

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

И.В. Колесник, Н.А. Саполетова

Москва 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| 1. ТЕОРИЯ | 4 |
| Физико-химические основы метода ИК-спектроскопии | 4 |
| Оптическая спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). | 4 |
| Структура атомных и молекулярных спектров. Вращательные и колебательные спектры. | 7 |
| Колебания многоатомных молекул | 8 |
| Типы приборов, схемы | 11 |
| Введение | 11 |
| Принципы устройства и действия ИК-спектрометров | 11 |
| Основы техники эксперимента: спектры пропускания, нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и диффузного отражения | 17 |
| Спектры поглощения | 17 |
| Дифференциальный метод | 20 |
| Техника методов НПВО | 21 |
| 2. ТЕХНИКА ПРОБОПОДГОТОВКИ | 25 |
| Техника пробоподготовки и измерение спектров пропускания с образцов, спрессованных в тонкие таблетки (на примере KBr) | 25 |
| Приготовление таблеток | 25 |
| Съемка спектров | 26 |
| Техника пробоподготовки и измерение спектров пропускания с образцов в суспензиях (ГХБ, вазелиновое масло) | 27 |
| Суспензии | 27 |
| Шлифование пластин из KBr | 29 |
| Техника пробоподготовки и измерение спектров НПВО | 30 |
| Введение | 30 |
| Основные принципы | 30 |
| Используемые материалы | 31 |
| Приставка для НПВО спектроскопии | 31 |
| 3. РУКОВОДСТВО ПОЛЬЗОВАТЕЛЯ СПЕКТРОМЕТРА SPECTRUM ONE | 33 |
| Устройство спектрометра | 33 |
| Экскурсия по спектрометру | 33 |
| Приставки Spectrum One | 35 |
| Внутреннее устройство прибора | 36 |
| Обслуживание прибора | 37 |
| Уход за прибором Spectrum One | 37 |
| Перемещение Spectrum One | 37 |
| Замена осушителя | 38 |
| Методика измерений | 45 |
| Порядок действий | 45 |

| | |
|--|---------------|
| Приставка для снятия спектров диффузного отражения | 52 |
| Введение | 52 |
| Комплект поставки | 53 |
| Меры предосторожности | 53 |
| Установка | 53 |
| Калибровка приставки | 55 |
| Анализ образцов | 59 |
| 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ | 62 |
| Задача №1. Исследование ИК-спектров гидроксида алюминия | 62 |
| Задача №2. Исследование ИК-спектров пивалата церия | 67 |
| Задача №3. Исследование реакции восстановления хинонов до углеводов методом ИК-спектроскопии | 71 |
| Задача № 4. Исследование процесса образования водородной связи в растворах этилового спирта в четыреххлористом углероде методом ИК-спектроскопии | 73 |
| Задача № 5. Количественный анализ | 75 |
| 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 79 |
| 7. ПРИЛОЖЕНИЕ. КРАТКИЕ ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ | 80 |
| Частоты характеристических колебаний связей в органических соединениях | 80 |
| Частоты характеристических колебаний связей в неорганических соединениях | 86 |

1. Теория

Физико-химические основы метода ИК-спектроскопии

Оптическая спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Одним из важнейших понятий, используемых в спектроскопии, является понятие спектра. Спектр – это последовательность квантов энергии электромагнитных колебаний, поглощенных, выделившихся или рассеянных при переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие.

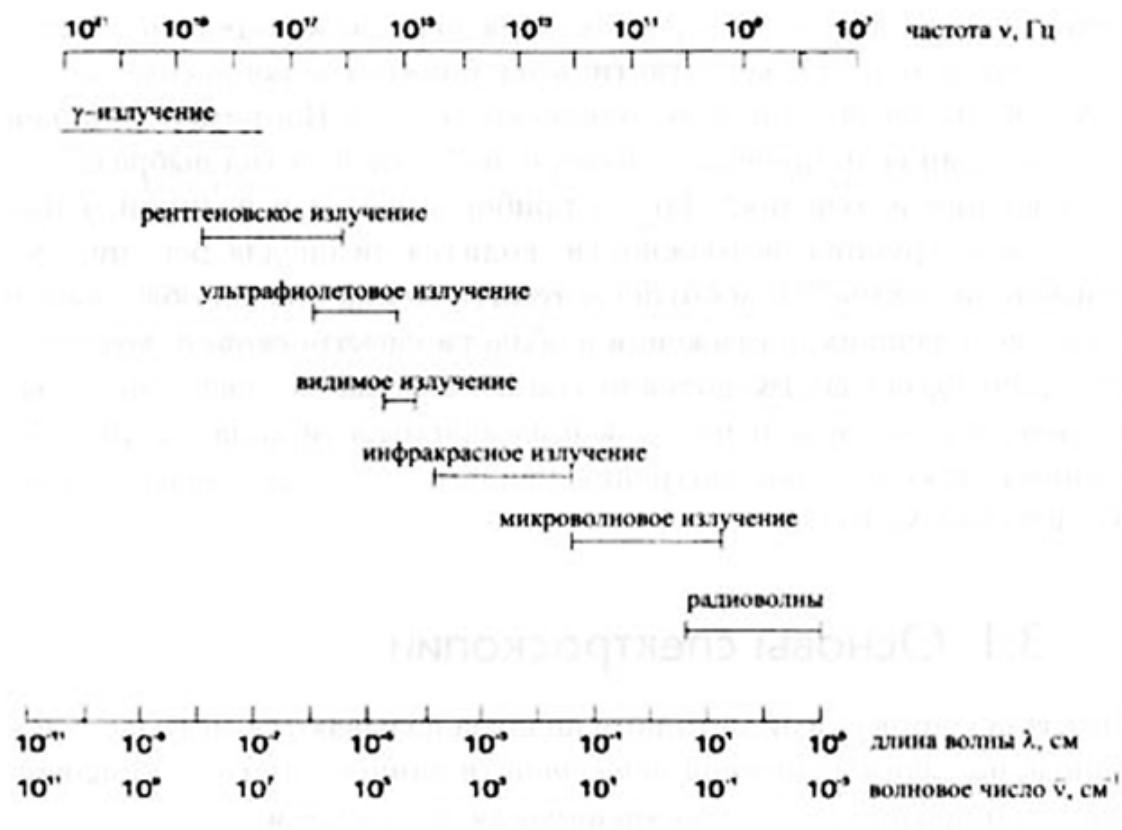


Рис. 1.1 Области электромагнитного спектра, [1], 152 с.

Диапазон электромагнитного излучения простирается от наиболее длинноволнового излучения – радиоволн с длинами волн более 0,1 см - до наиболее высокоэнергетического γ -излучения с длинами волн порядка 10^{-11} м (см. **Ошибка! Источник ссылки не найден..1**). Отдельные области электромагнитного спектра перекрываются. Следует отметить, что

область электромагнитного спектра, которая воспринимается человеческим глазом, весьма незначительна по сравнению со всем его диапазоном. Характер процессов, протекающих при взаимодействии излучения с веществом, различен в разных спектральных областях. В связи с чем, спектроскопические методы анализа классифицируют по длине волны (энергии) используемого излучения.

В то же время, оптическая спектроскопия подразделяется и по изучаемым объектам: на атомную и молекулярную [2, с.8-9]. При помощи атомной спектроскопии можно проводить качественный и количественный анализ элементного состава вещества, т.к. для каждого элемента характерен свой уникальный набор энергий и интенсивностей переходов между электронными уровнями в атоме.

Из данных молекулярной спектроскопии можно извлекать данные об электронной структуре молекул и твердых тел, а также информацию об их молекулярной структуре. Так, методы колебательной спектроскопии, включающие инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), позволяют наблюдать колебания связей в веществе. Наборы полос в ИК и КР-спектрах являются такой же специфической характеристикой вещества, как и отпечатки пальцев человека. По этим спектрам вещество может быть идентифицировано, если его колебательный спектр уже известен. Кроме того, по ИК и КР спектрам определяют симметрию и структуру неизученных молекул. Частоты основных колебаний, находимые из спектров необходимы для расчета термодинамических свойств веществ. Измерение интенсивности полос в спектрах позволяет проводить количественный анализ, изучать химические равновесия и кинетику химических реакций, контролировать ход технологических процессов.

Таблица 1.1 Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра.[1, 153 с.]

| Спектроскопические методы | Спектральная область | Изменяют свою энергию |
|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Ядерно-физические | 0,005 – 1,4 Å | Ядра |
| Рентгеновские | 0,1 – 100 Å | Внутренние электроны |
| Вакуумная УФ-спектроскопия | 10 – 180 нм | Валентные электроны |
| УФ-спектроскопия | 180 – 400 нм | Валентные электроны |
| Спектроскопия в видимой | 400 – 780 нм | Валентные электроны |

| области | | |
|------------------------------------|-----------------------------|--|
| Ближняя ИК-спектроскопия | 780 – 2500 нм | Молекулы (колебательная энергия) |
| ИК-спектроскопия | 4000 – 400 см ⁻¹ | Молекулы (колебательная, вращательная энергия) |
| Микроволновая спектроскопия | 0,75 – 3,75 мм | Молекулы (вращательная энергия) |
| Электронный парамагнитный резонанс | □ 3 см | Неспаренные электроны (в магнитном поле) |
| Ядерный магнитный резонанс | 0,6 – 10 м | Ядерные спины (в магнитном поле) |

В результате взаимодействия потока излучения с веществом интенсивность потока (I_0) уменьшается вследствие процессов поглощения (на величину I_A), отражения (I_R) и рассеяния (I_S). Связь между этими величинами и интенсивностью потока I , прошедшего через вещество, выражается следующим соотношением:

$$I_0 = I + I_A + I_R + I_S \quad (1)$$

Методы, основанные на взаимодействии вещества с излучением ИК-области спектра являются абсорбционными, т.е. основанными на явлении поглощения излучения. Эмиссионные методы в этой области спектра не используют ввиду трудностей получения и регистрации спектров испускания.

В ИК-области для характеристики энергии фотонов чаще всего используют величину, называемую волновым числом:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Ее размерность – см⁻¹, т.е. это число длин волн, укладываемых на отрезке 1 см. Волновое число прямо пропорционально энергии:

$$E = h\bar{\nu} \quad (3)$$

В ИК-спектроскопии спектр поглощения (или пропускания) представляют в координатах оптическая плотность (или интенсивность пропускания) - волновое число.

Структура атомных и молекулярных спектров. Вращательные и колебательные спектры.

Для атомов характерны дискретные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий – линейчатые спектры. Количество спектральных линий в них растет по мере увеличения числа электронов на внешних электронных оболочках.

Спектры молекул в радиочастотном диапазоне и дальней ИК-области имеют линейчатый характер, а в средней и ближней зонах ИК-, УФ- и видимой областях наблюдаются полосатые спектры [3, с.206].

Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекуле трех видов движения: электронного, колебательного и вращательного. Энергию молекулы E можно приближенно представить в виде суммы электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (4)$$

Эти виды энергии различаются весьма существенно $E_e \gg E_v \gg E_r$. Каждая из входящих в выражение (4) энергий квантуется, т.е. ей соответствует определенный набор дискретных энергетических уровней. Качественная схема энергетических уровней двухатомной молекулы приведена на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Для простоты на ней изображены лишь два электронных уровня E_e . Каждому электронному уровню отвечает свой набор колебательных уровней E_v , а каждому колебательному уровню – свой набор вращательных уровней E_r . При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии, и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Частоты спектральных линий, отвечающие этим переходам, определяются выражением $\nu_{e,v,r} = \nu_e + \nu_v + \nu_r$. Поскольку число таких линий весьма велико, то электронно-колебательно-вращательный спектр, обычно называемый электронным, принимает вид широких перекрывающихся полос. Электронные спектры испускания и поглощения наблюдают в интервале 50-2500 нм (УФ, видимая и ближняя ИК-области). По этой же причине полосатую структуру имеют и колебательные спектры ($30\text{-}40 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, средняя и дальняя зоны ИК-области).

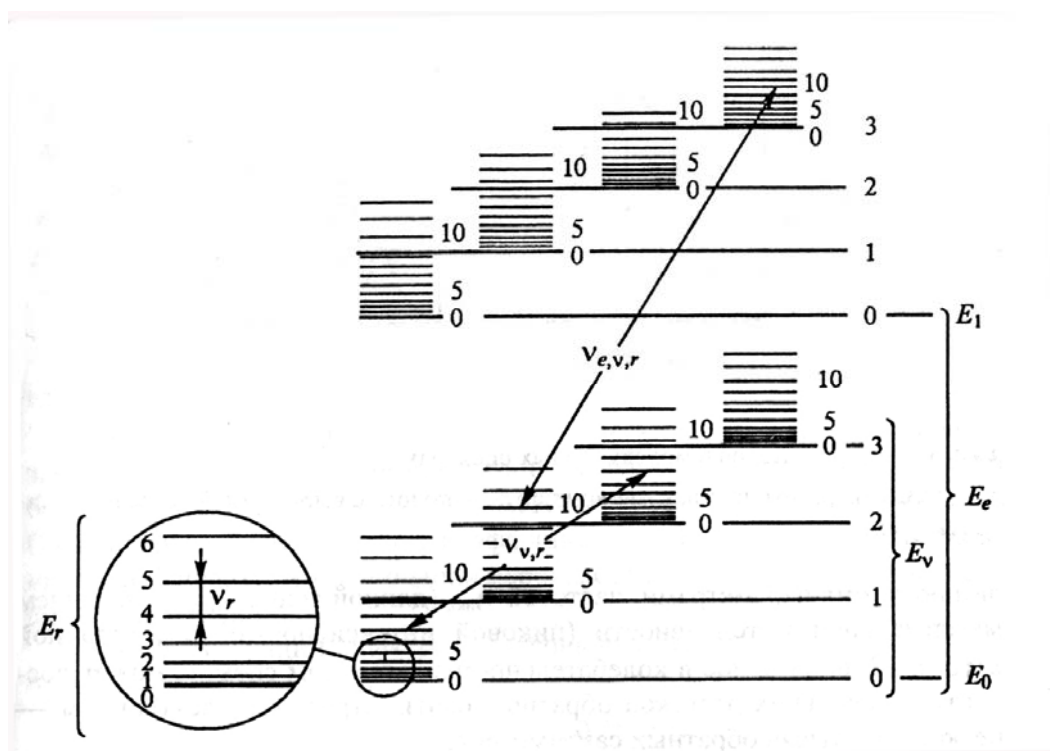


Рис. 1.2 Схема энергетических уровней двухатомной молекулы, [3, с.207]

Колебания многоатомных молекул

Всевозможные положения молекул в трехмерном пространстве сводятся к поступательному, вращательному и колебательному движению [1, с.236].

Молекула, состоящая из N атомов, имеет всего $3N$ степеней свободы движения. Эти степени свободы распределяются между видами движения по-разному в зависимости от того, является молекула линейной или нет. Для молекул обоих типов существует по 3 поступательных степени свободы, а число вращательных степеней свободы для нелинейных молекул равно 3, а для линейных – 2. Таким образом, на долю колебательных степеней свободы (рис.1.3.) приходится:

$3N-5$ степеней свободы для линейных молекул,

$3N-6$ степеней свободы для нелинейных молекул.

Основные типы колебаний молекулы называются нормальными колебаниями. На **Ошибка! Источник ссылки не найден.** показаны нормальные колебания трехатомных молекул. Более строго, нормальными колебаниями называются такие колебания, которые происходят независимо друг от друга. Это означает, что при возбуждении нормального колебания не происходит никакой передачи энергии для возбуждения других колебаний. В случае нормальных колебаний атомы колеблются в одной фазе и с одинаковой частотой. Несимметричные движения атомов приводят к более сложным колебаниям. Каждое

колебание атомов в молекуле может быть представлено как линейная комбинация нескольких нормальных колебаний.

С точки зрения формы колебаний различают:

- валентные колебания (ν), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- деформационные колебания (δ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.

При поглощении инфракрасного излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы. Все колебания, в процессе которых дипольный момент не изменяется, в ИК-спектрах не проявляются.

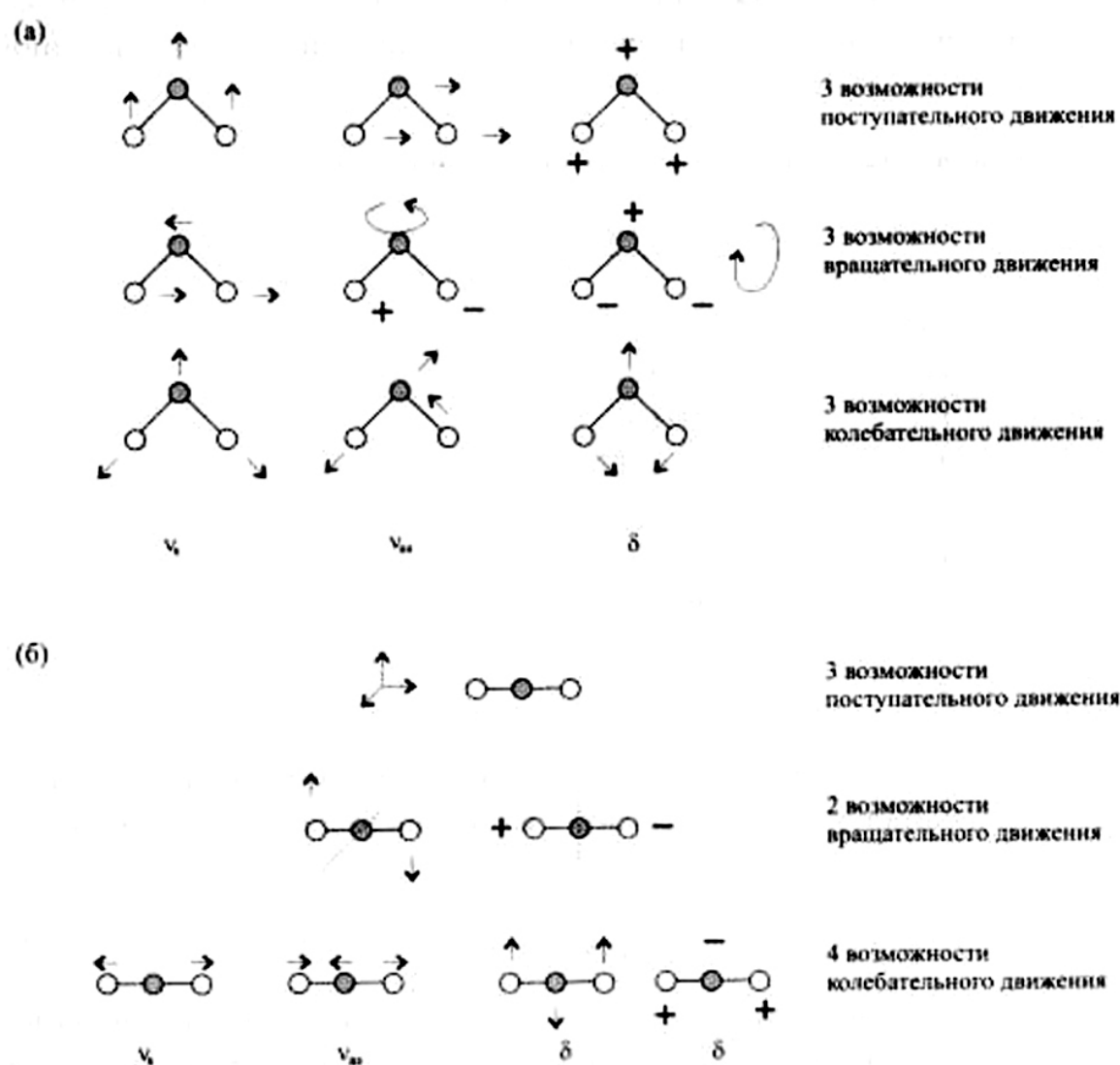


Рис. 1.3. Различные возможности движения трехатомных молекул.
а) Молекула H_2O (нелинейная). б) Молекула CO_2 (линейная), [1, с.237]

В экспериментально полученных колебательных спектрах число полос часто не совпадает с теоретическим. Как правило, в экспериментальных спектрах полос меньше ввиду того, что не все возможные колебания возбуждаются, а некоторые из них являются вырожденными. Экспериментальный спектр может быть и более богат полосами по сравнению с теоретическим из-за наличия обертонов и сложных колебаний. Частоты сложных колебаний равны линейным комбинациям частот различных валентных и деформационных колебаний.

Типы приборов, схемы

Введение

Изучение ИК спектров соединений позволяет получить значительную информацию о строении, составе, взаимодействии структурных единиц (фрагментов), составляющих вещество как в твердом состоянии (кристаллическом или аморфном), так и в растворе. ИК спектры дают также сведения о состоянии молекул, сорбированных на поверхности вещества или находящихся внутри его объема благодаря наличию каналов, пор, интервалов между слоями и межзеренных пространств.

ИК область спектра охватывает длины волн от границы видимой области, т. е. от 0,7 до 1000 мкм, что соответствует 10 см^{-1} нижнему пределу колебательных частот молекул. Вся ИК область условно делится на *ближнюю, среднюю и дальнюю*, или *длинноволновую*. Такое подразделение возникло в связи со свойствами оптических материалов (прозрачностью и линейной дисперсией) Если границей между ближней и средней областью принято считать $\sim 2\text{ мкм}$ ($\sim 5000\text{ см}^{-1}$), то граница между средней и длинноволновой областью связывалась с длинноволновым пределом рабочего диапазона призмы из кристалла КВг — 25 мкм (400 см^{-1}). В связи с созданием, с одной стороны, призм из бромида и иодида цезия, а с другой, ИК-спектрометров с дифракционными решетками и интерферометров Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) было рекомендовано называть длинноволновой областью ниже 200 см^{-1} (низкочастотный предел рабочего диапазона призмы CsI, соответствующий длине волны 50 мкм). Принципиальных различий между интервалами $10\text{--}200$ и $10\text{--}400\text{ см}^{-1}$, как и областью выше 400 см^{-1} , конечно, нет, но аппаратура и методики имеют свою специфику для каждой из областей. Спектральный интервал ниже 10 см^{-1} ($\lambda > 1000\text{ мкм}$) обычно исследуется методами микроволновой и радиоспектроскопии.

Принципы устройства и действия ИК-спектрометров

Благодаря успехам в развитии спектрального приборостроения, в настоящее время имеются приборы различных конструкций, которые охватывают весь диапазон инфракрасного излучения.

По принципу получения спектра приборы для ИК-области можно разделить на две основные группы: диспергирующие и недиспергирующие [4, с.287].

Диспергирующие спектрометры

В качестве диспергирующего устройства используются призмы из материала с соответствующей ИК-диапазону дисперсией и дифракционные решетки. Обычно для средней ИК-области ($400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$) применяют призмы из монокристаллов KBr, NaCl и LiF. В настоящее время призмы находят незначительное применение и практически вытеснены дифракционными решетками, дающими большой выигрыш в энергии излучения и высокое разрешение. Но, несмотря на высокое качество этих приборов, они все больше заменяются на фурье-спектрометры, относящиеся к группе недиспергирующих приборов.

Одно- и двух-лучевые схемы

Сканирующие диспергирующие ИК-спектрометры по схеме освещения бывают *однолучевыми* и *двухлучевыми*. При однолучевой схеме спектр поглощения исследуемого регистрируется на совпадающей с длиной волны кривой интенсивности и вместе с фоновым поглощением. Обычно используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т.е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров H_2O и CO_2 , а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

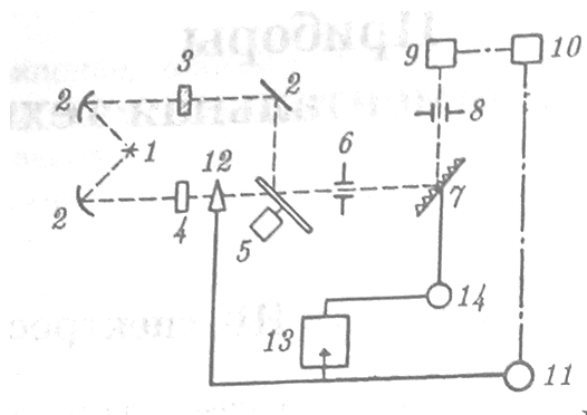


Рис. 1.4 Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК-спектрометра [4, с.288]: 1 – источник ИК-излучения; 2 – система зеркал; 3 – рабочий пучок и образец; 4 – пучок сравнения и компенсатор фона; 5 – прерыватель-модулятор; 6 – входная щель монохроматора; 7 – диспергирующий элемент (дифракционная решетка или призма с зеркалом Литтрова); 9 – приемник; 10 – усилитель; 11 – мотор отработки; 12-фотометрический клин; 13 – самописец; 14 – мотор развертки

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК-спектрометра представлена на Рис.1.4. Регистрация спектра осуществляется следующим образом: ИК-излучение от источника 1 делится на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец, а пучок сравнения — через какой-то компенсатор (кювета с растворителем, окно и т. п.). С помощью

прерывателя 5 пучки поочередно направляются на входную щель 6 монохроматора и через нее на диспергирующий элемент 7. При медленном его повороте, осуществляемом мотором развертки 14, через выходную щель 8 монохроматора на приемник 9 последовательно проходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн, в идеале монохроматические, лучи. Если излучение данной длины волны в рабочем пучке и пучке сравнения имеет разную интенсивность, например, ослаблено в рабочем пучке поглощением образца, то на приемнике возникает переменный электрический сигнал. После усиления и преобразования этот сигнал поступает на мотор отработки 11, который приводит в движение фотометрический клин 12 (диафрагму) до уравнивания потоков излучения (метод оптического нуля). Движение фотометрического клина связано с движением пера самописца 13 по ординате, а поворот диспергирующего элемента - протяжкой бумажной ленты или движением держателя пера по абсциссе. Таким образом, в зависимости от градуировки в процессе сканирования может регистрироваться спектральная кривая зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа (или длины волны).

