю себе ограничиться более сжатым изложением.

При освещении изучаемого образца монохроматическим светом (вдали от полос поглощения) световой квант $h\tilde{\nu}$, воздействующий на молекулу вещества, может потерять часть своей энергии $h\nu_n$ на возбуждение внутримолекулярного движения. Изменённый таким образом квант $h\nu_n$ доступен наблюдению. В более редких случаях к световому кванту $h\nu$ может прибавиться квант $h\nu_n$. Таким образом, при комбинационном рассеянии света наблюдатель может обнаружить с помощью спектрального прибора не только неизменённые кванты $h\nu$, но и кванты, уменьшенные или увеличенные за счёт обмена с внутримолекулярным движением:

$$h\tilde{\nu}_n = h\tilde{\nu} \mp h\nu_n. \quad (7)$$

Сокращая на h и переходя к волновым числам ν , получим:

$$\nu_n = \nu \mp \nu_n.$$

Волновое число, соответствующее изменению вращательного или колебательного состояния, может быть получено как разность волновых чисел воздействующего монохроматического света и волнового числа, наблюденного при комбинационном рассеянии света.

Важным свойством такого процесса рассеяния света для аналитических целей является весьма малая вероятность обмена энергией световой волны сразу с двумя разными типами движения, например, колебательным и вращательным или двумя разными колебаниями. Это обстоятельство ведёт к тому, что в спектре комбинационного рассеяния света почти нет линий типа $\nu_{v_1} \pm \nu_{v_2}$, и спектр становится более избирательным.

Эта большая избирательность спектров комбинационного рассеяния света делает их особенно пригодными для качественного анализа многокомпонентных смесей.

При количественном анализе возникают различные трудности, проистекающие главным образом из малой яркости спектров комбинационного рассеяния света, с которыми легко конкурируют различные другие виды излучения, доходящие до фотографической

пластинки: 1) флуоресценция ничтожных, не устранённых при очистке флуоресцирующих примесей, 2) рассеяние с неизменной длиной волны слабого свечения со сплошным спектром от ртутной дуги, которая обычно используется для освещения образца, 3) паразитный свет с неизменной длиной волны, рассеянный на лёгкой мути в образце или на поверхностях и дефектах оптической системы и т. д. Несмотря на это, комбинационное рассеяние света сейчас с успехом используется не только для качественного, но и для точного количественного анализа смесей. В последнее время делаются успешные попытки заменить фотографическую пластинку электронным фотоумножителем. Работа с таким приёмником лучистой энергии не только избавляет от трудной в рассматриваемом случае и мало точной процедуры фотографической фотометрии, но и делает самый процесс измерения более точным, быстрым и простым.

Область, в которой для анализа использовалось комбинационное рассеяние света, уже, чем область применения абсорбционных методов по инфракрасным спектрам. Она ограничена требованиями, чтобы образец не поглощал вблизи возбуждающей линии, не флуоресцировался, не изменялся под влиянием чрезмерно яркого освещения и не содержал рассеивающих взвесей.

Несмотря на то, что спектроскопия комбинационного рассеяния света применялась при излучении очень большого числа самых разнообразных соединений, для аналитических целей она использовалась главным образом в случае различных смесей не очень тяжёлых углеводородов.

Наилучшее применение этот вид анализа нашёл в производстве синтетических бензинов. Советские физики-спектроскописты занимают в этой области почётное место.

Можно надеяться, что применение так называемых дополнительных фильтров и специального освещения¹ позволит сделать этот метод пригодным и для повседневной работы с растворами полимеризующихся непредельных углеводородов. Такие растворы всегда мутны, и обычная методика работы здесь недостаточна, потребность же в таком избирательном, хотя и не очень чувствительном, анализе, каким является описываемый метод, в производстве синтетических каучуков и других продуктов полимеризации очень велика.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесцентный метод является единственным эмиссионным методом, используемым при молекулярном анализе сложных соединений. Люминесценция, т. е. высвечивание тела, может происходить под влиянием различных факторов: химической реакции, воздействия пучка катодных лучей или освещения. Мы будем

иметь в виду только последний случай. Однако и при возбуждении светом высвечивание может иметь различный характер и, соответственно, называется фосфоресценцией или флуоресценцией. Раньше оба эти вида высвечивания отличали только по длительности их послесвечения. Как известно, при флуоресценции послесвечение прекращается быстрее, хотя известны и обратные случаи. Для аналитических целей явление флуоресценции имеет несравненно большее значение, и в настоящей статье я буду говорить только о нём. В случае флуоресценции процесс высвечивания можно рассматривать как непосредственное возвращение (сопровождающееся высвечиванием) возбуждённой электронной оболочки молекул в исходное состояние.