Монохроматоры

Принципиальной частью сканирующих спектрометров является *монохроматор*. В качестве *диспергирующего устройства* в нем могут служить призмы из прозрачных в ИК-области материалов с подходящей дисперсией или *дифракционные решетки* — *эшелетты*. Поскольку дисперсия материалов является наибольшей у длинноволнового предела их прозрачности и быстро падает с уменьшением длины волны, в средней ИК-области используют обычно сменные призмы, изготовленные из монокристаллов LiF, NaCl, KBr, а для области 200 - 400 см^{-1} - из CsI.

Недиспергирующие приборы

В основе действия Фурье-спектрометров лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Для изготовления этих приборов используют интерферометры нескольких типов. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона. В этом приборе поток инфракрасного излучения от источника преобразуется в параллельный пучок и затем разделяется на два луча с помощью светоделителя. Один луч попадает на подвижное зеркало, второй - на неподвижное. Отраженные от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Эти лучи интерферируют благодаря приобретенной разности хода, а, следовательно, и разности фаз, создаваемой подвижным зеркалом. В результате интерференции получается сложная интерференционная

картина, являющаяся наложением интерферограмм, которые отвечают определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения. Усиленный сигнал поступает на вход компьютера, который осуществляет Фурье-преобразование интерферограммы и получение спектра поглощения исследуемого образца.

Фурье-преобразование является сложной вычислительной процедурой, однако интенсивное развитие вычислительной техники привело к созданию небольших по размерам быстродействующих компьютеров, встроенных в спектрометр, которые позволяют за короткое время получить спектр и провести его обработку

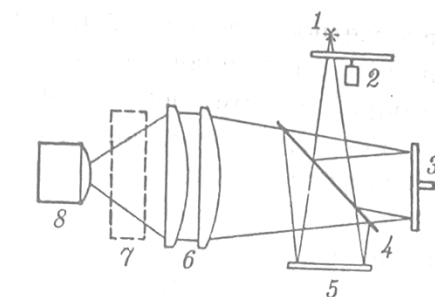


Рис. 1.5. Принципиальная оптическая схема интерферометра Майкельсона (без коллимации пучков), [4, с.291]

В Фурье-спектроскопии используются в основном три типа *интерферометров*: *Фабри-Перо*, *Майкельсона* и *ламеллярный* интерферометр.

На рис. 1.5. в качестве примера представлена принципиальная оптическая схема Фурье-спектрометра, построенного по принципу Майкельсона. Поток ИК-излучения от источника 1, модулированный прерывателем 2, делится светоделителем 4 на два пучка. Один из них направляется на зеркало 3, которое связано микрометрической передачей с двигателем и может поступательно перемещаться с определенной длиной пробега и возвращаться в исходное положение. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует, имея заданную зеркалом 3 разность хода, с пучком, отраженным от закрепленного зеркала 5. Далее излучение фокусируется линзами 6 на приемнике 8, проходя через исследуемый образец, помещенный в кюветное отделение 7. При движении зеркала 3 и интерференции пучков с изменяющейся разностью хода происходит сканирование в определенном спектральном диапазоне.

Регистрируемая *интерферограмма* представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. Фурье-преобразование полученной интерферограммы, проводимое по заданной программе мини-ЭВМ, входящей в комплект современных Фурье-спектрометров, дает результирующий спектр поглощения исследуемого образца. Спектральный интервал, который доступен для изучения, определяется используемым светоделителем. Чтобы охватить всю ИК-область, необходимо несколько сменных светоделителей, которые выполнены в виде металлических сеток, пленок или диэлектрических покрытий на подложках.

Фурье-спектроскопия имеет ряд существенных достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его участок, определяемый в монохроматоре обычного прибора диспергирующей системой и щелями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне, а в обычном спектрометре в разные моменты времени получается информация только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором.

Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность Фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков и, чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, а соответственно, и время регистрации.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т. е. значительно упрощается проблема устранения паразитного, или рассеянного света.

Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства Фурье-спектроскопии, как: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение (до 10^{-2} см^{-1}) и высокая точность определения волновых чисел; быстродействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см^{-1} составляет $< 1 \text{ с}$).

Источники ИК-излучения

В качестве *источников непрерывного ИК-излучения* используются обычно силитовый стержень— «глобар» (штифт из карбида кремния) или *штифт Нернста* (из оксидов редкоземельных элементов) [5, с.10-11]. Кривая интенсивности излучения этих источников, нагреваемых током до высоких температур, имеет вид кривой излучения абсолютно черного тела. Так, например, у глобара при температуре $\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ максимум интенсивности излучения приходится на область $\sim 5000\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2\text{ мкм}$), а в области $\sim 600\text{ см}^{-1}$ ($16,7\text{ мкм}$) интенсивность падает примерно в 600 раз.

Хорошие источники излучения в длинноволновой ИК-области вообще отсутствуют. Основная доля теплового излучения нагретых твердых тел или излучения газового разряда приходится на видимую и ближнюю ИК-область спектра, а в длинноволновой части мощность излучения этих источников составляет ничтожную долю общей мощности. Например, дуговая лампа при полной мощности излучения 1 кВт дает здесь мощность всего 10^{-1} Вт. До низкочастотного предела 200 см^{-1} используются обычно указанные выше тепловые источники ИК-излучения, но они являются очень слабыми даже в интервале $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$, где кривая интенсивности $I(\lambda)$ имеет далекий от максимума склон. Ниже 200 см^{-1} в качестве источника служит обычно ртутная лампа высокого давления. В верхней части ее рабочего диапазона используется в основном тепловое излучение нагретых стенок, а ниже — поток излучения ртутной дуги и плазменная эмиссия.

Приемники ИК-излучения

В качестве приемников излучения в спектрометрах для средней ИК-области используются чувствительные термопары («термостолбики») или болометры, построенные по принципу термометров сопротивления.

К тепловым приемникам относится также пневматический или оптико-акустический приемник (ячейка Голея), в котором под действием излучения происходит тепловое расширение газа. Газ помещается в зачерненной камере с гибкой стенкой, имеющей зеркальное внешнее покрытие. Движение отраженного зеркалом светового луча регистрируется фотоэлементом. Этот приемник изготавливается обычно для длинноволновой ИК-области, где используется также другая группа приемников: квантовые или фотонные.

Основы техники эксперимента: спектры пропускания, нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и диффузного отражения

Спектры поглощения

Общие принципы

Если подвергнуть какое-либо вещество воздействию непрерывной световой энергии инфракрасного диапазона и разложить прошедший световой поток в монохроматоре по длинам волн (воспользоваться Фурье-спектрометром), затем графически отобразить зависимость интенсивности прошедшего света от длины волны, получится ИК-спектр. На фоне непрерывного спектра с интенсивностью I_0 проявляются полосы поглощения с характерными для определенного вещества волновыми числами [6, с.5]. Исследования показали, что ИК-спектры индивидуальны как для каждого химического соединения, так и для некоторых атомных группировок. В зависимости от состава, строения и природы связей вещества его спектр отличается от спектров других веществ по числу полос, их положению на шкале волновых чисел и интенсивности. Следовательно, ИК-спектры можно использовать с целью идентификации и качественного анализа химических соединений на наличие отдельных атомных группировок. Это первая и простейшая задача колебательной спектроскопии.

Вторая задача связана с применением колебательной спектроскопии для целей количественного анализа. Для ее решения следует лишь знать эмпирические зависимости интенсивности полос в спектре от концентрации вещества в образце.

Исследование колебательных спектров для идентификации веществ и количественного анализа представляет далеко не все возможности этого метода, который сейчас широко используется для решения задач структурной неорганической химии. А именно: а) для изучения природы химических связей, б) для исследования симметрии молекул и ионов, в) для выявления межмолекулярного взаимодействия [6, с.7].

При получении ИК-спектров поглощения вещества могут находиться во всех трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Методика приготовления образцов и конструкция кювет зависит от агрегатного состояния вещества. Окошки кювет обычно изготавливаются из монокристаллов солей главным образом галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (чаще всего из бромида калия). Гигроскопичность последних и неустойчивость к температурным воздействиям вызывают часто значительные трудности при получении ИК-спектров [6, с. 51].

Газы

При записи спектра газообразных веществ используются кюветы с расстоянием между окошками 100 мм и больше. Для высокотемпературной съемки спектров газов кюветы длиной около 1 м имеют металлические стаканы, центральная часть которых нагревается с помощью спирали, через которую пропускается электрический ток. Чтобы воспрепятствовать диффузии и конденсации паров вещества на охлаждаемых окошках, в кювету вводится какой-либо инертный газ [6, с. 52].

Так как количество вещества на пути светового пучка определяется температурой и давлением газа, то для получения большей точности количественного анализа следует тщательно контролировать эти параметры [5, с. 209].

Жидкости и растворы

Для съемки спектров жидкостей и растворов используются два типа кювет: разборные и постоянной толщины. Разборные кюветы состоят из двух окошек, вкладыша и стеклянного стакана. Их толщина может варьироваться изменением высоты стеклянного стакана. Герметичность обеспечивается надежным оптическим контактом торцевых поверхностей стеклянного стакана с поверхностью окошек. Кюветы постоянной толщины состоят из двух склеенных окошек, между которыми находится прокладка определенной толщины из тефлона или свинца. Расстояние между окошками жидкостных кювет составляет обычно от 0,01 до 1 мм.

При съемке ИК-спектров растворов растворители обычно подбираются исходя из того, чтобы их пропускание в исследуемой области спектра составляло не менее 25%. Весьма широкие области пропускания характерны для таких растворителей, как CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 , CH_3CN , C_6H_6 и некоторых других. Вода в ряде областей ИК-спектра не прозрачна. Области пропускания ее можно существенно расширить, если наряду с растворами в простой воде снимать спектры растворов в тяжелой воде (D_2O). Так как растворители имеют собственный спектр поглощения, то может стать проблемой подбор растворителя, в котором растворилось бы достаточное количество образца и спектр которого в то же время не налагался бы на подлежащие измерению полосы поглощения образца. Используется широкий набор различных растворителей. Большинство организаций, услугами которых пользуются лаборатории, предоставляет каталоги наиболее распространенных растворителей с указанием областей спектра, где они пригодны для использования.

При съемке спектров водных растворов для изготовления окошек кювет следует применять специальные негигроскопичные материалы: CaF_2 , KRS, AgCl , Si, Ge. [6, с. 52]

Твердые вещества

Твердые вещества можно снимать в виде тонких срезов монокристаллов (толщиной несколько сотых мм) или пленок, но гораздо чаще приходится иметь дело с поликристаллическими порошками. Для уменьшения светорассеяния частицами таких порошков готовят их суспензии в какой-нибудь достаточно вязкой и прозрачной для ИК-лучей жидкости. Для этой цели обычно используют вазелиновое масло. Для приготовления суспензии в вазелиновом масле несколько десятков миллиграммов вещества тщательно растирают в агатовой или яшмовой ступке с двумя-тремя каплями масла. Суспензию наносят тонким слоем на пластинку из бромида калия и покрывают второй пластинкой. Если операцию приготовления образца проводить в сухой камере, то таким образом можно исследовать даже весьма гигроскопичные вещества.

Для съемки ИК-спектров поликристаллических порошков их можно прессовать также вместе с избытком бромида калия в таблетки толщиной несколько миллиметров. Для получения таблеток используются специальные вакуумные пресс-формы и давление несколько тонн на 1 см^2 . Таблетки с бромидом калия можно использовать для приближенных количественных измерений составов смесей по интенсивностям полос. Следует только учитывать, что при приготовлении таблеток лабильные комплексы могут разлагаться за счет выделяющегося при прессовании тепла. Кроме того, возможен ионный обмен некоторых соединений с бромидом калия, а сильные окислители окисляют бромид-ион до брома. Обычно спектр твердого органического образца заметно зависит от кристаллической модификации, поэтому при работе с твердыми образцами следует заботиться о том, чтобы полиморфная форма образца была всегда одной и той же [6, с. 53].

Количественный анализ

Внутренние стандарты

Приготовленные таким образом образцы трудно измерять количественно, так как невозможно ни задать точную концентрацию в пасте, ни количественно нанести ее на определенную площадь окошек кюветы. Чтобы избежать этого затруднения, можно использовать метод внутреннего эталона. Подбирают такой внутренний эталон, который имеет полосы ИК-поглощения в той области, где у образца нет собственных полос поглощения. Определенную смесь внутреннего стандарта и образца смешивают и диспергируют в виде пасты, как указано выше.

Отношение оптических плотностей полос поглощения образца и внутреннего эталона является мерой концентрации образца. Часто в качестве внутренних эталонов

используют неорганические вещества, так как обычно они имеют простые спектры с узкими полосами, легко размельчаются и образуют суспензии. Для этой цели применяются PbCNS , CaCO_3 , додеканитрил, антрацен и стеараты металлов [5, с. 211].

Дифференциальный метод

После того как образец подготовлен для записи спектра, следует выбрать технику измерения. Обычно достаточно измерить высоту пика над базовой линией и связать ее с концентрацией образца.

В тех случаях, когда требуется высокая точность или большая чувствительность, полезно использовать дифференциальный метод. При этом в пучок сравнения двухлучевого прибора помещают тщательно приготовленную холостую таблетку или кювету, спектр которой вычитается из спектра образца. В кювету или таблетку сравнения обычно вводят исключаемые компоненты, присутствующие в образце, в таких концентрациях, чтобы их спектры полностью скомпенсировались. Регистрируемый в этих условиях спектр является спектром лишь интересующих нас компонентов без наложения спектров исключаемых компонентов, присутствующих в смеси. Для повышения точности анализа в кювету сравнения можно добавить известное количество определяемого компонента, а интенсивность дифференциального спектра увеличить, увеличивая толщину слоя или повышая усиление прибора.

Если требуется определить очень малые количества вещества, то можно использовать так называемый двойной дифференциальный метод, который состоит в том, что спектр образца регистрируется относительно некоторого контрольного вещества, затем образец и кювету сравнения меняют местами и записывают спектр на том же бланке. Измеряя вместе положительные и отрицательные пики (при этом высота их удваивается), получают увеличение чувствительности. При использовании этого метода можно в благоприятных случаях определять десятитысячные доли процента вещества [5, с. 213].

Значение операций предварительного разделения

Чем сложнее состав неизвестного образца, тем меньше возможность успешного проведения идентификации его компонентов путем прямого ИК-исследования, поэтому очень важно использовать перед съемкой ИК-спектров различные способы разделения. Если приходится часто анализировать образцы определенного типа, например пластмассы, душистые вещества или пищевые продукты, то можно разработать простую схему разделения и анализа, по которой можно будет почти полностью идентифицировать

составляющие весьма сложных смесей. В этих схемах для разделения смесей можно использовать экстракцию растворителем, адсорбционную хроматографию, ионный обмен, препаративную газо-жидкостную хроматографию с последующей записью ИК-спектров полученных фракций. Подобные аналитические схемы можно использовать для идентификации малых примесей и загрязняющих веществ, для характеристики параллельно образующихся продуктов и др [5, с. 207].

Техника методов НПВО

Сущность метода НПВО

Метод НПВО представляет собой разновидность спектроскопии, но его следует отличать от других форм спектроскопии отражения. Спектроскопия, использующая обычное отражение, отличается тем, что излучение падает на поверхность образца и отражается в монохроматор, проходя через ряд оптических элементов. Устройства для этих исследований позволяют работать с постоянными или переменными углами падения. Обычный спектр зеркального отражения не похож на спектр пропускания. Другая распространенная методика спектроскопии отражения имеет дело с тонкими пленками, нанесенными на сильно отражающую поверхность, например из алюминия, и все это устройство помещается в обычную установку для измерения зеркального отражения. Получаемый таким образом спектр похож на обычный спектр поглощения. Этот вид отражательной спектроскопии иногда называют двукратным пропусканием, поскольку излучение проходит через образец, отражается от зеркальной поверхности, проходит образец еще раз и попадает затем в монохроматор. Техника двукратного пропускания довольно широко распространена, но применение ее ограничено теми веществами, которые могут быть приготовлены в виде очень тонких слоев. Она непригодна, если исследуемые образцы имеют очень большую толщину или очень сильно поглощают. Интересующий нас вид отражательной спектроскопии осуществляется в том случае, когда свет падает на образец из оптически более плотной среды (среда с большим показателем преломления) под углом больше критического, т. е. при условиях, когда должно было бы иметь место обычное полное внутреннее отражение. Однако часть падающего излучения проникает в образец и там поглощается в характеристических для образца участках длин волн. В результате этого отражение оказывается не полным, а «нарушенным полным внутренним отражением». Критический угол представляет собой угол падения, при котором угол преломления составляет 90° . Величина критического угла падения может быть найдена из равенства

[4, с.297]:

$$n_p \sin \theta = n \sin \varphi \quad (5)$$

где n_p и n - показатели преломления кристалла и образца соответственно; θ - угол падения; φ - угол отражения. При критическом угле падения угол φ равен 90° , откуда $\sin \varphi = 1$. Отсюда легко получить величину критического угла из выражения

$$\sin \theta = n/n_p, \quad (6)$$

Найдено, что для техники НПВО наиболее удобны четыре высокопреломляющих кристалла; бромидиодид таллия (KRS-5), хлористое серебро (AgCl), иртран-2 и германий. Они перечислены по степени их применимости.

Для получения спектра НПВО необходимо, чтобы ИК-излучение прошло в кристалл с большим показателем преломления, отразилось (один или несколько раз) от границы раздела с образцом, имеющим более низкий показатель преломления при угле больше критического и вышло из кристалла в монохроматор. Получаемый спектр НПВО очень похож на обычный спектр поглощения в ИК-диапазоне. По мере увеличения длины волны наблюдаемые полосы поглощения в спектре НПВО становятся более интенсивными, чем соответствующие полосы поглощения в обычном спектре. В этом состоит наиболее заметное различие между спектрами НПВО и спектрами ИК-поглощения, обусловленное зависимостью НПВО от длины волны. Другое различие, менее заметное, заключается в небольшом сдвиге максимумов полос поглощения. Ни одно из этих различий не создает серьезных трудностей при сравнении спектров НПВО со спектрами ИК-поглощения.

Когда угол падения приближается к критическому, наблюдаемый спектр НПВО становится весьма посредственным или бедным линиями из-за мешающих эффектов рефракции. Но и при увеличении отклонения от критического угла интенсивность полос поглощения также убывает. Если показатель преломления кристалла приближается к показателю преломления образца, то спектр НПВО становится очень интенсивным, т. е. оптическая плотность полос возрастает. Для получения оптимальных спектров НПВО необходим компромисс между этими факторами. Подбор подходящего кристалла оказывается более важной задачей, чем выбор диапазона углов падения для получения хорошего спектра НПВО. При выборе оптимального угла падения спектроскописты стараются работать при углах, значительно больших критического. Но не при слишком, чтобы спектр был малоинтенсивным и не при столь малых, чтобы спектр НПВО искажался эффектами рефракции.

Аппаратура для получения спектров НПВО

Многочисленные работы по экспериментальной технике НПВО в значительной мере были направлены на подбор и использование кристаллов различной конфигурации. При этом подбирались условия, и которых можно получить однократное отражение, когда кристаллы представляли собой призму или полуцилиндр, и многократные отражения (до 20 и более раз), когда кристаллам придавалась специальная удлиненная форма

Наибольшее количество спектров НПВО было получено на приставках, помещаемых в обычные ИК-спектрометры или спектрофотометры. Приставка состоит из двух систем зеркал: одна из них направляет излучение источника в кристалл под постоянным или переменным углом падения; вторая система зеркал направляет излучение в монохроматор ИК-спектрометра. Кристалл НПВО и держатель образца выполнены таким образом, чтобы обеспечить хороший контакт между кристаллом и поверхностью образца, для чего предусматривается создание некоторого сдавливания. Аналогичные зеркальные системы применяются и в приставках с фиксированным углом, которые в последнее время начинают приобретать широкое распространение. Такая съемная приставка размещается в кюветном отделении спектрометра. Сейчас существуют и серийные специализированные спектрофотометры для получения спектров НПВО.

Подбор образцов

Для получения удовлетворительного спектра НПВО необходимо подобрать материал кристалла таким, чтобы было обеспечено оптимальное соотношение показателей преломления кристалла и образца, подобрать угол падения и обеспечить хороший контакт на границе раздела между кристаллом и образцом. Последние наиболее важно, так как без хорошего контакта нельзя получить удовлетворительный спектр НПВО.

Наилучшие спектры НПВО получаются от образцов, имеющих достаточно ровную плоскую поверхность. Гладкая поверхность таких образцов, как пленки, позволяет обеспечить хороший контакт между рабочей поверхностью кристалла и образцом без порчи поверхности кристалла (что важно для его длительного срока службы).

Если образец имеет неровную поверхность, то нет смысла пытаться обеспечить его хороший контакт с кристаллом, применяя, например, большие усилия. ИК-излучение при этом будет только рассеиваться, спектр НПВО не получится, а кристалл либо разрушится, либо, в лучшем случае, потребует переполитровки. Недостаточно также, чтобы контакт между кристаллом и образцом осуществлялся в некоторых точках, а не по всей поверхности. Как и в предыдущем случае спектра получить не удастся. В тех случаях, когда поверхность

образца нельзя нужным образом подготовить без нанесения ему ущерба, вероятно, вообще следует отказаться от метода НПВО.

Для получения спектра пленки, наносимой на кристалл необходимо обеспечить достаточную ее толщину, при которой уже было бы заметно ИК-поглощение. Это означает, что толщина слоя должна быть равна, по меньшей мере, 0,001 мм.

В некоторых случаях можно получить спектры НПВО и от порошкообразных образцов, но для этого необходимо, чтобы они сцеплялись с поверхностью кристалла. Таких образцов довольно мало. Удовлетворительный спектр НПВО можно получить для тонко размельченного порошка. Если прессованием порошка образцу можно придать необходимую форму, то это тоже повышает шансы на получение спектра хорошего качества.

Работа с растворами и жидкостями

ИК-излучение из кристалла может проникать в жидкий раствор на глубину 0,005—0,05 мм. Если анализируемый компонент раствора обладает достаточным поглощением в такой толщине слоя, то можно получить спектр НПВО удовлетворительного качества. Для водных растворов регистрируемый спектр НПВО будет в той мере только спектром воды, насколько глубоко излучение проникает в жидкую среду: при проникновении на 0,05 мм спектр практически будет отсутствовать из-за полного поглощения водой.

При подготовке к измерениям спектра НПВО следует убедиться в том, не будет ли происходить химической реакции между исследуемым образцом и кристаллом. При этом может разрушиться кристалл, а спектра получить не удастся [5, с. 300].

2. Техника пробоподготовки

Техника пробоподготовки и измерение спектров пропускания с образцов, спрессованных в тонкие таблетки (на примере KBr)

Приготовление таблеток

1. Перетирание порошка

Размер кристаллитов в образце сильно влияет на качество получаемых спектров из-за процессов рассеяния излучения. Чтобы избежать эффекта рассеяния, частицы в порошке образца, который будет использоваться для прессования таблетки, должны иметь размер около 1 мкм. Для достижения таких размеров образец должен быть тщательно перемолот в агатовой или яшмовой ступке. Опытные операторы оценивают размер частиц в порошках по тактильным ощущениям.

2. Подготовка прессформы

После того, как порошок тщательно перемолот, его, предварительно взвесив и тщательно смешав с KBr, помещают в прессформу. Необходимо отметить, что немаловажную роль играет состояние прессформы – она должна быть абсолютно чистой и хорошо отполированной. Пред использованием прессформу протирают этиловым спиртом. Использование ваты и других ворсистых материалов при этом нежелательно, рекомендуется использовать специальные безворсовые салфетки.

3. Прессование

Порошок, помещенный в прессформу, непосредственно перед прессованием разравнивают с помощью шпателя для обеспечения равномерности распределения вещества в объеме прессформы во время прессования. Прессформу с порошком и вставленным пуансоном помещают в пресс. Процесс прессования проводится при усилии 6 атмосфер в течение двух минут. Давление с прессформы следует снимать постепенно, так как при быстром снятии давления в образце возможно образование напряжений, которые могут приводить к нежелательному растрескиванию таблеток.

После окончания прессования таблетку извлекают из прессформы и помещают в предварительно подготовленный контейнер для хранения образцов. В качестве удобного контейнера для хранения таблеток могут служить конвертики, свернутые из бумаги – они удобны в использовании и хранении.

4. Обслуживание прессформы

Для приготовления таблеток высокого качества прессформы необходимо регулярно после завершения работы тщательно протирать для удаления остатков вещества с пуансона и стенок прессформы. Для этого рекомендуется использовать этиловый спирт. Появление царапин на рабочих поверхностях прессформы крайне нежелательно, поэтому обращаться с прессформами нужно всегда бережно и аккуратно.

Съемка спектров

1. Подготовка прибора к работе

Спектрометр необходимо включить заранее (за 30-40 мин) до начала съемки образцов, чтобы прогреть источник излучения.

2. Съемка фона

Пред тем, как приступить к съемке образцов, снимают спектр воздуха в камере спектрометра. Этот спектр впоследствии автоматически будет учитываться при получении спектров образцов.

3. Съемка образца

Готовую таблетку закрепляют в держателе для образцов и помещают в спектрометр. Для получения спектра таблетка должна быть достаточно прозрачна, что контролируется по величине энергии, зарегистрированной приемником излучения спектрометра перед началом съемки спектра. Полученные спектры сохраняются в виде таблицы данных для последующей их интерпретации.

Техника пробоподготовки и измерение спектров пропускания с образцов в суспензиях (ГХБ, вазелиновое масло)

Суспензии

Одним из основных способов подготовки твердых образцов для исследований является оправдавшая себя длительной практикой методика приготовления суспензии (взвесей, паст) в вазелиновом масле или гексахлор-бутадиене (ГХБ). Вазелиновое масло представляет собой смесь нормальных насыщенных углеводородов среднего состава C_{25} . Оно практически не содержит ароматических и ненасыщенных углеводородов, а также других примесей, обладает достаточной вязкостью и подходящим показателем преломления, которые позволяют без особого труда получать удовлетворительные спектры твердых веществ.

Суспензию приготавливают путем измельчения и растирания твердого вещества в вазелиновом масле или ГХБ, пока не достигается достаточная дисперсность. Сжимая руками окошки из КВг, между которыми находится слой пасты, добиваются нужной толщины. Затем окошки, закрепленные в металлическом держателе кювет, устанавливают на спектрофотометре и записывают спектр образца в желаемой области длин волн.

Простой с виду, процесс приготовления суспензии удовлетворительного качества требует на самом деле больших навыков и умения. Суспензию обычно готовят следующим образом. На стеклянную пластинку кладут 5 -10 мг твердого вещества, затем при помощи капельницы наносят каплю масла на середину головки стеклянного пестика и начинают энергично размельчать им вещество. Здесь под «размельчением» подразумевается разрушение агрегатов мелких частиц, из которых состоят кристаллические, гранулированные и порошкообразные вещества. Прodelав пестиком около пятнадцати круговых движений по стеклянной пластине, при помощи шпателя из нержавеющей стали собирают всю размельченную суспензию со стекла и пестика на середину пластины и растирают снова. Обычно приготовление суспензии считают законченным после трех таких операций, иногда можно ограничиться двумя, хотя могут оказаться необходимыми и четыре или больше операций. Суспензия может оказаться слишком густой или слишком жидкой, тогда нужно добавить либо масла, либо соответственно твердое вещество. Однако экспериментатор, поработав с различными веществами, вскоре

научится чувствовать, в каких соотношениях следует брать масло и твердое вещество для любых образцов.

Правильно приготовленная суспензия обычно полупрозрачна в видимом свете. При рассматривании суспензии, сжатой между солевыми окошками до желаемой толщины, не должно быть заметно трещин, зернистости или других неоднородностей пленки. Если неоднородности видны на глаз, то суспензия будет рассеивать коротковолновое излучение. При этом максимумы поглощения и пропускания окажутся искаженными, и ценность такого спектра будет невелика, в худшем случае он будет просто неверным.

Толщина пленки суспензии, необходимая для получения удовлетворительного спектра, зависит от поглощательной способности образца. Если самая тонкая пленка, которую можно получить, дает слишком сильный спектр, то суспензию следует разбавить маслом и повторно перемешать. Наоборот, если очень толстый слой дает слишком слабый спектр, то следует добавить больше образца и все повторно перемешать.

Обычно суспензии, приготовленные должным образом, дают отличные спектры для качественных целей. Таким образом, наиболее простым и в общем случае удовлетворительным способом приготовления образца с целью получения спектра твердого вещества для качественного анализа является методика суспензий (конечно, если он вообще применим). Однако этот метод имеет и некоторые недостатки.

Один из недостатков спектра суспензии в вазелинового масла состоит в том, что в областях собственного поглощения масла трудно или почти невозможно получить данные о поглощении самого образца. Само вазелиновое масло характеризуется поглощением, типичным для насыщенных углеводородов с длинной цепью: очень сильная полоса от 3000 до 2800 см^{-1} (область $3,5\text{ мкм}$), сильная полоса около 1460 см^{-1} ($6,85\text{ мкм}$), полоса средней интенсивности около 1375 см^{-1} ($7,27\text{ мкм}$) и слабая полоса примерно при 722 см^{-1} ($13,85\text{ мкм}$). Эти полосы обусловлены валентными и деформационными колебаниями связей в метильных, метиленовых и метиновых группах молекул.

Однако эту трудность легко преодолеть; следует лишь приготовить и записать спектр второй суспензии, используя среду, не содержащую атомов водорода. Можно брать гексахлорбутадиен, который не поглощает в тех областях, где вазелиновое масло имеет полосы. Имея суспензии вещества в гексахлорбутадиене и в вазелиновом масле, можно получить полный спектр этого вещества свободный от полос поглощения дисперсионной среды.

Шлифование пластин из KBr

В качестве материала для окошек кювет наиболее употребительны кристаллы KBr, однако их гигроскопичность приводит к ряду затруднений. В процессе использования они могут мутнеть. Достаточно небольшого содержания воды в исследуемом веществе и органическом растворителе или высокой влажности воздуха, чтобы рано или поздно даже при тщательном уходе окошки помутнели. Для удаления помутнения пластинки из KBr приходится периодически полировать. Полировка пластин из KBr представляет такое простое дело, что каждый серьезный спектроскопист должен овладеть этой методикой. Это дает достаточную экономию, а также является легким физическим упражнением, полезным для специалиста в общем малоподвижной профессии.

Шлифовка и полировка пластин может производиться с использованием различных абразивных материалов в зависимости от глубины повреждений. При наличии глубоких повреждений пластинки перед полировкой шлифуют на мелкой наждачной бумаге до удаления крупных царапин. При отсутствии глубоких царапин ограничиваются полировкой пластин на пасте (Cr_2O_3) с последующей полировкой на ткани (фланель). При этом поверхность ткани с пастой и чистой ткани рекомендуется смачивать этиловым спиртом. Для шлифования и полировки пластин необходимо надеть резиновые перчатки или напальчники, т.к. пластинка в местах соприкосновения с кожей мутнеет. Полировка производится круговыми движениями. Вышеописанная процедура полировки требует, по-видимому, некоторой практики, сноровки и внимания к деталям, иначе ровная гладкая пластина может не получиться.

Техника пробоподготовки и измерение спектров НПВО

Введение

Техника нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) позволяет исключить необходимость использования кювет и пластинок КВг при спектроскопии жидких и твердых образцов. НПВО хорошо работает на образцах, недостаточно прозрачных для снятия спектров пропускания (толстые образцы или сильно поглощающие материалы). По спектру НПВО можно судить о состоянии поверхности образца, а также проводить как качественный, так и количественный анализы.

Основные принципы

В спектроскопии НПВО используется явление полного внутреннего отражения. ИК-излучение проходит сквозь кристалл, где подвергается полному внутреннему отражению. При этом излучение выходит на некоторое расстояние за пределы поверхности кристалла. Интенсивность волны, вышедшей таким образом из кристалла, резко падает от поверхности кристалла. В связи с этим, необходимо обеспечить плотный контакт между образцом и кристаллом в спектроскопии НПВО. Для этого большинство приставок НПВО имеют приспособление для придавливания образца к поверхности кристалла. Излучение, вышедшее за пределы кристалла при полном внутреннем отражении, попадает в материал образца, прижатого к кристаллу. Там часть излучения поглощается образцом, что позволяет записать спектр поглощения образца. Глубина проникновения излучения вглубь образца зависит от длины волны, коэффициента преломления кристалла и угла падения луча на поверхность (Рис.2.).

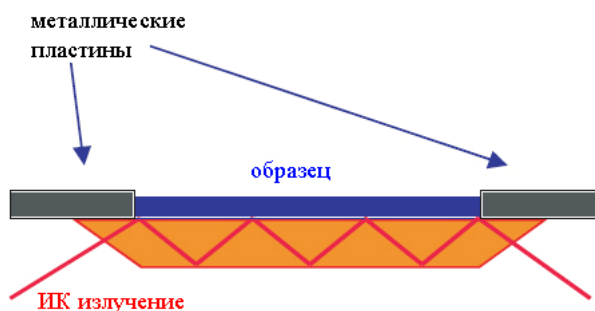


Рис.2.1. Ячейка для НПВО

Используемые материалы

Кристалл, используемый в НПВО спектроскопии, должен иметь большой коэффициент преломления. В общем случае, коэффициент преломления кристалла должен быть больше, чем коэффициент преломления исследуемого образца. В нашем случае в качестве кристалла для НПВО использовался селенид цинка с алмазным окном. Это обусловлено тем, что алмаз идеально подходит для спектроскопии НПВО по своим химическим и физическим свойствам. Он не подвержен действию сильных кислот, щелочей, окислителей и др. химических веществ, что позволяет работать с любыми веществами. Абразивная стойкость алмаза делает возможным съемку, твердых порошков без повреждения алмазного окна. Единственным недостатком алмаза является его цена, поэтому алмаз используется в небольшом количестве в окне приставки НПВО. Остальная часть кристалла для НПВО представлена кристаллом селенида цинка, который сходен с алмазом по значению коэффициента преломления и при этом намного дешевле, что делает его экономически выгодной заменой алмазу.

Приставка для НПВО спектроскопии

Существует множество типов приставок для снятия спектров НПВО, однако наиболее удобными и распространенными являются приставки горизонтального типа, которые позволяют легко анализировать как жидкие, так и твердые образцы различного состава. Приставка представляет собой металлический столик для образцов с алмазным окошком в центре (Рис. 2.2) и прижимное устройства (винт), которое обеспечивает хороший контакт материала образца с кристаллом алмаза. Общий вид приставки изображен на фотографии ниже (Рис. 2.).

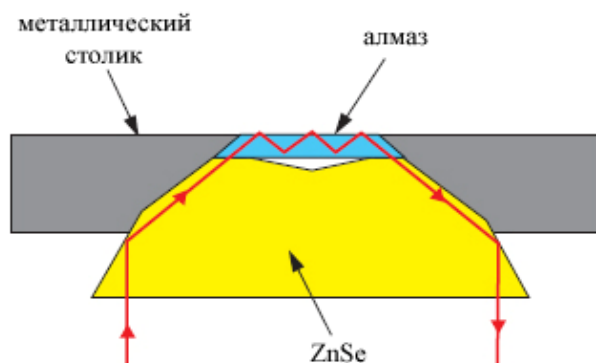


Рис. 2.2. Схема устройства столика в приставке для НПВО



Рис. 2.3. Фотография приставки для НПВО

Техника работы

Приставка НПВО монтируется на ИК-спектрометре, производится съемка фона.

Одним из преимуществ НПВО-спектроскопии является то, что она не требует особой пробоподготовки. Если образец сильно крупнодисперсный, может потребоваться его измельчение перед анализом. Образец в виде порошка помещают на алмазное окно в центре приставки. Прижимной винт подводят в положение над центром алмазного окна. Медленным и равномерным вращением прижимного винта добиваются необходимого давления на образец (146 – 147 единиц по шкале на мониторе компьютера). После этого производится съемка спектра.

После завершения съемки, вещество образца со столика утилизируется или сохраняется для дальнейшего использования. Детали столика необходимо тщательно протереть этиловым спиртом до полного удаления следов образца с их поверхностей. Все действия с деталями приставки производятся в резиновых перчатках или напальчниках.

3. Руководство пользователя спектрометра Spectrum One

Устройство спектрометра

Экскурсия по спектрометру

Спектрометр Spectrum One (см. рис. 3.1.) является настольным прибором, в корпусе которого размещены:

1. продуваемое кюветное отделение;

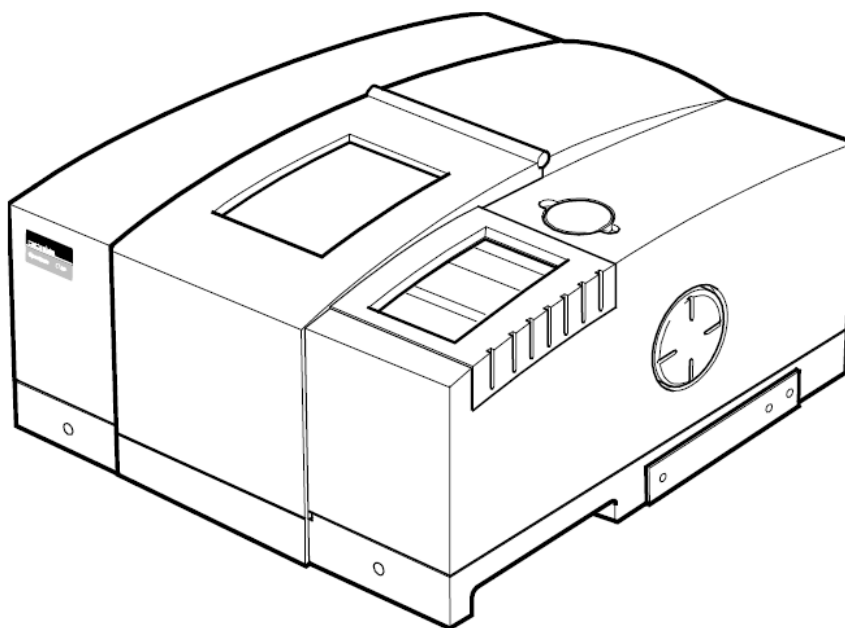


Рис.3.1. Общий вид спектрометра

2. оптическая измерительная система;
3. детектор излучения в среднем инфракрасном диапазоне;
4. электронная управляющая система.

Spectrum One может работать в режимах однолучевом и относительном, а также в режиме интерферограммы. Измерения проводятся в диапазоне от 7800 до 370 см^{-1} (до 220 см^{-1} с светодетектором на основе CsI) с разрешением 0.5 см^{-1} . Spectrum One может подключаться к персональному компьютеру с помощью выделенной линии или по локальной сети, и использует программное обеспечение Spectrum. Этот пакет программ позволяет управлять прибором и обрабатывать снятые спектры.

Кюветное отделение

Кюветное отделение (рис. 3.2.) расположено на лицевой стороне прибора. Оно открывается подъёмом крышки с использованием углубления в панели корпуса в качестве ручки.

Инфракрасный луч входит в кюветное отделение через апертуру, находящуюся слева. После прохождения сквозь образец луч попадает на датчик через апертуру на правой стороне кюветного отделения.

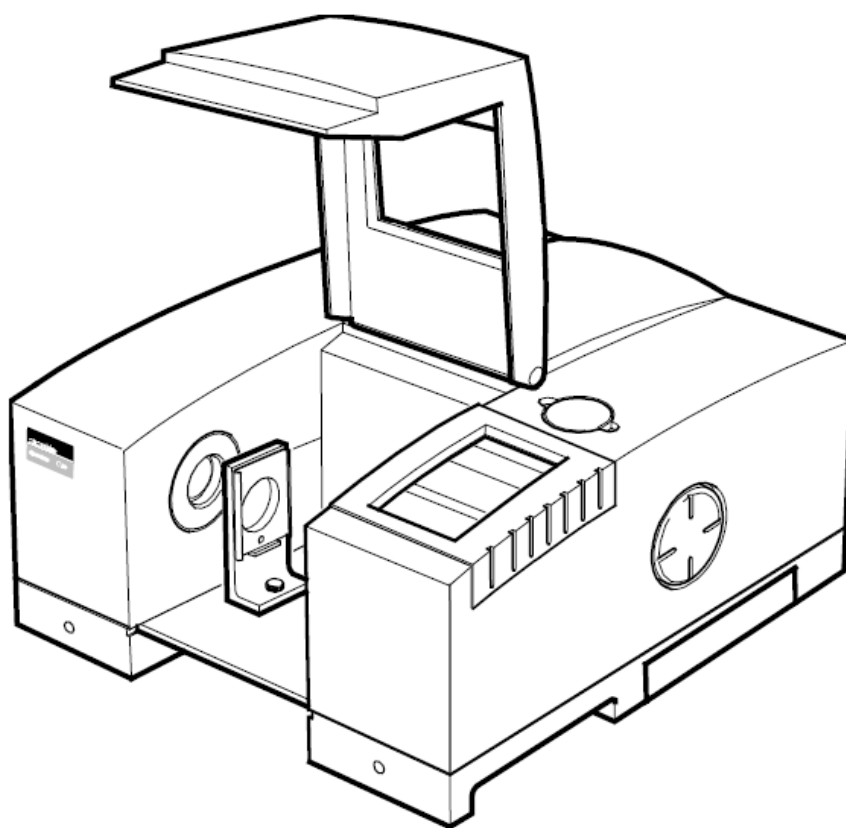


Рис.3.2. Кюветное отделение

Держатель для образца и другие вспомогательные приспособления устанавливаются на опорной плате, которая присоединяется к разъёму на задней стороне кюветного отделения. Также вспомогательные приспособления могут размещаться в слоте установки или на кассете образца. На опорной плате, поставляемой в стандартной комплектации, крепится штатив для образцов, предназначенный для съёмки в режиме пропускания.

Переключатель питания и коммуникационные порты

Переключатель питания, разъём силового кабеля и коммуникационные порты находятся на задней стороне Spectrum One. Переключатель питания маркирован знаком I/O (вкл\выкл).

Оптическая система

Безопасность оптической системы обеспечивает автоматическая блокировка выключателя питания. После открытия корпуса открывается доступ к оптической системе. Согласованное, надежное функционирование системы обеспечивается малым числом перемещаемых или корректируемых деталей, а также усиленной защитой оптической системы от действия влажности и вибрации.

Стабильность оптической системы

Собранная оптическая система очищается и герметизируется на фабрике. Размещённый внутри осушитель удаляет водяной пар и двуокись углерода, которые могут туда попасть. Встроенный датчик влажности предупреждает о необходимости замены осушителя. Кюветное отделение отделено от оптической системы окнами из KBr или CsI.

Крепление оптики - подвижное, что обеспечивает точное позиционирование и настройку к условиям эксплуатации. Интерферометр изготовлен в закрытом исполнении и установлен на антивибрационных креплениях, что предохраняет его от воздействия воздуха и передаваемых через лабораторный стол ударных нагрузок. Для обеспечения продолжительного срока службы в интерферометре используются низкофрикционные подшипники и электромагнитный привод.

Приставки Spectrum One

К прибору прилагается ряд специализированных приставок, которые были разработаны исключительно для Spectrum One. Среди них приспособление для автоматической смены образцов, приставка диффузного отражения, гНПВО (приставка нарушенного полного внутреннего отражения) и универсальный НПВО (см. рис. 3).

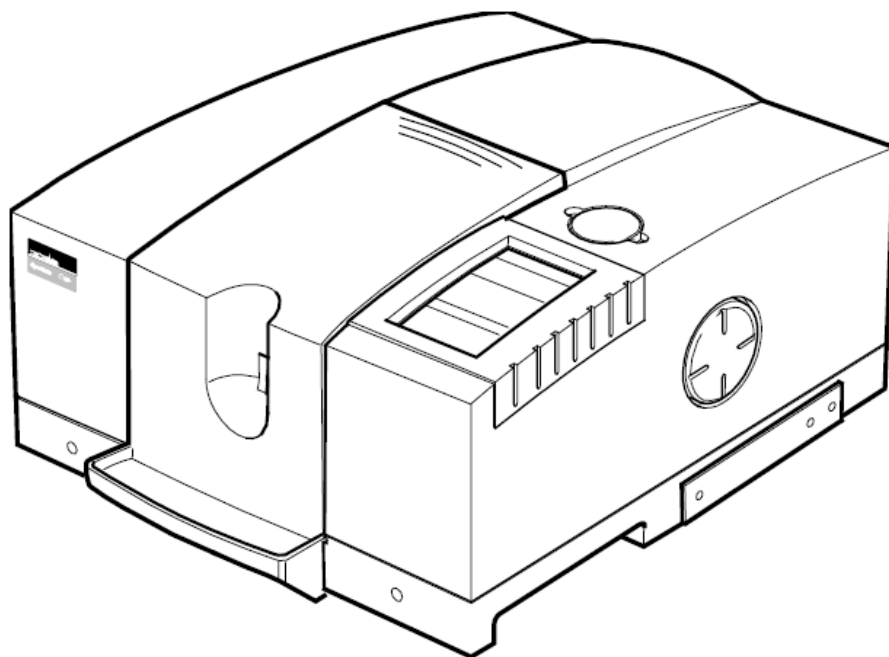


Рис.3.3. Spectrum One с приставкой диффузного отражения

Эти принадлежности легко устанавливаются, автоматически распознаются и управляются программным обеспечением Spectrum.

Комплекты расширения спектрометра Spectrum GX, включающие гНПВО и приставку диффузного отражения, могут быть установлены в Spectrum One.

Внутреннее устройство прибора

На рис. 3.4. показаны основные конструктивные элементы Spectrum One.

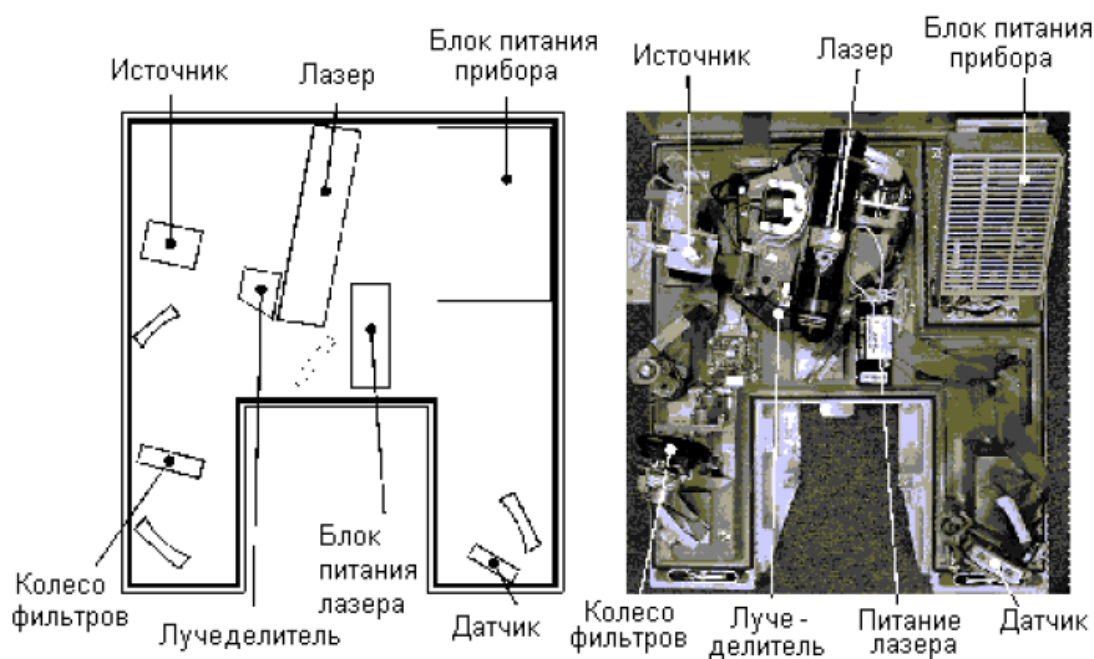


Рис.3.4. Конструктивные элементы Spectrum One

Обслуживание прибора

Уход за прибором Spectrum One

Для наружного ухода за прибором можно использовать влажную ткань. В случае необходимости допускается использование неагрессивного моющего средства. Прежде, чем чистить весь Spectrum One, попробуйте почистить небольшой участок на неприметной стороне корпуса прибора.

Не допускайте попадания жидкости в прибор. При случайном попадании жидкости на прибор удаляйте её немедленно. Если всё же что-то проникло внутрь прибора, выключите питание и свяжитесь с сервисным инженером корпорации Перкин - Элмер.

Не допускайте касания или чистки любой оптической поверхности в приборе, потому что это меняет её характеристики и легко может повредить соответствующий компонент инструмента. Обратите внимание, что окна прибора гигроскопичны и их нельзя мыть водой или водосодержащими веществами.