Анализ, основанный на явлении флуоресценции, обладает очень высокой чувствительностью.

Он чувствительнее всех других спектральных методов. Однако его избирательность в большинстве случаев невелика, и чаще всего люминесцентный анализ ведётся без спектрального разложения.

На русском языке имеются достаточно полные руководства^{17, 18} по люминесцентному анализу, и задачей настоящего раздела является главным образом сопоставление люминесцентного метода с другими спектральными методами.

Ряд свойств явления флуоресценции определяет её аналитические возможности.

1. Явление флуоресценции разыгрывается в электронной оболочке молекул и потому не зависит от температуры.

2. Оно подчиняется закону Стокса, по которому поглощение больших по величине квантов (более коротковолновое) сопровождается испусканием меньших квантов (спектр флуоресценции расположен в более длинноволновой области). Нарушение этого закона может иметь место только за счёт других источников энергии.

3. Вид спектра флуоресценции не зависит от поглощаемой длины волны, если только она не выходит из пределов полосы поглощения.

4. Во многих случаях флуоресценции относительное расположение полосы поглощения и испускания подчиняется правилу Левшина: если откладывать на оси ординат для полосы поглощения её коэффициент поглощения, а для флуоресценции — выраженные в условной мере числа квантов при испускании, то одна кривая является зеркальным отражением другой.

Для анализа особенно существенным является то обстоятельство, что, во-первых, спектр флуоресценции характерен для вещества и, во-вторых, что можно найти такую спектральную область, в которой явление флуоресценции не осложняется поглощением испущенного света, т. е. полное количество испущенного света пропорционально числу излучающих центров.

К сожалению, имеется другая причина, осложняющая явление и заключающаяся в частичном размене поглощённой световой энергии, до того как она будет излучена, на другие степени свободы. Тушение флуоресценции в результате этого размена зависит и от природы растворителя и от концентрации самого флуоресцирующего вещества. Наконец, помехой для анализа в некоторой мере является необычайно высокая чувствительность люминесцентного анализа (например, для определения церия или тербия она составляет 10^{-8} г/мл). Достаточно ничтожной примеси постороннего флуоресцирующего вещества, чтобы его свечение сказалось на наблюдаемом спектре.

Шире всего используются методы люминесцентного анализа для идентифицирования или обнаружения объектов. В этом случае обычно пользуются спектрально неразложенным светом и фактически явлением люминесценции: просто расширяется гамма цветов, воспринимаемых глазом.

В этом направлении работы область применения флуоресценции необычайно широка. По характеру и по цвету люминесценции можно отличать имитацию от полноценного изделия. В пищевой промышленности ею можно пользоваться для определения свежести продуктов; в сельском хозяйстве для определения всхожести зерна или его засорённости сорняками; в заводской промышленности — для сортировки и отбраковки; в биологии и медицине — для отличия больной ткани живого организма от здоровой, для обнаружения бактерий и т. д. Можно было бы привести много и других примеров.

В качестве возбуждающего источника света используется ртутная дуга, закрытая чёрным увиолевым стеклом, пропускающим свет яркой ртутной линии $3650 \text{ \AA}$ и устраняющим видимый свет. Качественный спектральный анализ, даже со спектральным разложением, всё же обычно мало избирателен и потому используется главным образом для определения наличия или отсутствия одной компоненты. Если флуоресцирующих компонент несколько, то выгодно люминесцентный анализ сочетать с хроматографическим. Сначала на подходящем адсорбирующем веществе следует разделить компоненты, а затем, извлекая их соответствующими растворителями, анализировать по очереди.