Перемещение Spectrum One

Перед перемещением Spectrum One выключите электропитание, подождите 60 секунд и отсоедините силовой кабель. Прибор может быть поднят снизу за его концы, как показано на рис. 3.5. Необходимы два человека для подъёма прибора, поскольку его общий вес

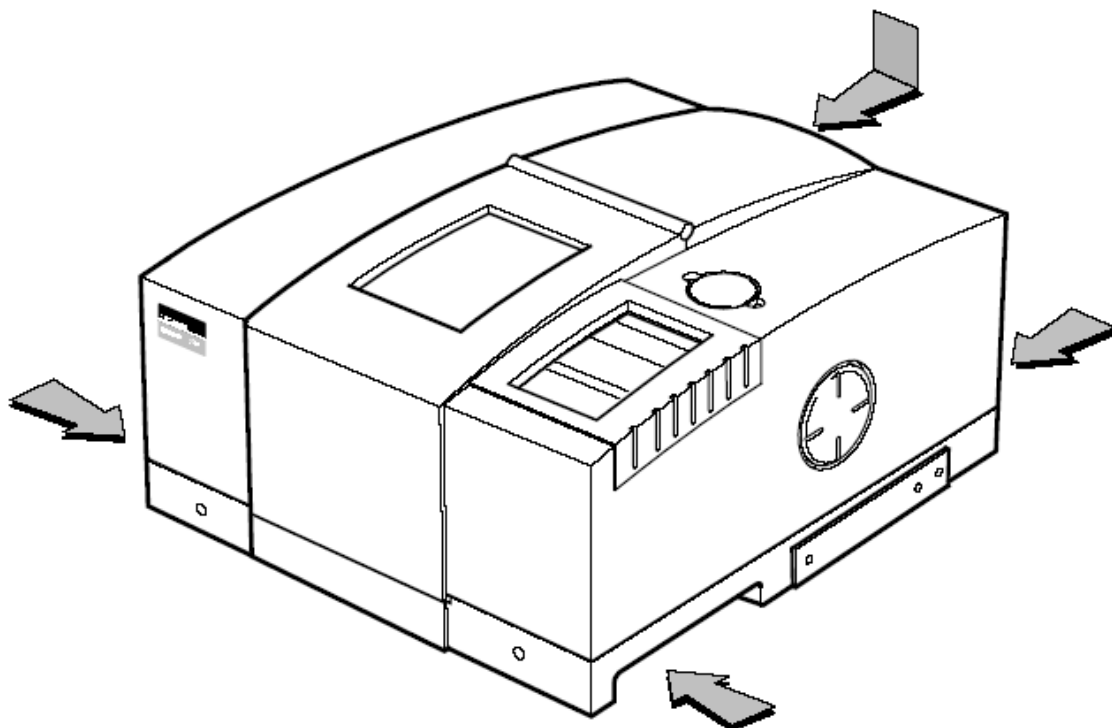


Рис.3.5. Точка подъема Spectrum One

составляет 30 кг.

Конденсация, вызванная перемещением Spectrum One из холодной среды в более теплую, может повреждать окна кюветного отделения. Для предотвращения этого поместите свежие мешки осушителя в кюветное отделение; перед удалением осушителя выдержите прибор до достижения температуры окружающей среды.

Замена осушителя

Оптическая система Spectrum One очищена на фабрике. Это защищает от повреждения влажностью оптику на основе KBr в светоделителе и в окнах кюветного отделения. Очистку обеспечивают заменяемые пакетики осушителя.

Заменять осушитель надо через каждые шесть месяцев, поскольку старый, использованный осушитель не держит влагу и может вызывать необратимое повреждение оптики на основе KBr. С интервалами, установленными в разделе Maintenance программного обеспечения управления прибором, на экране ПК будет появляться следующее сообщение, предупреждающее о необходимости замены осушителя (рис.3.6.).



Рис.3.6. Сообщение, предупреждающее о необходимости замены осушителя

При появлении этого сообщения, следует заменить осушитель. Предупреждение будет появляться до тех пор, пока Вы не сообщите программному обеспечению, что осушитель был заменен.

Если в приборе установлен датчик влажности, он предупредит Вас, когда влажность внутри прибора станет высокой, после чего нужно заменить осушитель.

Определение времени последней замены осушителя

1 Выведите меню Setup и выберите **Instrument**. Появятся закладки Scan и Instrument (рис.3.7).

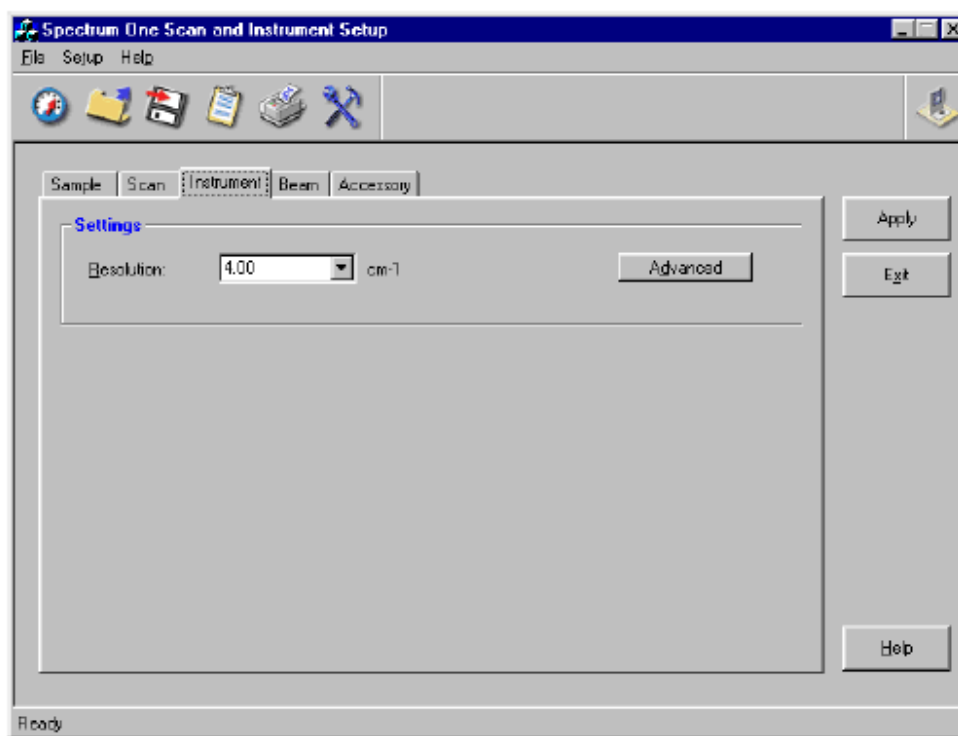


Рис.3.7. Окно диалога Setup

2. Щёлкните мышью на значке



На экране отобразится комплект инструментов для регулировки (рис. 3.8).

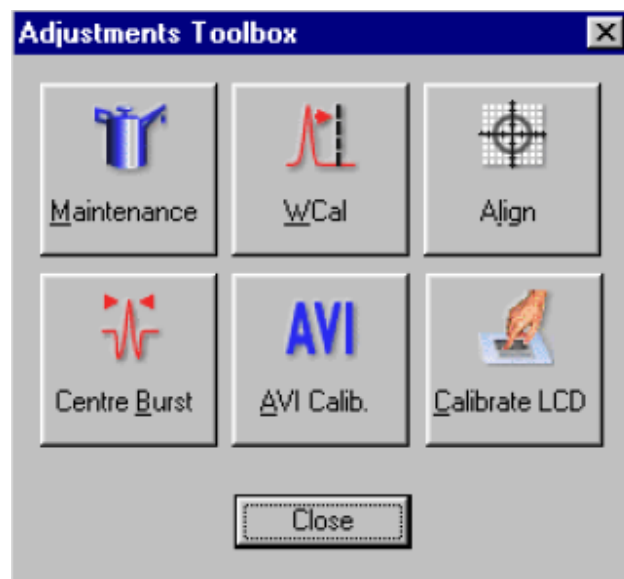


Рис.3.8. Окно диалога Adjustments

3 Выберите Maintenance. Появится окно диалога Maintenance (рис.3.9).

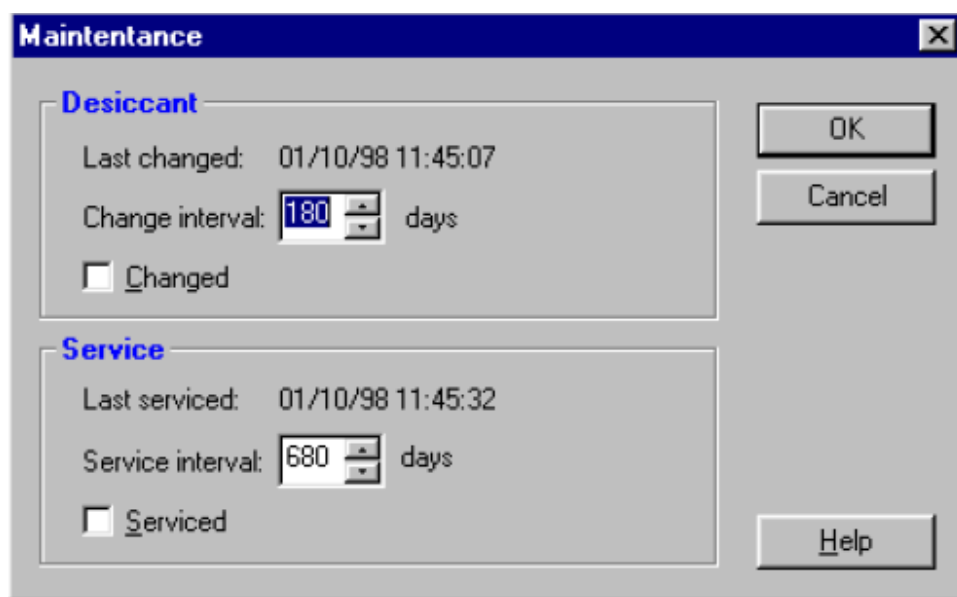


Рис.3.9. Окно диалога Maintenance

Дата последней замены осушителя приведена в разделе Desiccant.

4 Если нужно измените установки диалога. Проверьте, что интервал замены осушителя задан.

Замена одноразового осушителя

Снимите крышку кюветного отделения, если она установлена. Для этого нажмите зажим, откиньте крышку в вертикальное положение и удалите (рис. 3.10).

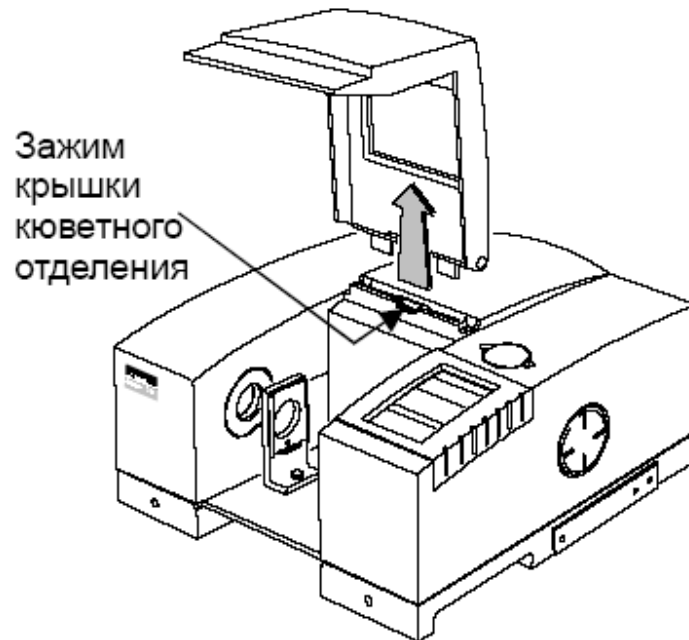


Рис.3.10. Удаление крышки кюветного отделения

Далее удалите два винта, удерживающие крышку отделения для осушителя (рис. 3.11).

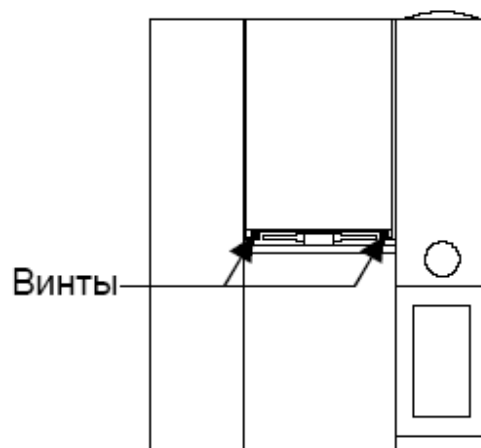


Рис.3.11. Винты, удерживающие крышку отделения для осушителя

Откройте крышку и удалите все четыре отработанных пакета с осушителем (рис. 3.12).
Обратите внимание, как они установлены.



Рис.3.12. Удаление осушителя

Поместите первый пакет в углубление на передней стороне корпуса отделения для осушителя (рис. 3.13).



Рис.3.13. Установка первого пакета с осушителем

Три оставшихся пакета по одному поместите в корпус (рис. 3.14). Проверьте, чтобы установленные пакеты не превышали уровень черной резиновой изолирующей прокладки.



Рис.3.14. Установленные пакеты с осушителем

Закройте крышку и затяните винты. Верните на место крышку кюветного отделения.

Установка регенерируемого осушителя

Имеется также комплект осушителя, допускающий регенерацию после выработки шестимесячного ресурса. Пакеты с этим осушителем могут быть восстановлены выдерживанием в сушильном шкафу при 250°C в течение 8 часов. Последующее охлаждение должно проводиться в сухой атмосфере. Для получения оптимального результата восстанавливайте пакеты непосредственно перед употреблением. Стандартный комплект содержит четыре пакета восстанавливаемого осушителя для того, чтобы Вы могли немедленно заменить весь осушитель и не оставлять прибор без осушителя на время его восстановления. При установке регенерируемого осушителя следуйте процедуре, приведенной на рис.3.15.

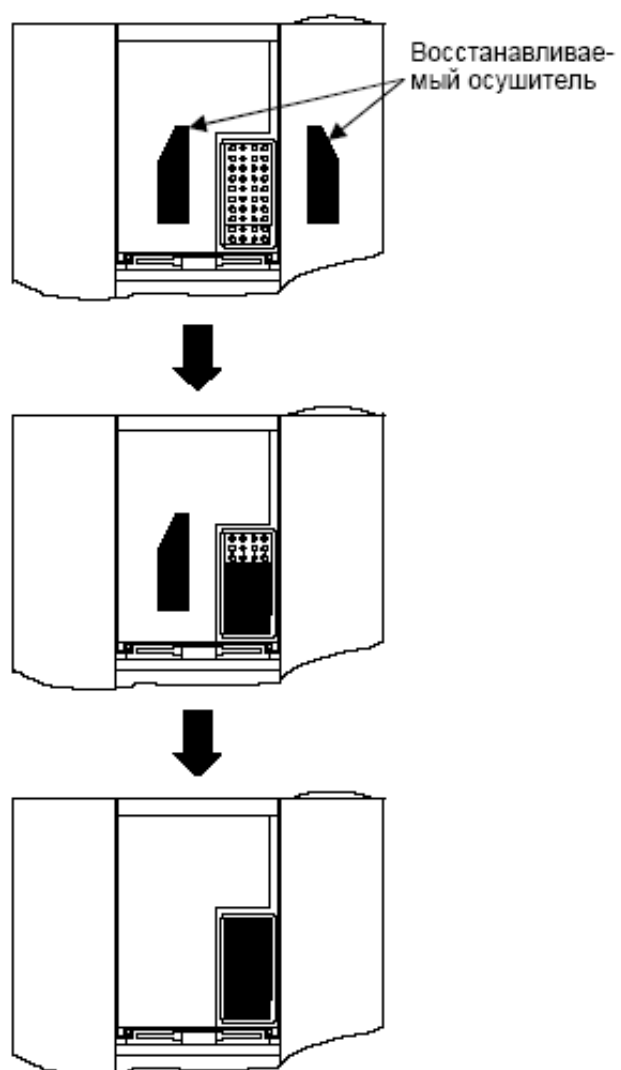


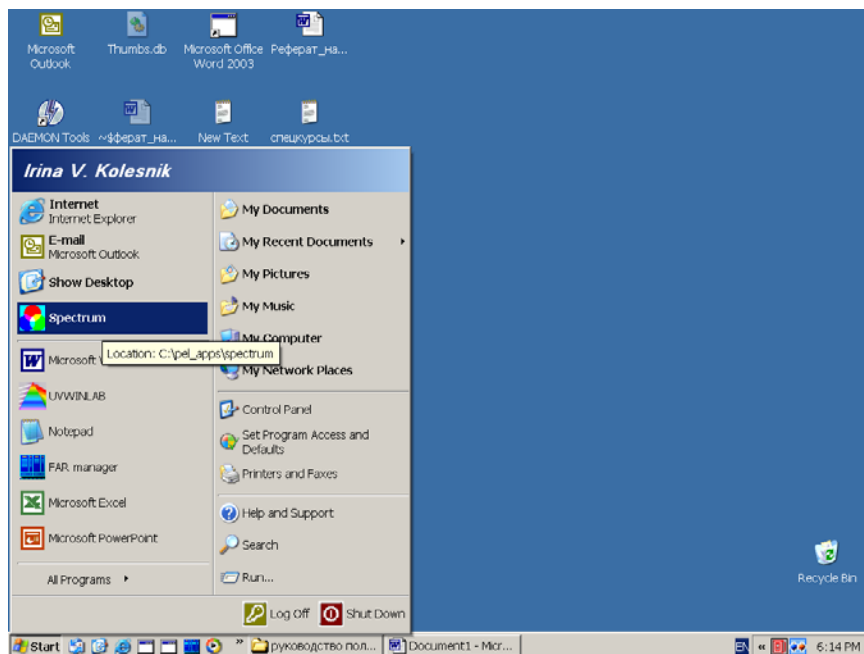
Рис.3.15. Установка регенерируемого осушителя

Методика измерений

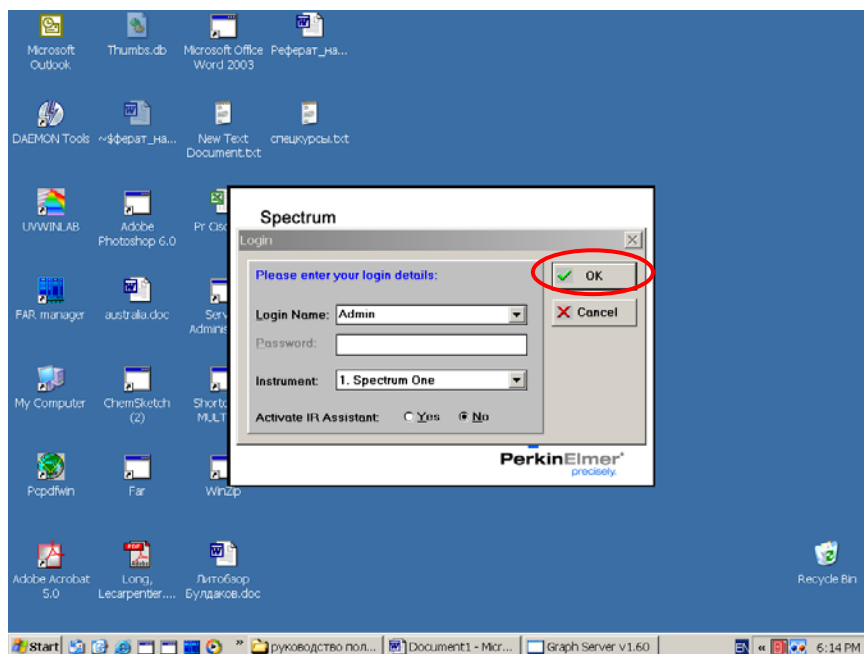
Порядок действий

1. Открытие программы

В меню **Start** (пуск) выбрать программу **Spectrum**

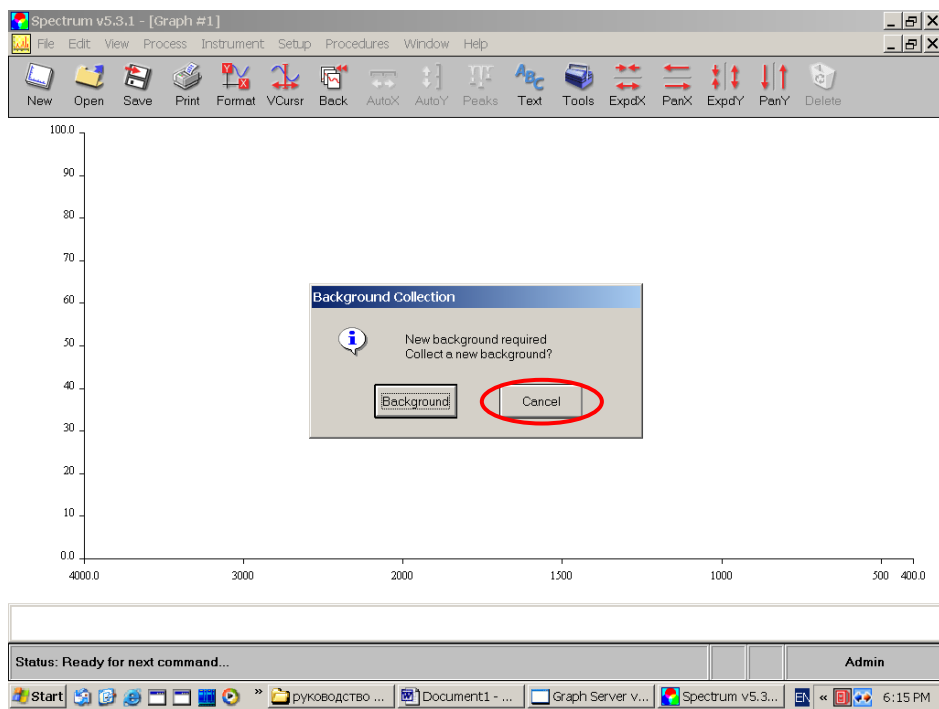


и в появившемся окне нажать **OK**.

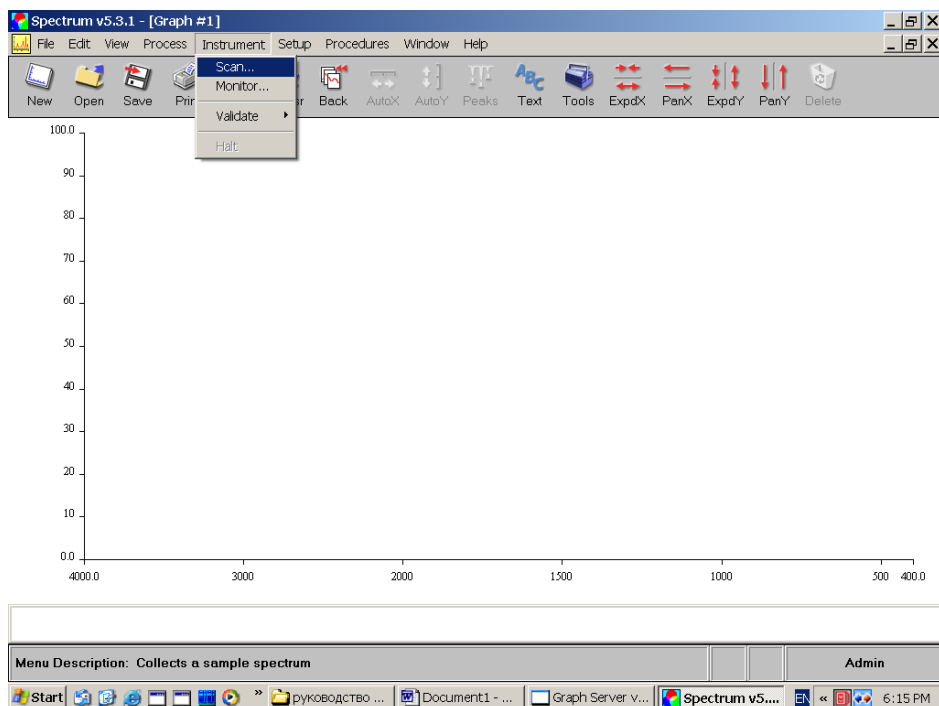


2. Съёмка спектра фона

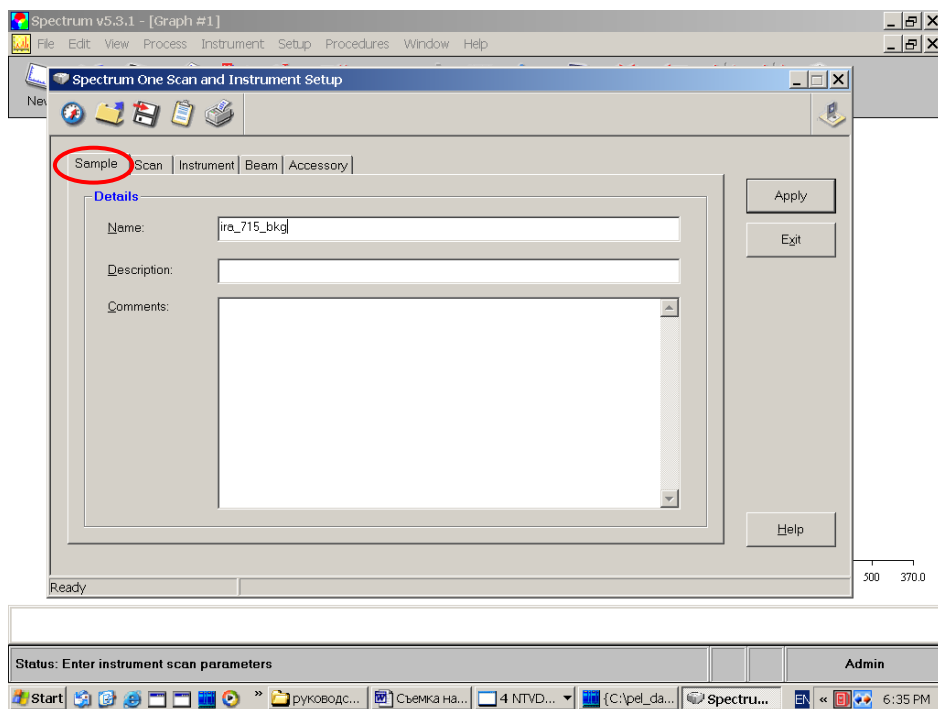
Далее откроется главное окно программы и окно **Background Collection** для снятия фона (background). Нажать **Cancel** (отмена). Это связано с тем, что программа автоматически будет проводить только одно сканирование спектра фона, в то время, как для увеличения соотношения сигнал/шум при регистрации спектра образца требуется съёмка как минимум шестнадцати сканирований. Соответственно, спектр фона следует измерять в тех же условиях.



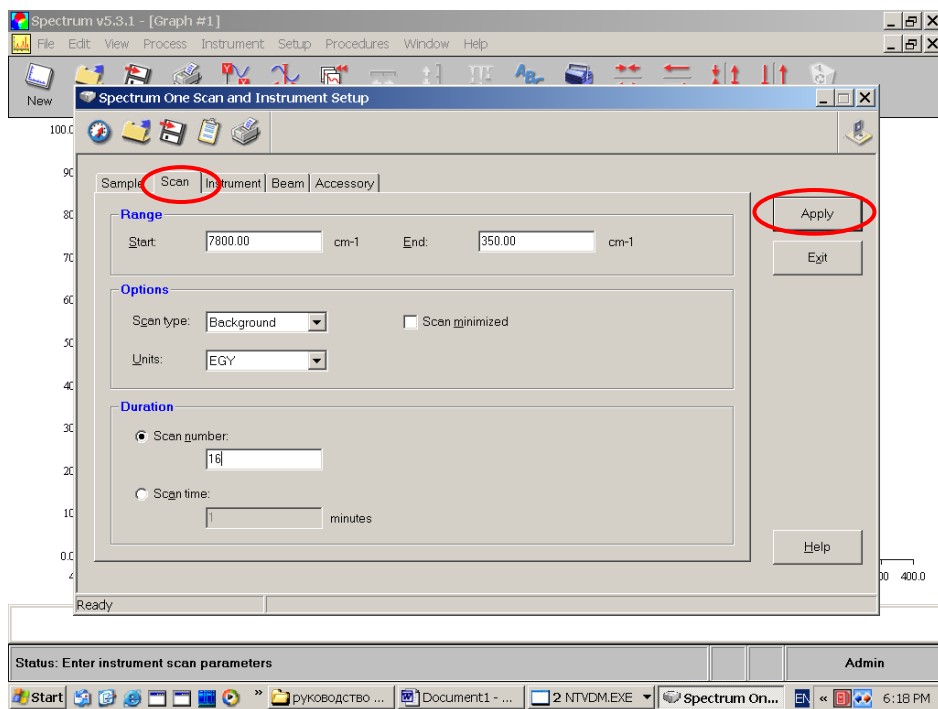
В меню **Instrument** выбрать **Scan**

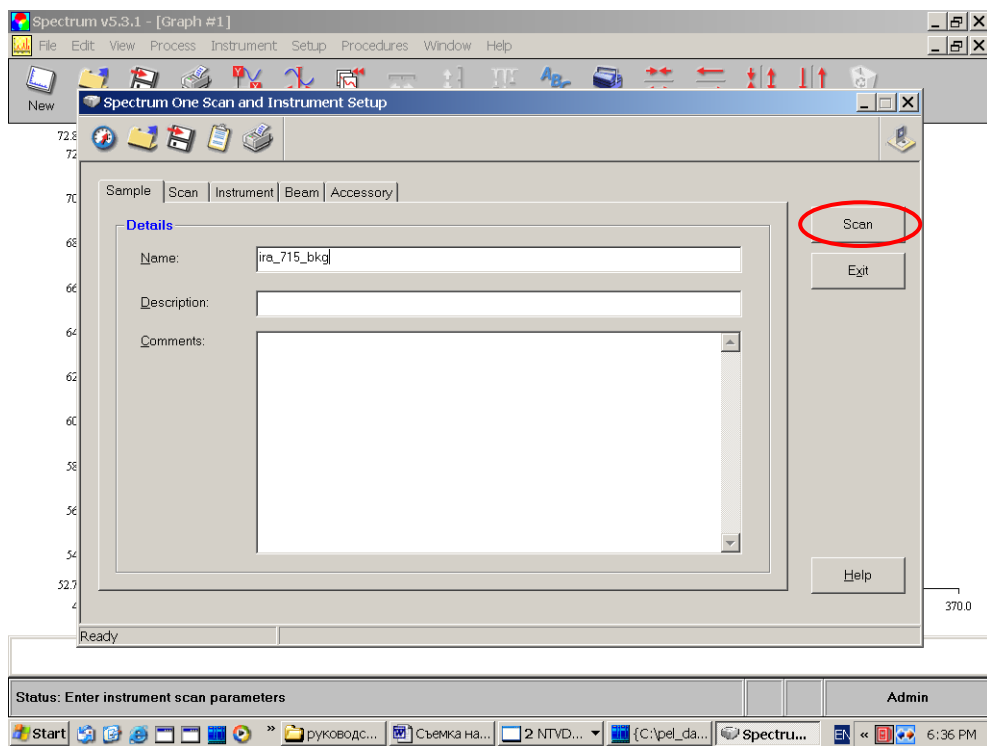


Во вкладке **Sample** задать название файла, например, **ira_715_bkg**. Название файла обязательно должно заканчиваться на **_bkg**, т.к. в этом случае спектрометр автоматически сохранит его как фон для последующей серии измерений.

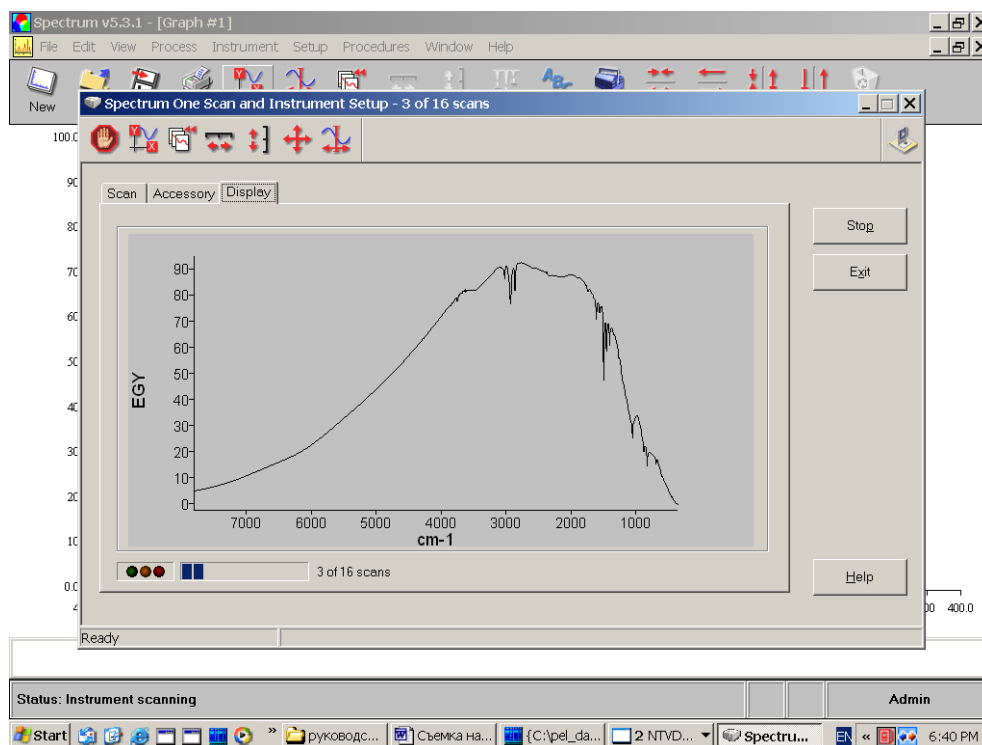


Во вкладке **Scan** задать следующие параметры: (**Start: 4000 cm^{-1}** , **End: 350 cm^{-1}** , **Scan Type: background**, **Units: EGY**, **Scan number: 16**). В правом верхнем углу нажать **Apply** и затем **Scan**.

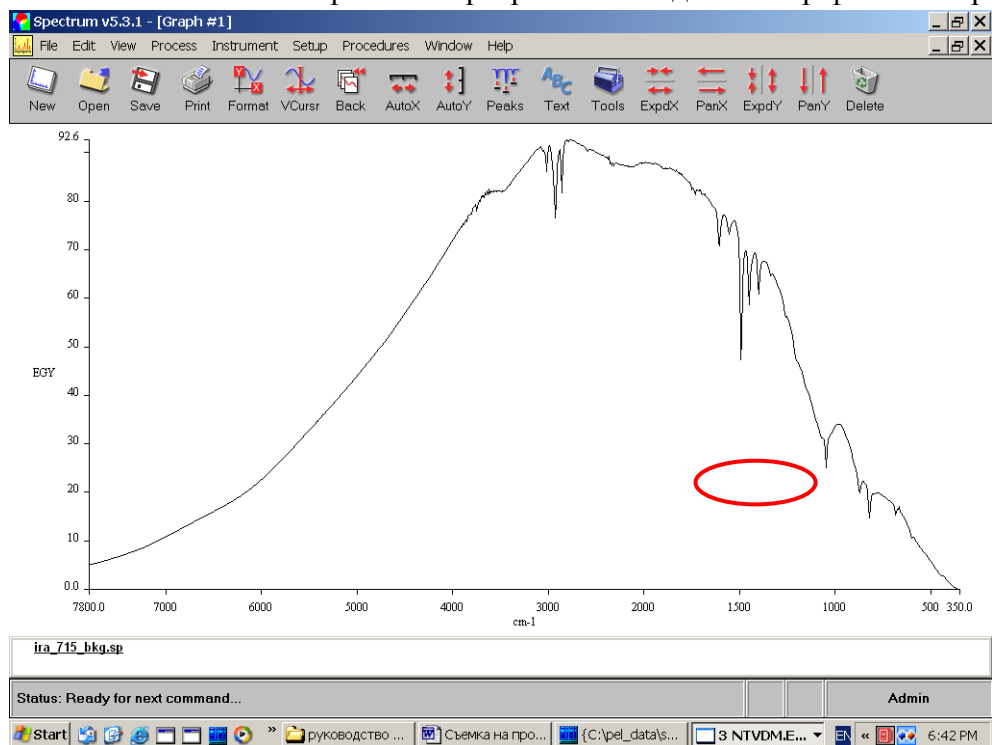




При этом откроется серое окно, в котором будет отображаться измеряемый спектр, а в нижнем углу – количество сделанных сканирований.



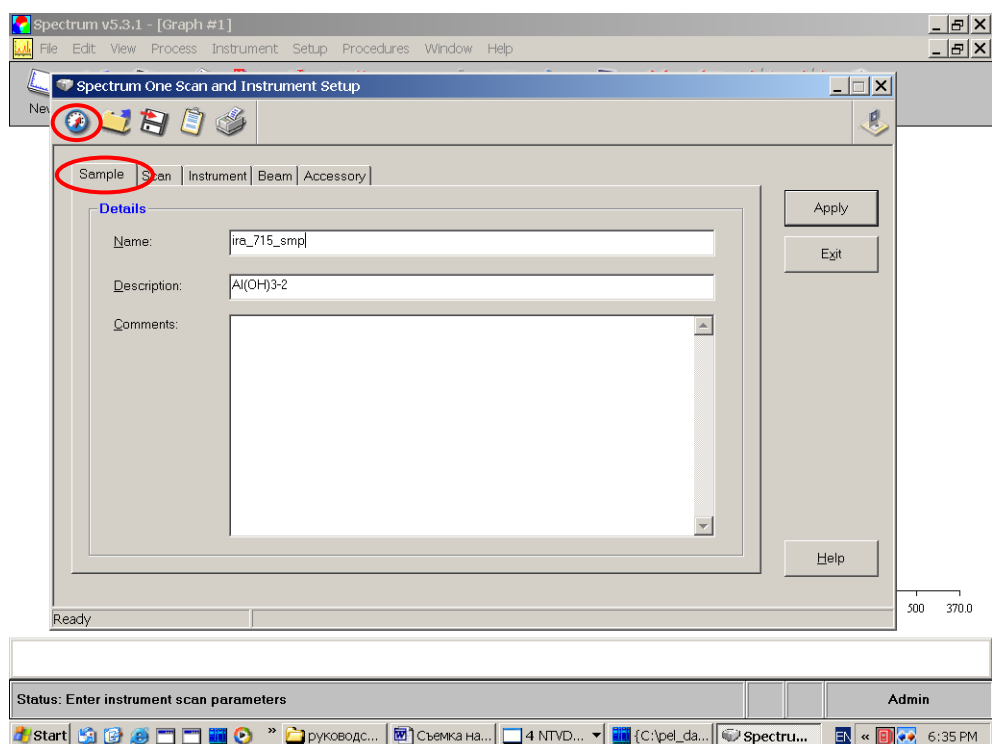
После окончания сканирования программа выводит спектр фона на экран



2. Съемка образца

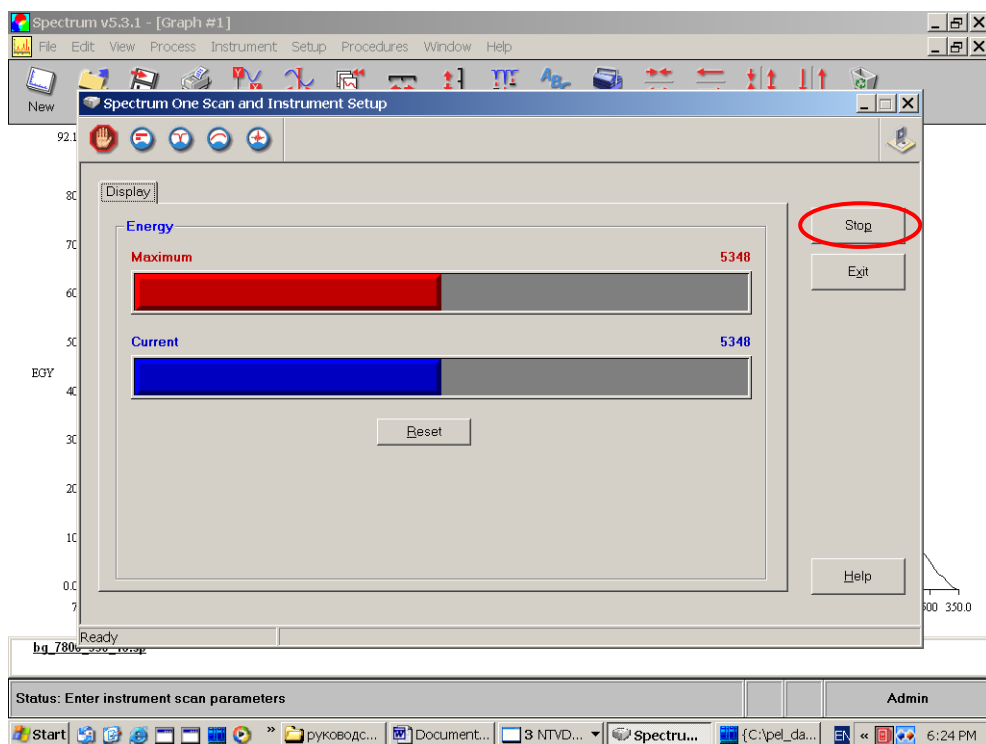
В меню *Instrument* выбрать *Scan*.

Во вкладке *Sample* задать название файла, например, **ira_715_smp**, а также написать по необходимости **description** (описание) и **comments**: природа образца, как получен, возможную молекулярную формулу и т.д. Далее во вкладке *Scan* задать *scan type: sample*.

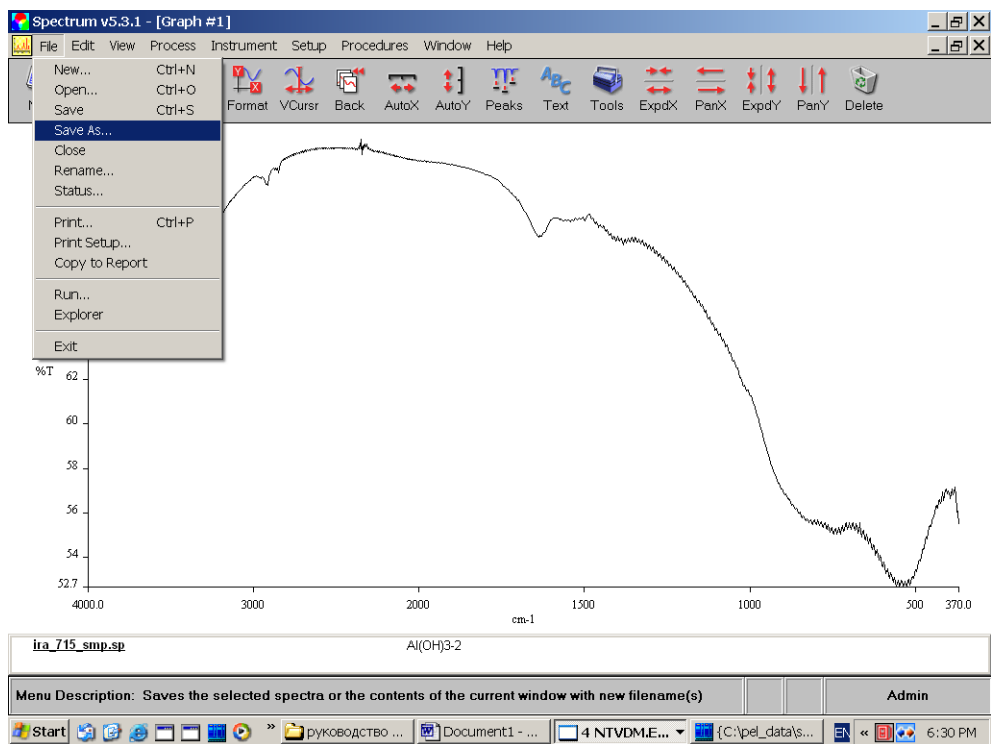


Затем нажать левую верхнюю кнопку, как показано на рисунке выше. Эта операция необходима для поиска оптимального положения таблетки (наибольшей интенсивности пропускания) относительно проходящего луча света. При этом нужно аккуратно просунуть руку в кюветное отделение и подвигать держатель образца вверх, вниз и из стороны в сторону для нахождения наибольшего значения энергии пропускания, которое можно наблюдать на экране. Значения энергии (рисунок ниже) ниже 1000 означает, что образец недостаточно прозрачный для съемки ИК-спектра и следует повторно провести пробоподготовку, уменьшив количество исследуемого вещества в таблетке.

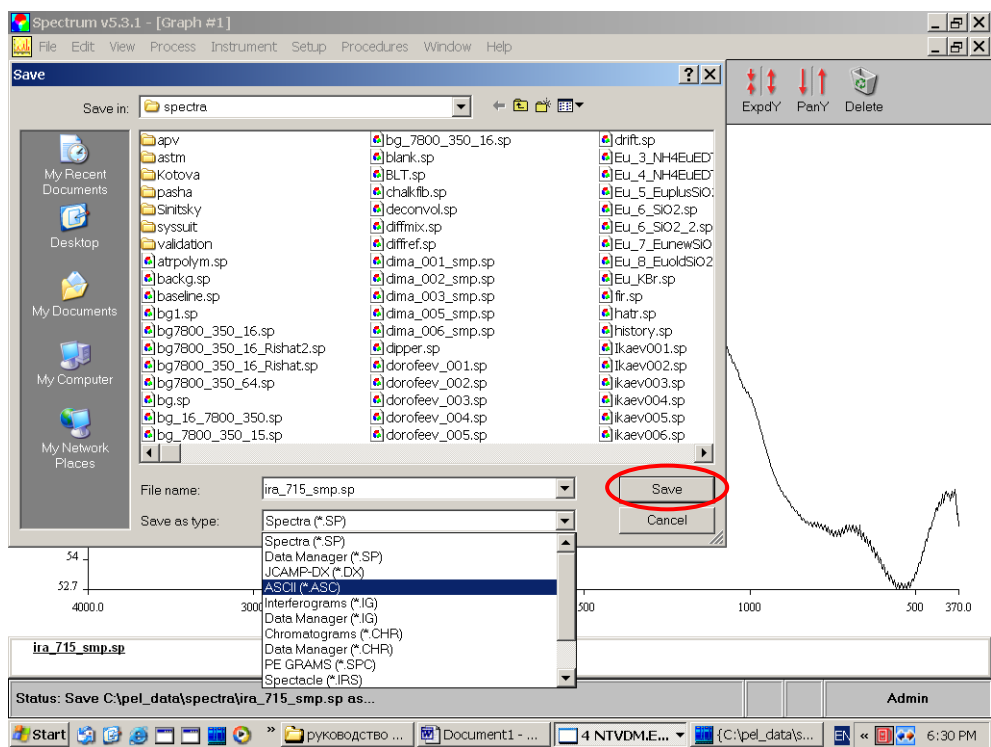
Затем следует нажать **Stop**, **Apply** и **Scan**.



Далее следует сохранить полученный файл, выбрав в меню **File** команду **Save as**.



Выбрать формат *ASCII* и нажать *Save*.



Приставка для снятия спектров диффузного отражения

Введение

Отражение света от поверхности твердого тела может быть или диффузным или зеркальным или иметь и ту и другую составляющую (полное отражение). Диффузно-отраженный свет представляет собой излучение, которое было диффузно рассеяно веществом образца. Данная приставка (рис.3.16.) использует оптимальную конфигурацию внеосевых оптических элементов, которая позволяет выделять и детектировать максимальную интенсивность диффузной компоненты отраженного излучения, минимизируя вклад зеркального отражения. Внеосевое расположение зеркал также позволяет расширить возможности приставки, используя ее совместно с другими специализированными приставками, например с камерой для измерений в газовой атмосфере.

Комплект кювет для образцов включает стандартную чашечку диаметром 11 мм, микрочашечку диаметром 4 мм и наклонную чашечку. Наклонная чашечка может использоваться для съемки полного отражения образцов. Дополнительно имеется держатель образца с абразивной поверхностью, который используется совместно с абразивными пластинками диаметром 12 мм. При помощи абразивной пластинки можно отобрать пробу с поверхности образца, а затем поместить ее на соответствующий держатель в приставке.

Направления хода луча в приставке имеет значение. Приставка с направлением луча слева направо или справа налево (направление от источника излучения к детектору в спектрометре) подойдет только к соответствующей базовой плате, которая также определяется направлением луча в спектрометре. Меняя базовую плату, приставку можно установить в различные спектрометры, однако при этом оптические системы спектрометров должны иметь одинаковое направление луча.

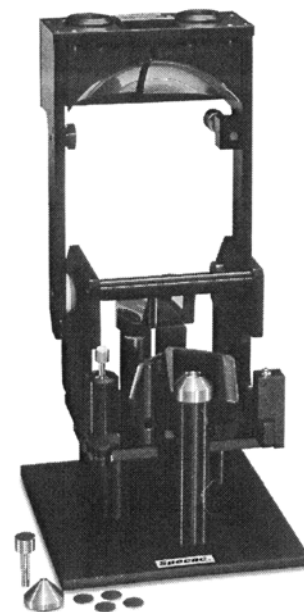


Рис.3.16. Общий вид приставки для снятия спектров диффузного отражения

Комплект поставки

- 1 приставка с собранной оптической схемой в конфигурации для распространения луча слева направо или справа налево
- 1 базовая плата с 4мя крепежными стойками в конфигурации для распространения луча слева направо или справа налево
- 1 опора для держателя образцов
- 1 микро чашечка для образцов (диаметр - 4 мм, глубина - 2.5 мм)
- 2 стандартных чашечки для образцов (диаметр - 11 мм, глубина - 2.5 мм)
- 1 наклонная чашечка
- 2 абразивных держателя
- 1 комплект абразивных пластинок и клейкой нижней поверхностью (диаметр 20 и 12 мм)
- 1 удлиненный Т- образный шестигранный ключ
- 1 шестигранный ключ 1.5 мм
- 1 шестигранный ключ 2.0 мм
- 1 рычаг для вращения и регулировки зеркал
- Болты и шайбы для закрепления основы приставки

Аккуратно извлеките приставку вместе с базовой платой и другими компонентами из упаковки для установки в спектрометр.

Меры предосторожности

При работе с приставкой и прилагающимися к ней стандартной базовой платой и держателями для образцов соблюдение специальных мер предосторожности не требуется, за исключением случаев работы с вредными веществами (например, если образец является токсичным, опасным).

При работе с приставкой в комплекте с газовой камерой необходимо соблюдать меры предосторожности, рекомендованные в руководстве пользователя для газовой камеры, так как там используются повышенные температуры и давления.

Установка

Установка базовой платы

Приставка для снятия спектров диффузного отражения закрепляется на специальной базовой плате внутри спектрометра, что обеспечивает ее стабильность при работе. Данная приставка поставляется вместе с базовой платой и набором необходимых болтов для закрепления внутри спектрометра, на котором предполагается проводить анализы.

При работе со спектрометрами некоторых моделей (такие как Mattson, Bruker и Nicolet 500/700) требуется отдельно установить базовую плату приставки в отсек для образцов перед установкой на нее оптической схемы. В случае использования других моделей спектрометров установка оптической схемы на базовую плату приставки производится перед установкой в отсек для образцов спектрометра.

Закрепление оптической схемы приставки на базовой плате

А) Осторожно поднимите оптическую часть приставки и расположите ее над базовой платой. Лучше при этом держать рамку с эллиптическими зеркалами в опущенном (рабочем) положении, что позволит вам видеть расположение крепежных отверстий и болтов на приставке и совместить их со стержнями на базовой плате. Опустите оптическую часть приставки на базовую основу (1) так, чтобы два контрольных отверстия (2) на дне оптической части приставки наделись на два установочных штифта (2) на крепежных опорах (4), а другая сторона приставки расположилась на третьем плоском крепежной опоре (5).

Замечание: крепежные отверстия и штифты/опоры располагаются слева в приставках для направления луча слева направо и справа для направления луча справа налево. Невозможно установить приставку с направлением луча слева направо на базовую плату для направления луча справа налево (или наоборот).