Пользоваться флуоресцентным анализом можно только в тех случаях, когда при поглощении света молекулы возбуждаются до новых дискретных электронных уровней, поэтому в случае органических веществ, как и при абсорбционном анализе в ультрафиолете, флуоресцентным анализом пользуются при наличии в молекулах кратных связей. По указанным выше причинам при количественном анализе приходится преодолевать ряд затруднений, и потому наиболее простым методом количественного анализа является анализ с помощью эталонов.

АНАЛИЗ ПО СПЕКТРАМ МАССЫ

К методам молекулярного спектрального анализа следует отнести и анализ по спектрам массы, несмотря на то, что в этом случае дело заключается не в измерении количества испущенной или поглощенной части излучения, характерной для молекулы вещества, а в измерении количества ионов различной массы, получившихся при столкновении молекул с ускоренными полем электронами.

Задачи, методы обработки наблюдения, да и сами процессы, происходящие с молекулами анализируемого вещества, в обоих случаях родственны. Самая возможность анализа по спектрам массы¹⁹ определяется тем, что при столкновении молекулы вещества с электронами характер распада молекул на ионы в широких пределах не зависит от скорости нападающего электрона, а определяется природой и строением молекулы. Ионы, получившиеся в аналитической камере, разделяются с помощью магнитного и электрического полей¹⁹.

Анализ по спектрам массы проводится главным образом, на смесях не очень тяжелых парафиновых и ароматических углеводородов и ведется в газовой фазе.

С помощью этого метода легко обнаруживаются и такие газы, как водород, кислород и др. С большими трудностями анализ выполняется на более активных и легко адсорбирующихся на стенках прибора веществах: oleфинах, воде, аминах, спиртах и др.

Однако и в этом отношении в последнее время достигнуты определенные успехи.

Ценность метода анализа по спектрам масс состоит в его очень высокой точности и возможности определять в смеси и такие компоненты, которые остаются незмеченными по инфракрасным спектрам.

При современной аппаратуре анализ прост и занимает мало времени.

Анализ по спектрам массы выгодно сочетать с анализом по инфракрасным спектрам поглощения, обладающим гораздо большей универсальностью.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехиздат, 1950.
2. Конференция по молекулярному спектральному анализу. (Сборник докладов, сделанных на конференции.) Вестник Ленингр. университета № 3, стр. 1—178 (1950).
3. В. Ц. Вильямс, Аппаратура и техника инфракрасной спектроскопии. УФН 37, 183 (1943).
4. Ф. Вейгерт, Оптические методы в химии. Гостехиздат, 1934.
5. М. М. Сушинский, Зав. лаб. 14, 1077 (1948).

6. М. В. Волькенштейн, Успехи химии 8, вып. 7 (1939).
 7. Г. С. Ландсберг, Комбинационное рассеяние света и его значение для химических проблем. Успехи химии 1, 464 (1932).
 8. А. Н. Теренин, Спектры поглощения растворов электролитов. УФН 18, 1 (1937).
 9. В. Р. Dailey, *Analyt. Chem.* 21, 540 (1949).
 10. К. С. Попов, Л. А. Грауэрман и Л. Г. Каранцевич, Применение ультрафиолетовой спектрофотометрии для исследования жиров. Вестник Ленингр. университета № 3, 87 (1950).
 11. E. Miller Elmer, *Quantitative Biological Spectroscopy*, т. 1. Burges Publ. Corp. 1940.
 12. R. Brode Wallace, *Chemical Spectroscopy*, John Willy a. sons, 1943.
 13. N. Coggensholl, *Analyt. Chem.* 22, 381 (1950).
 14. Thornton Vernon and Herald Annette. *Analyt. Chem.* 26, 9 (1948).
 15. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул. Гостехиздат, 1949.
 16. Robert R. Hampton, *Analyt. Chem.* 21, 923 (1949).
 17. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ. Изд-во Акад. наук СССР, 1948.
 18. П. Прингесхейм и М. Фогель, Люминесценция жидких и твёрдых тел. И. Л., 1948.
 19. В. М. Чулановский, Молекулярный анализ по спектрам массы, Зав. лаб. 5, 566 (1950).
 20. Р. Гаррисон, Лорд и Луфбуров, Практическая спектроскопия. И. Л., 1950.
 21. М. П. Бургова и А. А. Коротков, Известия АН СССР, сер. физич. 14, 452 (1950).
-