Опора для держателя образцов (6) должна располагаться в передней части базовой платы под эллиптическими зеркалами (E1, E2, см. рис.3.17).

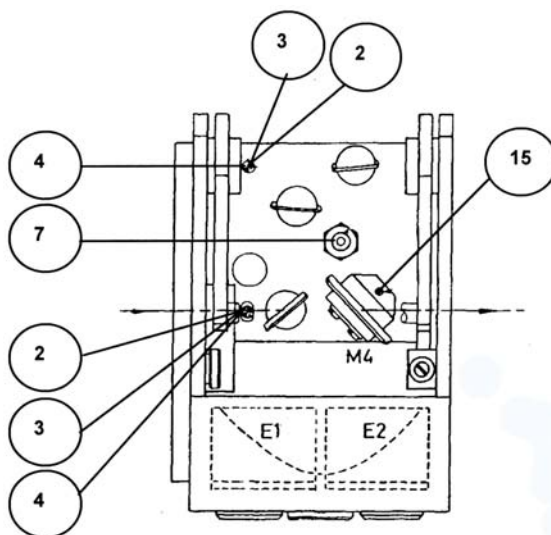


Рис. 3.17. Вид сверху приставки для направления луча слева направо

Б) Используя Т-образный шестигранный ключ, аккуратно затяните шестигранный болт (7) в четвертую среднюю опору на базовой плате (рис.3.18.). Болт должен быть мягко затянут, чтобы зафиксировать положение приставки на базовой плате, но не перетянут.

(Оптическая часть приставки не должна полностью опираться на четвертую среднюю опору).

В) Установите приставку с базовой платой в спектрометр, если оптическая часть была закреплена на базовой плате не внутри отсека для образцов в спектрометре. Собранный приставку можно поднимать и перемещать, держа за специальную ручку (8).

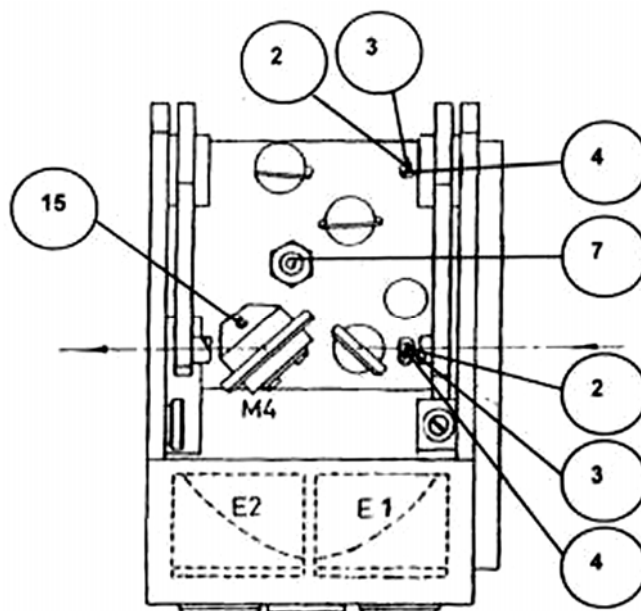


Рис. 3.18. Вид сверху приставки для направления луча справа налево

Калибровка приставки

Приставка для снятия спектров диффузного отражения была откалибрована перед поставкой фирмой-производителем и требуется лишь небольшая юстировка для увеличения эффективности работы спектрометра.

Замечание: только эллипсоидальные зеркала (E2) и зеркало (M4) можно юстировать. Зеркала (E2) и (M4) находятся на на левой или правой стороне оптического элемента в зависимости от конфигурации спектрометра.

Перед юстировкой и работой на приставке образец должен быть помещен в одну из выбранных чашечек или на абразивную пластину. В качестве образца сравнения для юстировки и спектров фона нужно взять измельченный порошок KBr или KCl. Порошок нужно поместить в чашечку (9), которую, в свою очередь, поместить в держатель для образца (6). Во избежание просыпания образца наполнять чашечку следует, предварительно подняв оптический элемент из спектрометра.

Помещение образца в чашечку

А) Возьмите стандартную 11 мм чашечку, наполните ее мелко дисперсным порошком бромида или хлорида калия. После этого, осторожно выровняйте верхнюю

поверхность стеклянной пластинкой или пластинкой отполированного металла таким образом, чтобы уровень порошка находился на уровне верхней грани чашечки.

В) Настройте эллиптические зеркала (E1, E2) путем передвижения пальцем руки (10) опорного рычага держателя приставки в вертикальное положение.

С) Осторожно поместите чашечку, наполненную порошком КВг или КСl в держатель образца (6). Постарайтесь избежать даже малейшего просыпания образца в приставку.

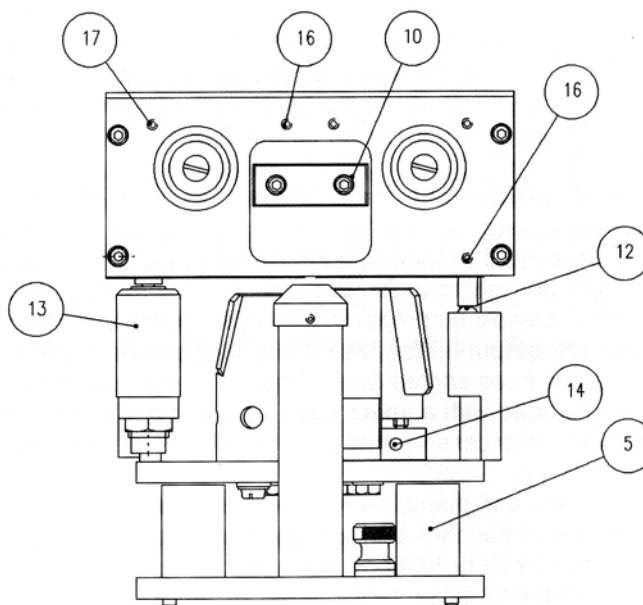


Рис. 3.19. Вид спереди приставки для направления луча слева направо

Д) Опустите опорным рычагом держателя приставки эллиптические зеркала (E1, E2) в их нижнее положение таким образом, чтобы винт микрометра (11), регулирующий высоту, опирался на стальной шарик (12). Глушитель колебаний (13) приспособлен для обеспечения того, чтобы верхняя опора эллиптического зеркала при передвижении опиралась на стальной шарик без повреждения приставки.

На этом этапе на детектирующей системе спектрометра можно заметить, что небольшое количество излучения проходит, отражаясь от образца, на детектор. Для того, чтобы увидеть, какое количество энергии попадает на детектор, необходимо на верхней панели управляющей программы Spectrum One открыть меню Instrument→Monitor.

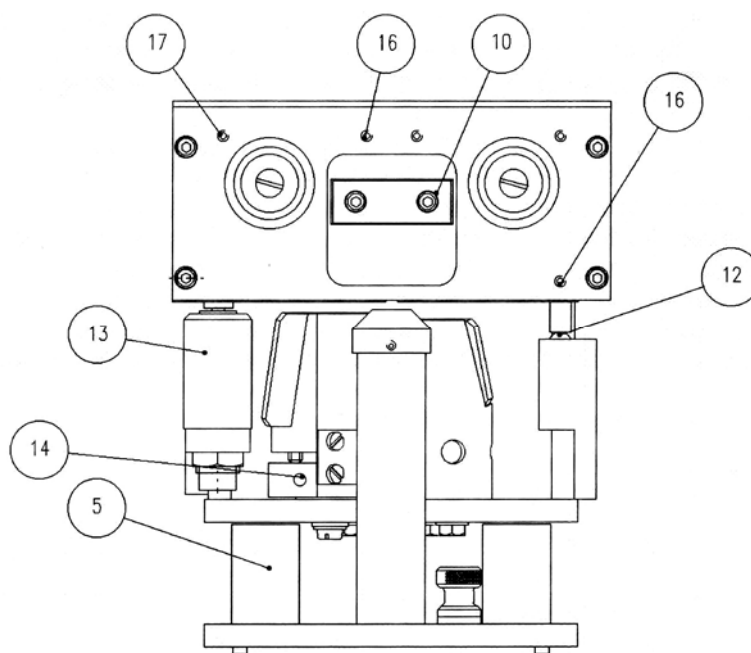


Рис. 3.20. Вид спереди приставки для направления луча справа налево

Точная юстировка

После того, как образец установлен в держатель образца, и детектирующая система спектрометра показывает небольшое количество энергии прошедшего через образец излучения, необходимо провести точную юстировку оптики спектрометра. Она заключается в нахождении такого положения зеркал, при котором наблюдается максимум сигнала, измеренного детектирующей системой спектрометра. Поместите рычаг для вращения зеркал в отверстие на панели (14) выходного зеркала (М4), располагающееся на передней части прибора. Осторожно двигайте рычаг вправо или влево, наблюдая за сигналом. Данный рычаг обеспечивает юстировку внешнего зеркала (М4) путем его вращения.

Е) Поместите 2 мм шестигранный ключ в установочный винт с плоским концом (15), ориентированный вертикально вверх, и поворачивайте его по часовой или против часовой стрелки, наблюдая за сигналом.

Следите за тем, чтобы не закрыть рукой оптический путь луча спектрометра.

Ф) 1.5 мм шестигранным ключом отрегулируйте внешнее эллиптическое зеркало (М2), помещая ключ в диагональные установочные винты (16) и поворачивая его по часовой или против часовой стрелки, наблюдая за сигналом.

Замечание: использовать угловой установочный винт (17) при юстировке запрещается!

Г) Поднимите сигнал, регулируя высоту эллиптических зеркал над поверхностью образца. Поворот по часовой стрелке установочного винта микрометра (11) увеличит расстояния от зеркал до образца, в то время как поворот против часовой стрелки

уменьшит это расстояние и подвинет их ближе к образцу. Однако существует минимальное расстояние между зеркалами и образцом, достигнув которого поворот против часовой стрелки нужно прекратить. Движение эллиптических зеркал рукой останавливается гасителем колебаний (13).

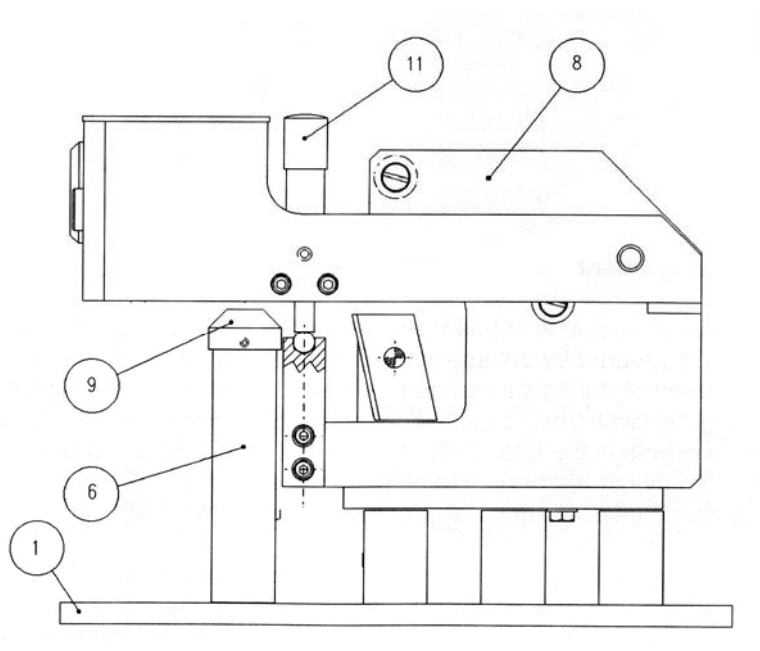


Рис. 3.21. Боковая проекция приставки для направления луча слева направо

Н) Повторяйте операции Е) и Н) то тех пор, пока значение энергии прошедшего через образец излучение не будет максимальным. Обычно значение энергии, прошедшего через образец излучения составляет около 5% по отношению к прямому пучку.

При использовании наклоненной чашечки, которая собирает рассеянную и зеркальную компоненты отраженного света, наблюдается наиболее высокий энергетический сигнал. Помимо использования процедур Е) и Н) энергетический сигнал может быть повышен путем небольшого вращения наклоненной чашечки. После оптимизации энергетического сигнала следует плотно закрутить фиксирующий винт, находящийся на наклоненной чашечке, тем самым закрепив чашечку на опоре для держателя образца.

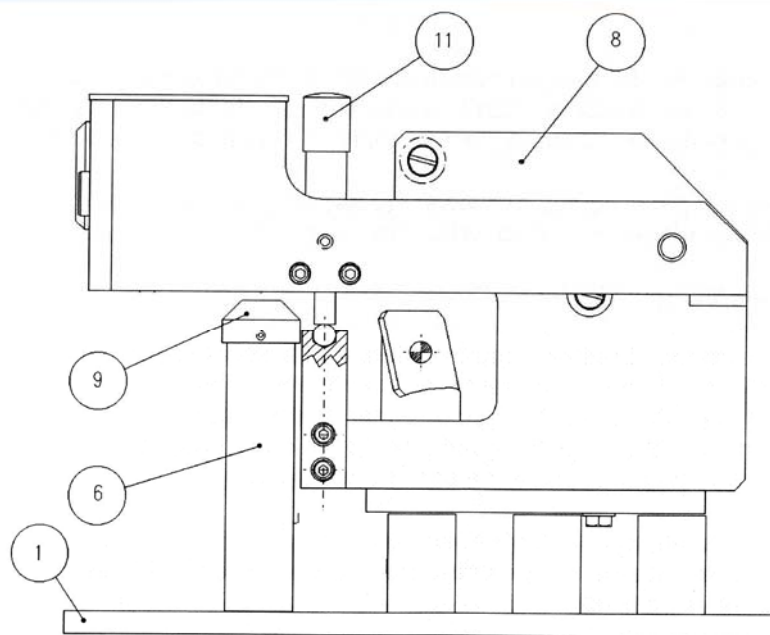


Рис. 3.22. Боковая проекция приставки для направления луча справа налево

Анализ образцов

Исследование образцов на приставке для снятия спектров диффузного отражения проводится как в чашечках для образца, так и используя абразивные держатели.

Чашечка для образца

А) Снимите спектр отражения фона (см. раздел методика измерений), используя в качестве него мелкодисперсные порошки KBr или KCl. (Эллиптические зеркала на опорном рычаге должны быть опущены вниз)

В) Рукой приподнимите эллиптические зеркала (10) в вертикальное положение для обеспечения прохода чашечки для образца.

С) Извлеките чашечку для образца и наполните ее смесью образца и KBr или KCl. После этого, осторожно выровняйте верхнюю поверхность смеси стеклянной пластинкой или пластинкой отполированного металла таким образом, чтобы уровень порошка находился на уровне верхней грани чашечки.

Д) Поместите наполненную чашечку в держатель и опустите эллиптические зеркала вниз. Запишите спектр образца (см. раздел методика измерений).

Абразивные держатели

При использовании абразивных пластин, в качестве фона следует использовать спектры самих пластин. Однако, эти они могут давать низкий пропускной сигнал на

некоторых спектрометрах. Для того, чтобы избежать этого, рекомендуется насыпать порошок KBr или KCl на абразивную пластинку для улучшения сигнала фона.

Е) Возьмите абразивный держатель и зафиксируйте чистую 11 мм абразивную пластинку на лицевой стороне стального держателя (они имеют клейкую нижнюю поверхность).

Ф) Поместите абразивный держатель и пластину в опору для держателя образцов (6) приставки (вставив зажим абразивного держателя в отверстие, находящееся на верхней части опоры для держателя образцов), опустите эллиптические зеркала вниз и зарегистрируйте спектр отражения с фона (см. раздел методика измерений).

Г) Приподнимите эллиптические зеркала для обеспечения доступа для абразивного держателя и подушечки и извлеките их из опоры для держателя образцов. Отберите пробу с поверхности образца при помощи абразивной пластинки.

Н) Поместите абразивный держатель и пластинку в приставку. Опустите эллиптические зеркала в нижнее положение и зарегистрируйте спектр отшлифованного образца (см. раздел методика измерений).

Используемые обозначения

1. Базовая плата приставки
2. Фиксируемые щели
3. Установочный штифт, расположенный на базовой плате
4. Опора базовой платы для установочного штифта
5. Плоская поддерживающая опора
6. Опора для держателя образца
7. Шестигранный ключ
8. Держатель для абразивной пластинки
9. Чашечка для образца
10. Ручка для переноса приставки
11. Винт микрометра, регулирующий высоту
12. Стальной шарик (упор)

13. Гаситель колебаний
14. Базовое внешнее зеркало М4
15. Регулирующий наклон винт внешнего зеркала М4
16. Диагональный установочный винт внешнего эллиптического зеркала Е2
17. Угловой установочный винт внешнего эллиптического зеркала Е2

Е1 Внутреннее эллиптическое зеркало

Е2 Внешнее эллиптическое зеркало

М4 Внешнее зеркало

4. Результаты измерений

Задача №1. Исследование ИК-спектров гидроксида алюминия

В качестве объектов исследования задачи №1 выступали:

1. гидроксид алюминия (обозначенный как $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-1}$)
2. гидроксид алюминия, полученный после проведения термогравиметрического анализа $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-1}$ в интервале температур 25-1100 °C (обозначенный как $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-2}$)

В ИК-спектре исходного гидроксида алюминия (рис.4.1.) в области валентных колебаний связи -ОН наблюдаются несколько полос поглощения, одна из которых узкая при 3621 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи -ОН, не возмущенным водородными связями, а другие, при 3452 см^{-1} и 3373 см^{-1} , валентными колебаниями ассоциированных гидроксильных оксигидроксида алюминия [7]. Полоса при 1630 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям воды, полосы при 1022, 970, 800 и 740 см^{-1} вызваны деформационными колебаниями групп ОН гидроксидов. Связь Al-O дает полосы поглощения в области $559\text{-}422\text{ см}^{-1}$.

В свою очередь в ИК-спектре $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-2}$ сохраняются валентные колебания связи -ОН (3452 см^{-1}), деформационные колебания воды (1630 см^{-1}), колебания связи Al-O ($559\text{-}422\text{ см}^{-1}$) и деформационные колебания групп -ОН гидроксидов в области $1022\text{-}740\text{ см}^{-1}$, однако интенсивность всех колебаний -ОН групп заметно снижается.

В ИК-спектрах гидроксидов алюминия, снятых в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене (рис.4.2.) присутствуют те же полосы частот колебаний, что и в спектрах гидроксидов алюминия, снятых в таблетках KBr. Анализ спектров в вазелиновом масле производился для области частот $2000\text{-}350\text{ см}^{-1}$, а анализ спектров, снятых в гексахлорбутадиене – в области частот $4000\text{-}2000\text{ см}^{-1}$, что связано с поглощением вазелинового масла и гексахлорбутадиена в областях $4000\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ и $2000\text{-}350\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис.4.3.). Следует отметить, что полоса деформационных колебаний воды 1630 см^{-1} в спектрах, снятых в вазелиновом масле практически отсутствует по сравнению со спектрами, снятыми в гексахлорбутадиене.

После нагревания гидроксида алюминия до температуры 1100 °C интенсивность всех колебаний -ОН связей заметно снижается, однако не исчезает полностью, что говорит о том, что в структуре $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-2}$ все еще содержатся гидроксильные группы.

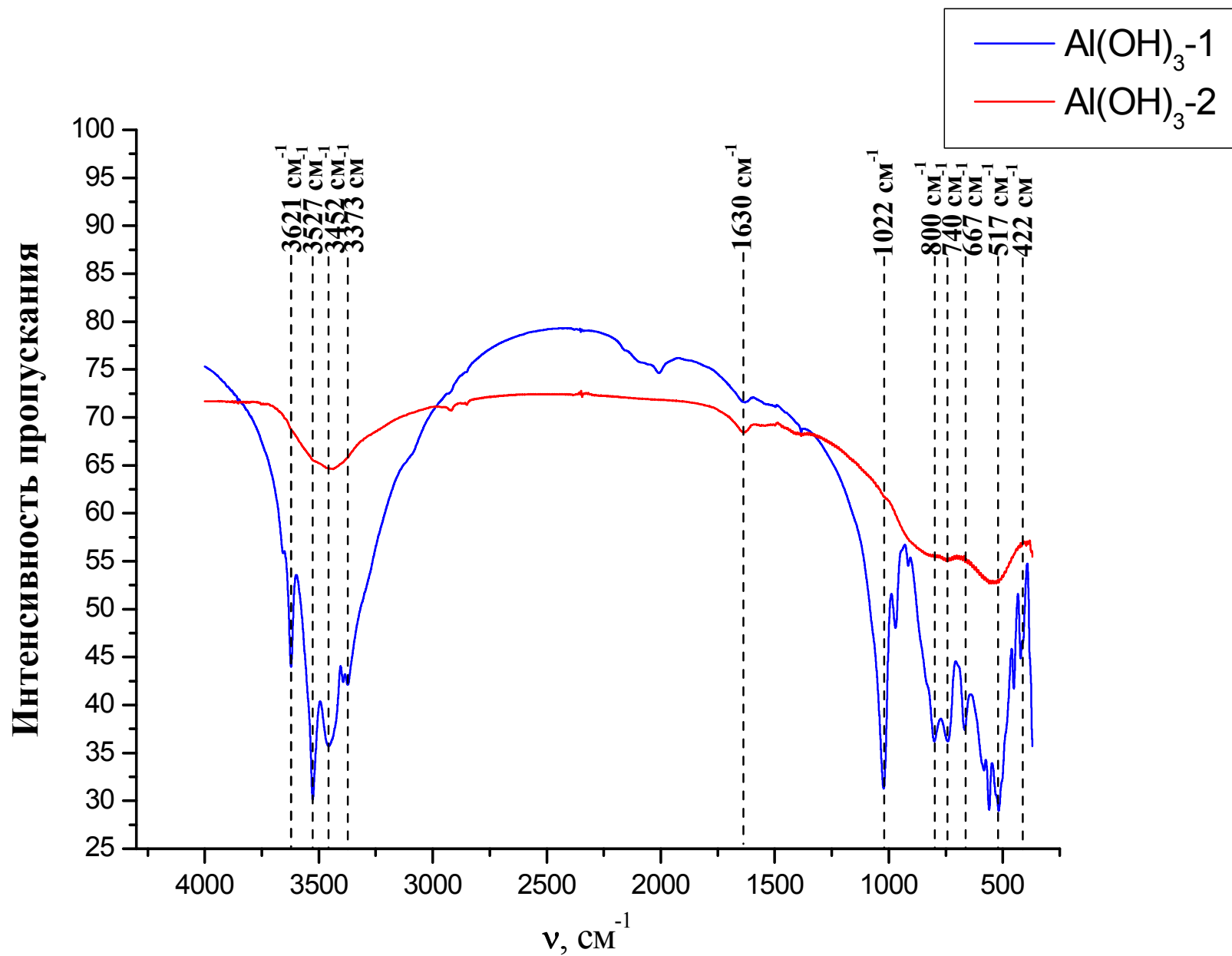


Рис.4.1. ИК спектры гидроксида алюминия $\text{Al(OH)}_3\text{-1}$ и вещества, которое было получено после проведения термогравиметрического анализа $\text{Al(OH)}_3\text{-1}$ (обозн. $\text{Al(OH)}_3\text{-2}$). Спектры сняты с таблеток в КВг.

Таблица 4.1. Данные ИК-спектроскопии $Al(OH)_3-1$

| Частота колебаний, cm^{-1} | Характеризация | Интенсивность пропускания, % |
|------------------------------|---|------------------------------|
| 3621 | валентные колебания связи -ОН | 44 |
| 3527 | | 30 |
| 3452 | валентные колебания ассоциированных гидроксидов оксигидроксида алюминия | 36 |
| 3373 | | 42 |
| 1630 | деформационные колебания воды | 72 |
| 1022 | деформационные колебания групп -ОН гидроксидов | 31 |
| 970 | | 48 |
| 800 | | 36 |
| 740 | | 36 |
| 667 | | 37 |
| 559 | Колебания связи Al-O | 30 |
| 517 | | 30 |
| 451 | | 42 |
| 422 | | 45 |

Таблица 4.2. Данные ИК-спектроскопии $Al(OH)_3-2$

| Частота колебаний, cm^{-1} | Характеризация | Интенсивность пропускания, % |
|------------------------------|---|------------------------------|
| 3527 | валентные колебания связи -ОН | 67 |
| 3452 | валентные колебания ассоциированных гидроксидов оксигидроксида алюминия | 65 |
| 1630 | деформационные колебания воды | 72 |
| 740 | деформационные колебания групп -ОН гидроксидов | 55 |
| 540 | колебания связи Al-O | 53 |

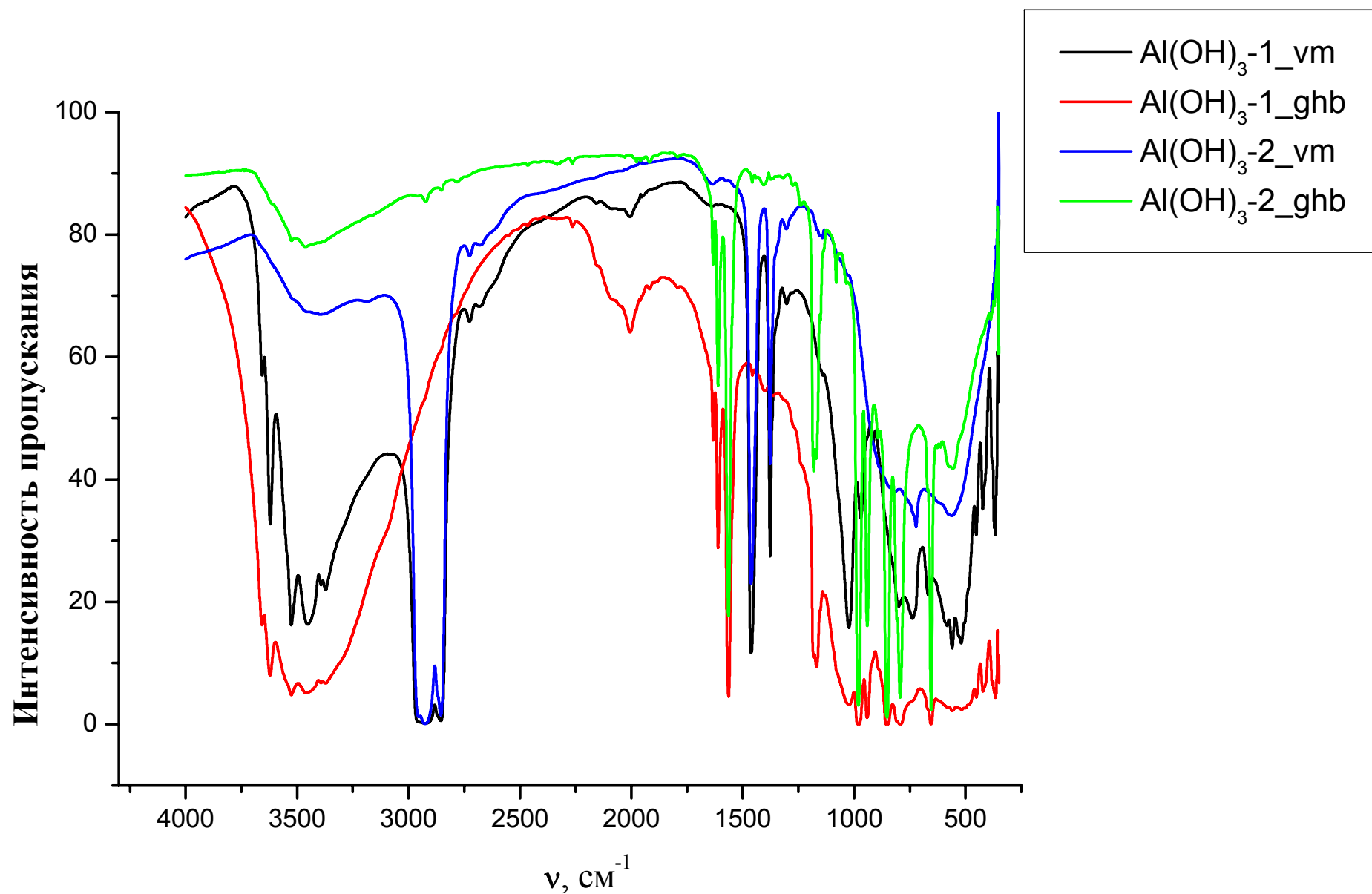


Рис.4.2. ИК спектры Al(OH)_3 -1 и Al(OH)_3 -2 в вазелиновом масле (vm) и гексахлорбутадиене (ghb).

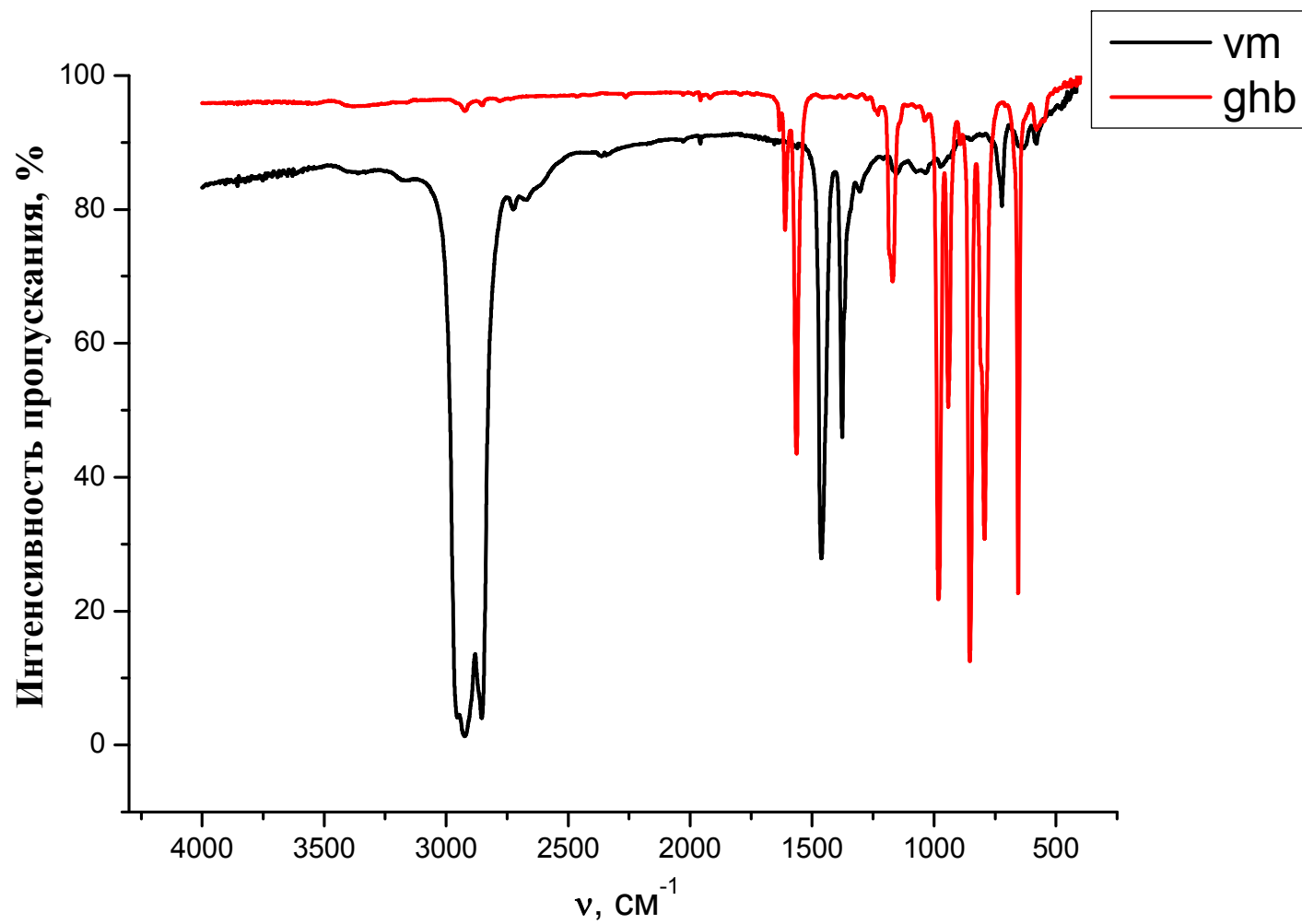


Рис.4.3. ИК спектры вазелинового масла (vm) и гексахлорбутадиена

Задача №2. Исследование ИК-спектров пивалата церия

Введение

Пивалаты (триметилацетаты) редкоземельных элементов (III) представляют собой карбоксилаты с разветвленными алкильными радикалами (терт-бутил) и, в связи с этим, обладают хорошей летучестью, что делает их привлекательными прекурсорами для использования в CVD процессах. В частности, интерес представляет пивалат церия $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{HPiv})_3]_2$, т.к. он может быть использован как прекурсор для осаждения тонких пленок оксида церия CeO_2 , которые применяются в различных областях науки и техники (буферный подслои для осаждения пленок ВТСП, химические сенсоры и т.д.). Также изучение карбоксилатов церия может быть интересно с точки зрения стабилизации Ce (III) и Ce (IV) в координационных соединениях [8].

Нами были проведены исследования ИК-спектров пивалата церия, снятых методом НПВО. Сделаны выводы о структурных превращениях, происходящих с комплексами Ce (III) в процессе синтеза пивалата церия.

Пивалевая кислота как лиганд

Пивалевая кислота (HPiv) представляет собой карбоксильную органическую кислоту с терт-бутильным фрагментом. Формула пивалевой кислоты представлена на рисунке 4.4.:

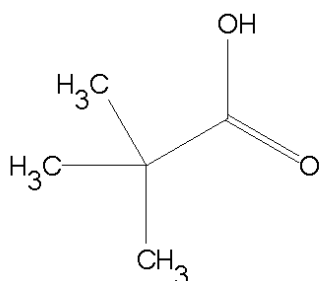


Рис. 4.4. Структурная формула пивалевой кислоты

Пивалевая кислота может выступать как лиганд. В случае Ce (III) возможны два варианта координации, которые представлены на Рис.

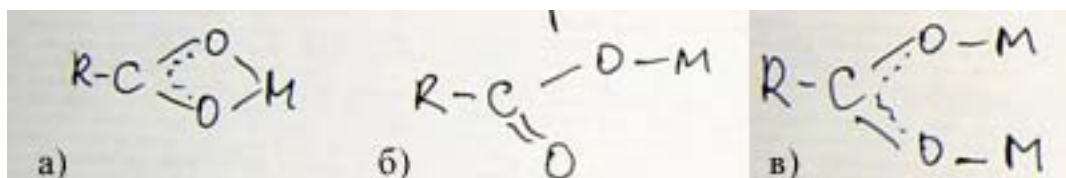


Рис. 4.5. Возможные типы координации карбоксилатных лигандов

С пивалевой кислотой церий (III) образует биядерный комплекс, где остатки пивалевой кислоты выступают в качестве мостика (см. Рис. в). Дополнительные возможности для координации в комплексе церия (Ce (III) – КЧ = 8) могут быть заняты либо водой, либо пивалевой кислотой.

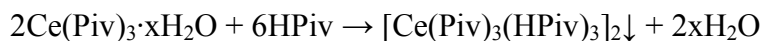
Синтез пивалата церия (III)

Синтез пивалата церия $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{HPiv})_3]_2$ проходит в две стадии:

1) Синтез водного пивалата:



2) Перекристаллизация из н-гексана в избытке HPiv:



Результаты

Полученный на каждой стадии продукт выделялся и в виде порошка снимался на ИК-спектрометре методом НПВО. Полученные спектры представлены на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и **Ошибка! Источник ссылки не найден..7.**

Из приведенного спектра (рис.4.6.) видно, что водный пивалат (продукт первой стадии синтеза) содержит в качестве лигандов как воду, так и гидроксильные группы, а остатки пивалевой кислоты присутствуют в комплексе только в качестве мостиковых лигандов, так как полоса поглощения, относящаяся к СО колебаниям в карбоксильной группе сильно смещена в область низких частот (1520 см^{-1}) по сравнению со значением частоты поглощения СО колебаний свободной карбоксильной группы ($1700 - 1780 \text{ см}^{-1}$). Из спектра на **Ошибка! Источник ссылки не найден..7.** видно, что в пивалате церия, перикристаллизованном из н-гексана в присутствии избытка пивалевой кислоты, отсутствует вода, но присутствуют немостиковые лиганды пивалевой кислоты HPiv. Об этом можно судить по появлению в спектре вещества полосы поглощения с максимумом на 1686 см^{-1} , который соответствует СО колебаниям карбокси-группы в координированной пивалевой кислоте. Положение этого пика также смещено в длинноволновую область по сравнению с СО колебаниями свободной карбоксильной группы, но не так сильно как в случае мостиковых группировок (1520 см^{-1}).

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы образцы водного и безводного пивалатов церия (III)
2. Проведена интерпретация полученных ИК-спектров, сделаны выводы о координации лигандов воды и пивалевой кислоты в комплексах.

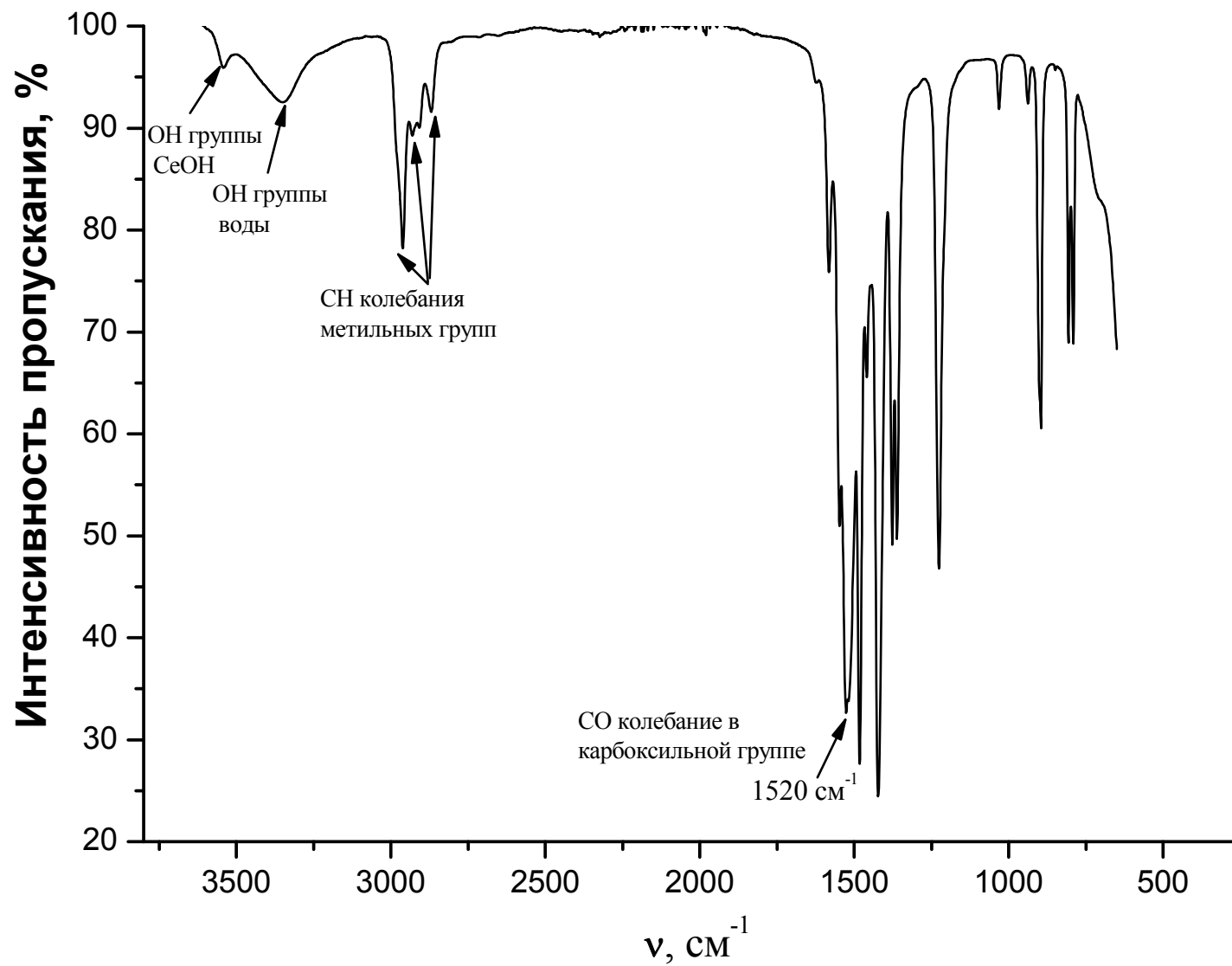


Рис. 4.6. ИК спектр $\text{Ce}(\text{Piv})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

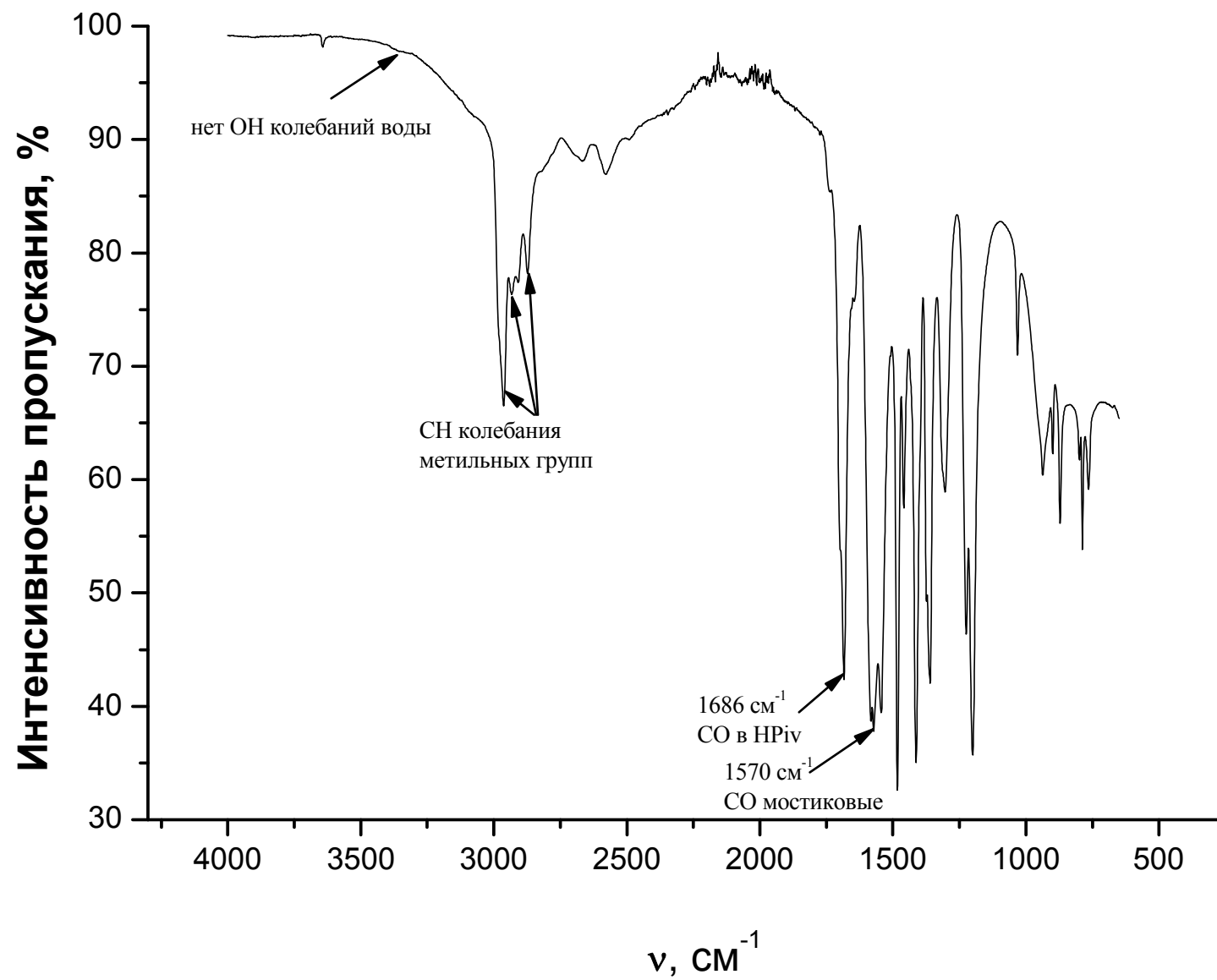


Рис. 4.7. ИК спектр $[\text{Ce}(\text{Piv})_3(\text{HPiv})_2]$

Задача №3. Исследование реакции восстановления хинонов до углеводов методом ИК-спектроскопии

При восстановлении кетонного кислорода в хинонах (виолантрон и изовиолантрон) под действием цинковой пыли (схемы реакций приведены на рис.4.8.) оказалось, что продукты и исходные вещества в реакциях сходны по химической структуре и подвижности в хроматографических системах, что сильно затрудняет их анализ с помощью этих методов. Возникла необходимость экспрессной оценки эффективности реакции. Для этого был проведен анализ ИК-спектров исходных веществ и продуктов реакции. Спектры виолантрона и продукта его восстановления – виолантрена приведены на рис.4.9., а спектры изовиолантрона и продукта его восстановления – изовиолантрена приведены на рис.4.10.

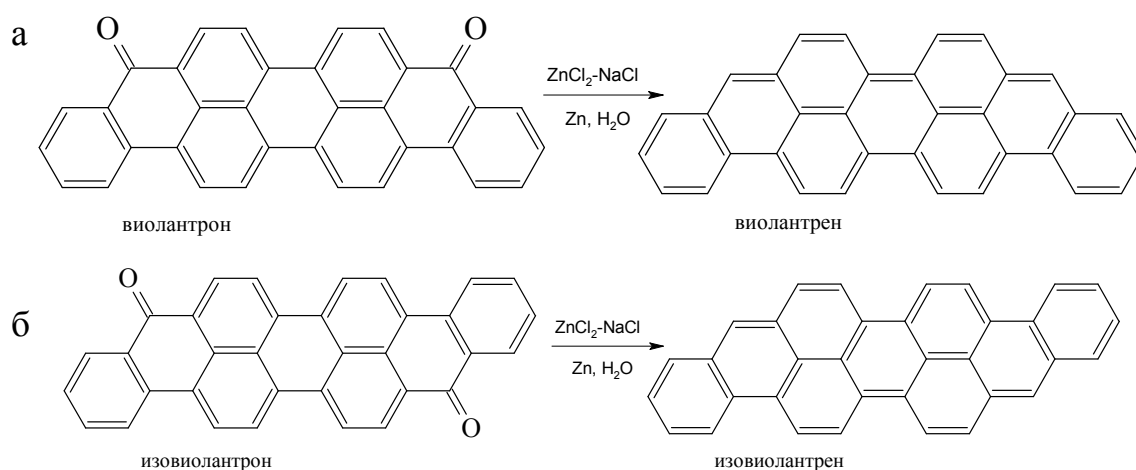


Рис.4.8. Схемы реакций восстановления кетонного кислорода в виолантроне (а) и в изовиолантроне (б)

Из ИК-спектров видно (см. рис.4.9. и рис.4.10.), что интенсивность поглощения C=O колебаний значительно уменьшается после восстановления относительно других полос в спектре, что свидетельствует о прохождении реакции восстановления хинонов. Также появляется высокоинтенсивный пик около 890 см⁻¹, который соответствует появлению нового колебания в системе C-H связей на ароматическом ядре.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии было доказано, что реакция восстановления хинонов цинковой пылью действительно протекает.

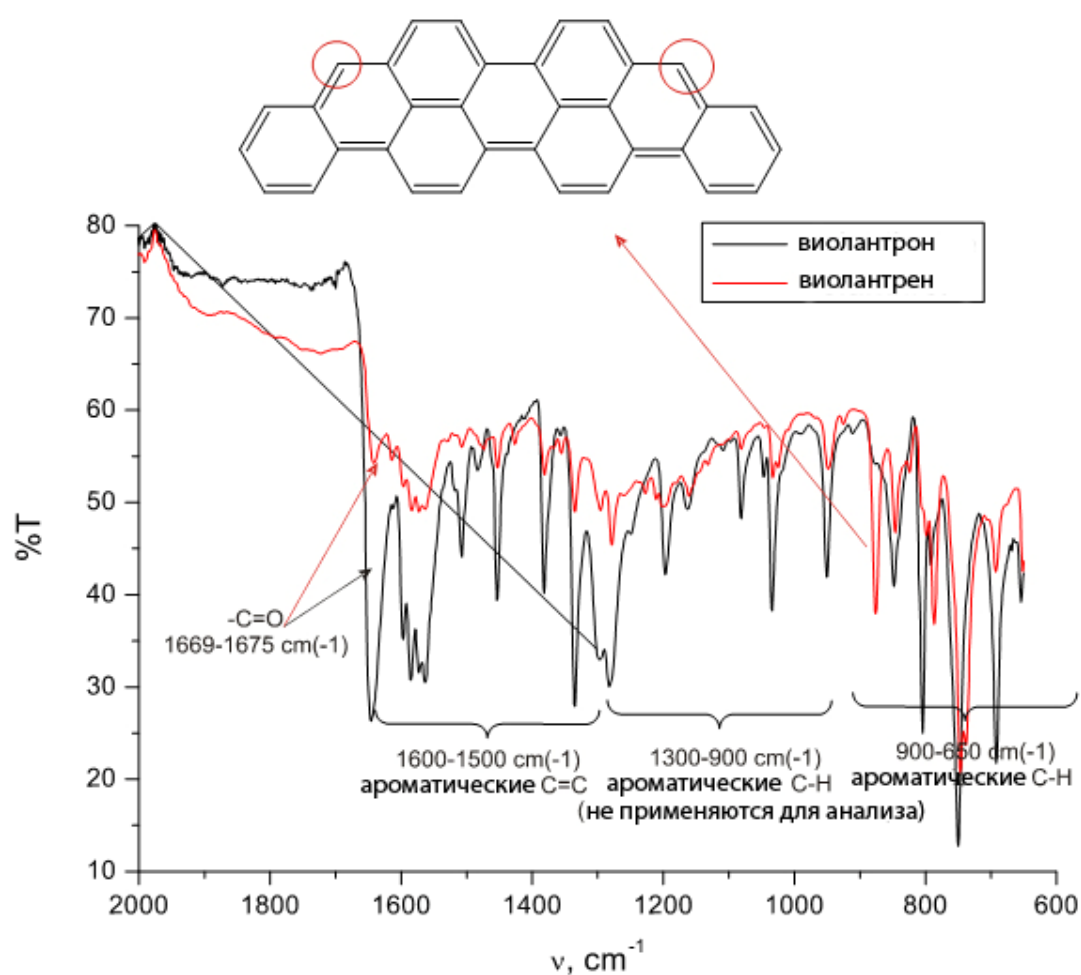


Рис. 4.9. ИК спектры виолантрона и продукта его восстановления – виолантрена.

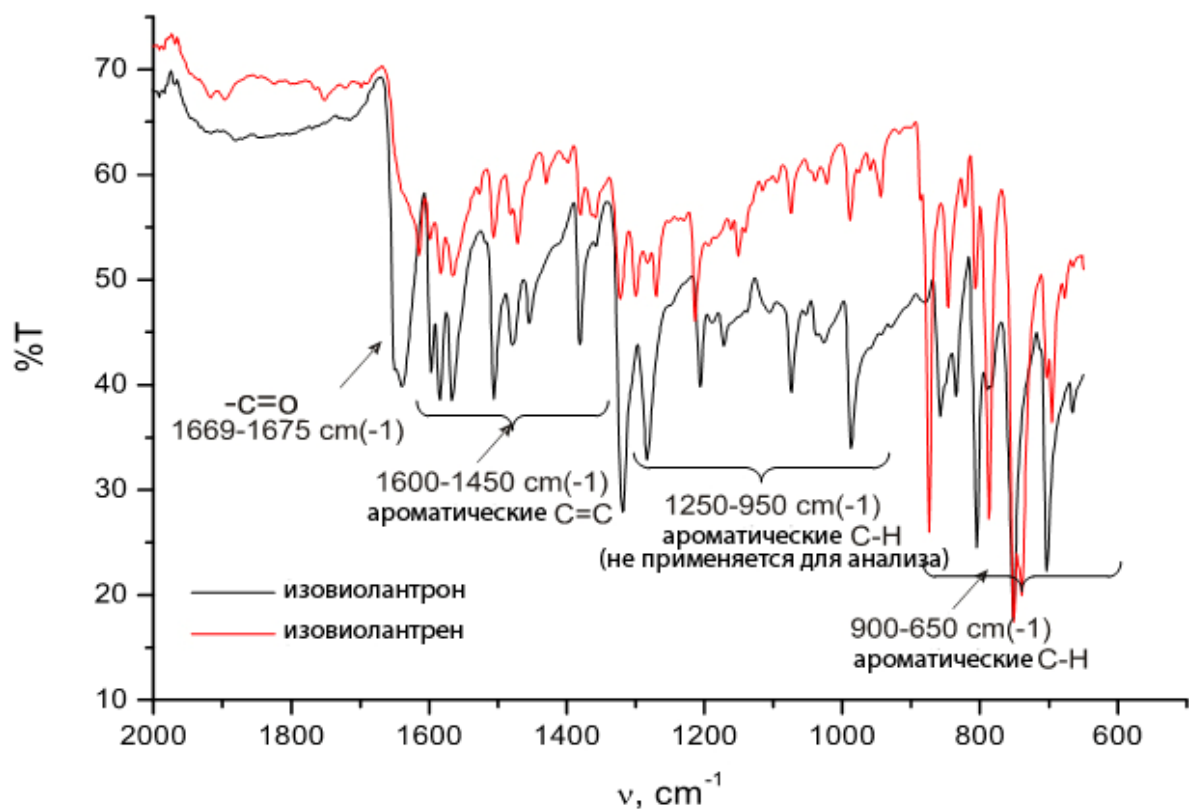
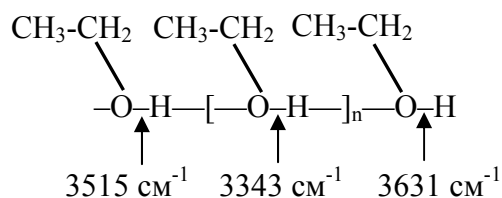


Рис. 4.10. ИК спектры изовиолантрона и продукта его восстановления – изовиолантрена.

Задача № 4. Исследование процесса образования водородной связи в растворах этилового спирта в четыреххлористом углероде методом ИК-спектроскопии

Известно[9], что молекулы этилового спирта образуют между собой водородную связь. Целью данной задачи стало исследование этого процесса в растворах этилового спирта в четыреххлористом углероде различной концентрации. На рис.4.11. приведены спектры пропускания с растворов C_2H_5OH в CCl_4 с различной концентрацией этилового спирта. Полосы валентных колебаний CH групп при 2974, 2926 и 2890 cm^{-1} не изменяются с изменением концентрации (см. рис.4.11, табл. 4.3.). Полосы поглощения 3631, 3508 и 3343 cm^{-1} связаны с поглощением мономерной, димерной и полимерной гидроксильных групп, соответственно. Этиловый спирт существует в мономерной форме при концентрациях, не превышающих 0,01 М, а сильное поглощение полимерной группы OH становится явным при концентрации 1,0 М.

Полоса 3631 cm^{-1} , обусловленная концевым “мономерным” гидроксилом, в истинном мономере слегка сдвинута в сторону более высоких частот (концевой гидроксил поглощает при 3620 cm^{-1} , а мономер – при 3650 cm^{-1}).



Таким образом, методом ИК-спектроскопии был исследован процесс образования водородной связи в растворах этилового спирта в четыреххлористом углероде.

Таблица 4.3. Частоты колебаний некоторых групп атомов в растворах C_2H_5OH в CCl_4

| Частота колебаний, cm^{-1} | Характеризация |
|------------------------------|--|
| 3631 | поглощение мономерной гидроксильной группы |
| 3508 | поглощение димерной гидроксильной группы |
| 3343 | поглощение полимерной гидроксильной группы |
| 2974 | валентные колебания $-CH$ группы |
| 2926 | |
| 2890 | |

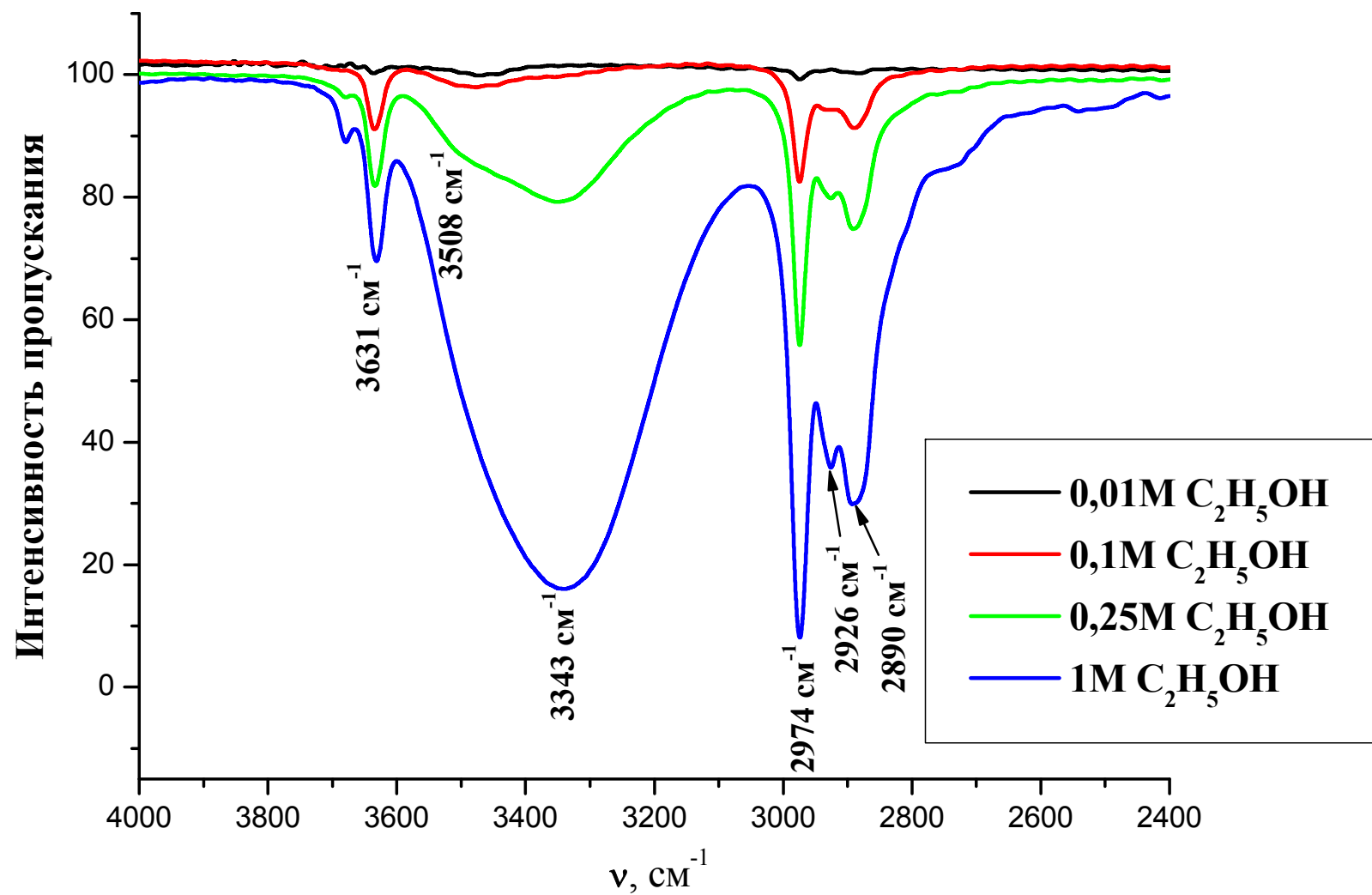


Рис.4.11. Спектры пропускания с растворов C_2H_5OH в CCl_4 с различной концентрацией этилового спирта

Задача № 5. Количественный анализ

Карбонат-гидроксиапатиты (карбонат ГАП) являются весьма перспективными биоматериалами, пригодными для восстановления или даже замены поврежденных костей, суставов и зубов [10].

Получающиеся при синтезе карбонат-гидроксиапатиты с различной степенью замещения гидроксильных групп и фосфат-ионов на карбонат-ионы обладают различными свойствами. В связи с этим, исключительно важной задачей является определение степени замещения карбонат ионов на анионы ГАП. При этом карбонат-ионы могут замещать в гидроксиапатите гидроксильные группы (карбонат-ГАП А типа) или фосфат-ионы (карбонат-ГАП Б типа) или и гидроксильные группы и фосфат-ионы (карбонат ГАП смешанного АБ типа).

Одним из наиболее подходящих методов для решения этой задачи является метод ИК-спектроскопии, который позволяет количественно определить содержание карбоната, замещающего те или иные ионы, поскольку частоты колебаний карбонат-ионов в карбонат-ГАП А и Б типа будут отличаться.

В рамках данной задачи практикума проводился количественный анализ карбоната кальция в его механической смеси с гидроксиапатитом методом ИК-спектроскопии с использованием приставки для снятия спектров диффузного отражения. На первом этапе настоящей работы проводился подбор оптимальной концентрации ГАП в его смеси с бромидом калия. Для этого были сняты ИК-спектры со смесей с массовым отношением гидроксиапатита и бромида калия 1/15, 1/7, 1/3, 1/1 (рис.4.12.). При соотношении ГАП:KBr = 1:15 интенсивность колебаний недостаточно высока, однако при увеличении соотношения ГАП:KBr до 1/1 полосы колебаний уширяются и размываются. В связи с чем, в качестве оптимальной концентрации ГАП было выбрано соотношение ГАП:KBr=1:7, которое было использовано в дальнейшем количественном анализе карбоната кальция в его механической смеси с гидроксиапатитом.

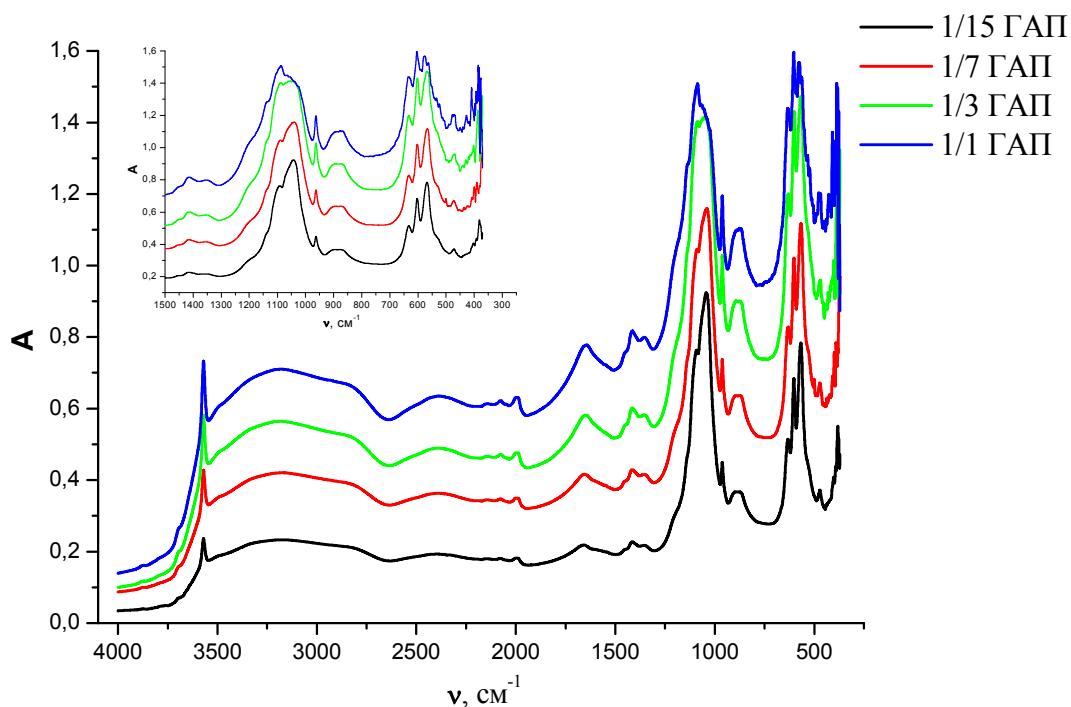


Рис.4.12. ИК спектры смесей с различным соотношением ГАП и КВг.

На втором этапе работы был построен градуировочный график для содержания карбоната. Для этого были сняты ИК-спектры с чистого карбоната кальция и со смесей с оптимальным соотношением ГАП:КВг = 1:7 и различными массовыми содержаниями карбоната в смеси с ГАП (5, 10, 20, 30%). Полученные спектры представлены на рис.4.13. и 4.14.

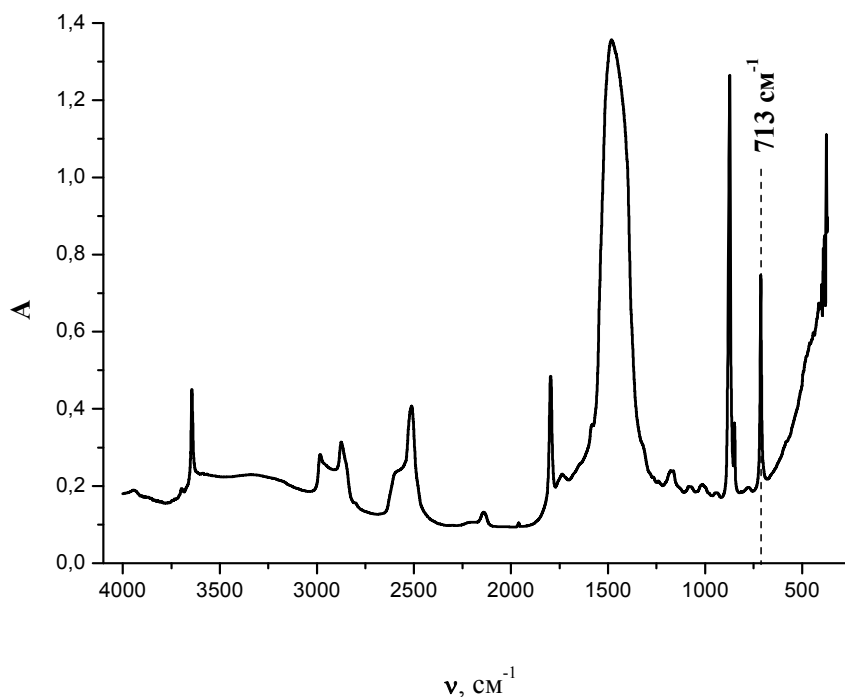


Рис.4.13. ИК спектр с карбоната кальция в его смеси с КВг в соотношении 1/1

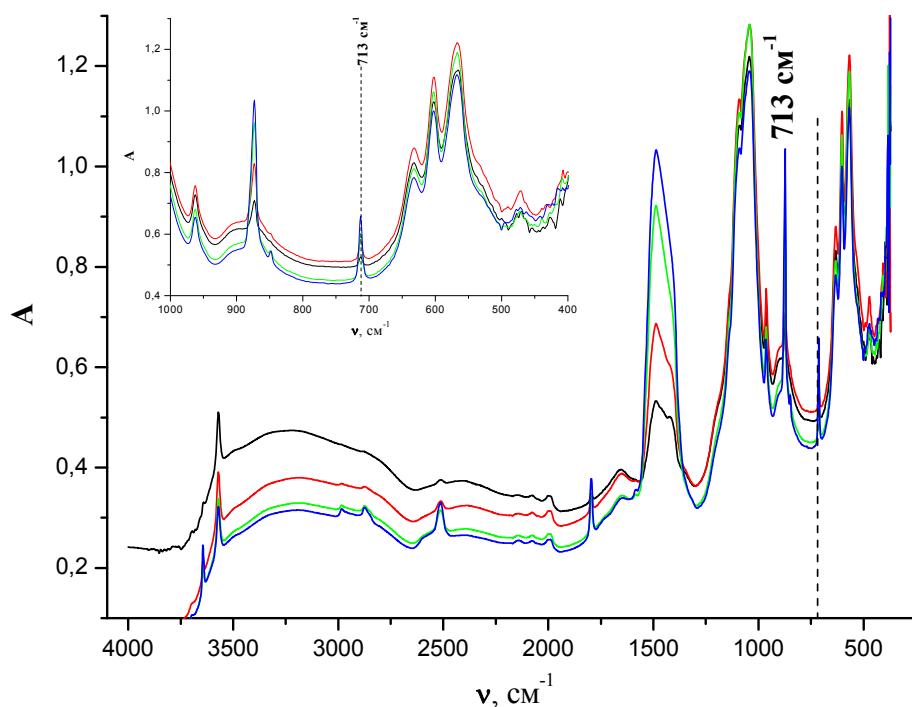


Рис. 4.14. ИК спектры со смесей карбонат-ГАП с различным содержанием карбоната

Для построения градуировочного графика был выбран карбонатный аналитический пик при 713 см^{-1} , так как он в наименьшей степени перекрывается с другими пиками. Для всех спектров, снятых со смесей карбонат-ГАП, пики при 713 см^{-1} были описаны функцией Гаусса в программе Origin 7.5 и были определены их параметры: интегральная

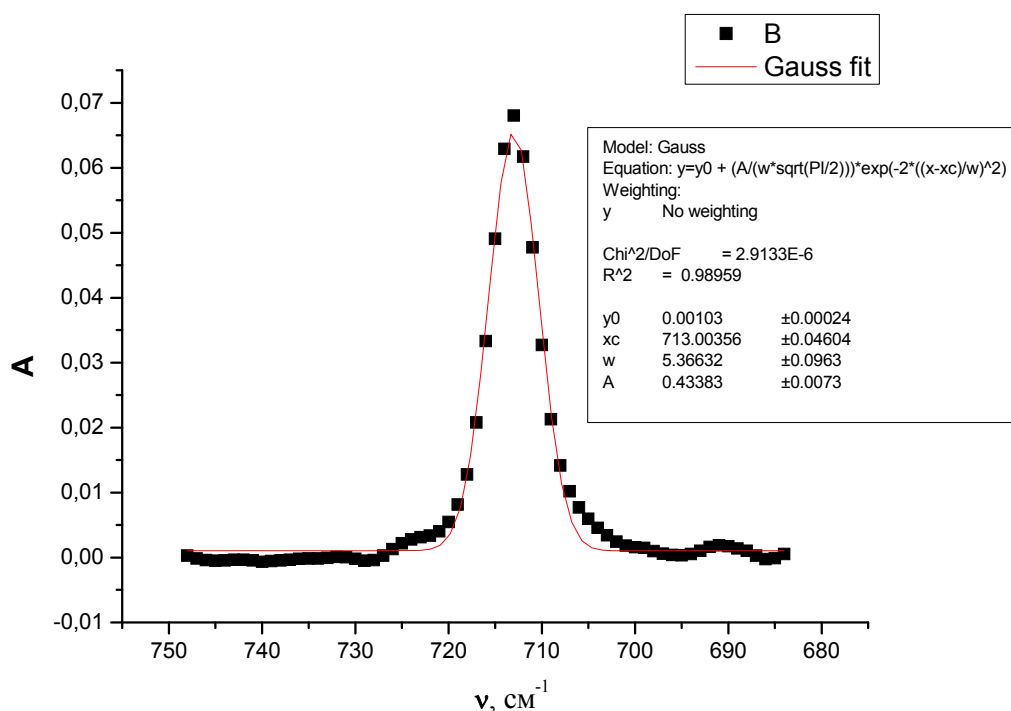


Рис. 4.15. Описание аналитического пика при 713 см^{-1} функцией Гаусса

интенсивность, положение и интенсивность фона (рис.4.15.).

Используя эти данные, был построен градуировочный график, представляющий собой зависимость интегральной интенсивности аналитического пика при 713 см^{-1} от массового содержания карбоната в механической смеси с ГАП (рис.4.16.).

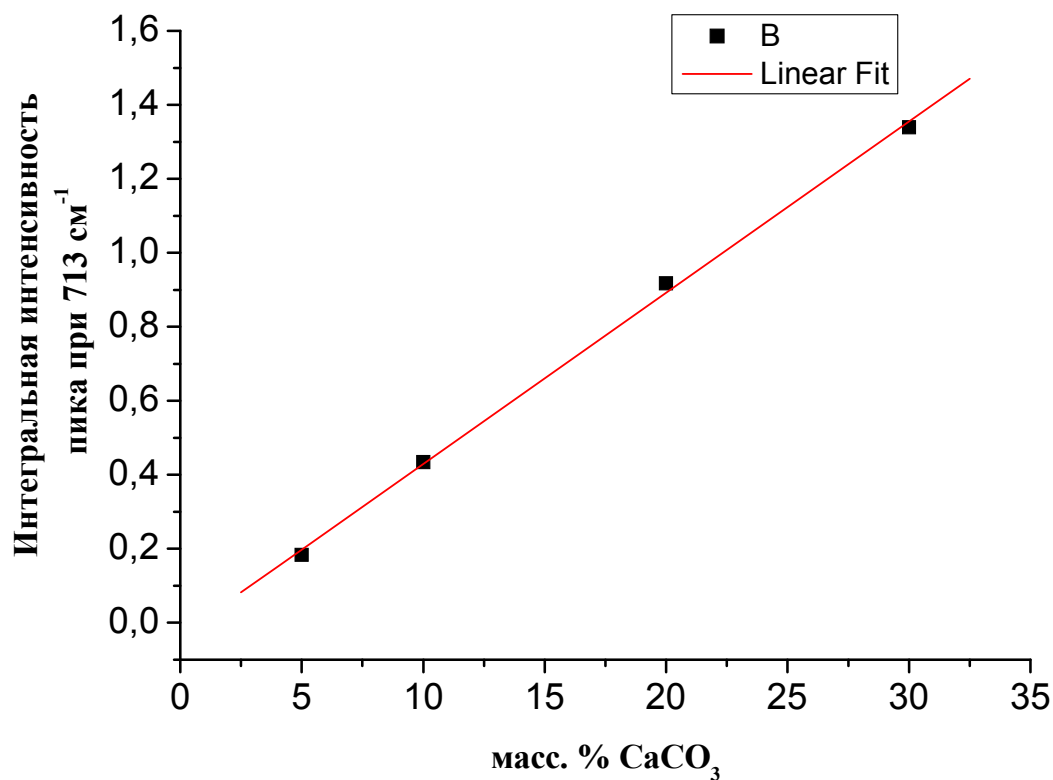


Рис. 4.16. Градуировочный график для карбоната кальция в смеси с ГАП

Данная зависимость хорошо описывается линейной функцией, что позволяет ее использовать как градуировочный график для определения содержания карбоната в смеси с ГАП. Такие же зависимости можно построить отдельно для альфа-замещенного карбонатного ГАП и отдельно для бета-замещенного карбонатного ГАП и определять содержание карбоната.

Таким образом, в настоящей работе была показана возможность использования метода ИК-спектроскопии для решения конкретных задач количественного анализа.

6. Список литературы

1. М. Отто “Современные методы аналитической химии”, изд. Техносфера, 2003, 1 том, стр.151-153, 225-239.
2. А.А. Мальцев “Молекулярная спектроскопия”, изд. Московского Университета, 1980, стр.7-13.
3. Ю.А. Зотов “Основы аналитической химии. Методы химического анализа ”, том 2, изд. Высшая школа, 2004, стр.206-207.
4. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков, “Физические методы исследования в химии”, изд. Мир, 2003.
5. Д. Канделл, Прикладная инфракрасная спектроскопия, Мир, Москва, 1970.
6. . А.И. Григорьев, Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений, Издательство МГУ, 1997.
7. Л.А. Марченко, “Влияние модификаторов на сорбцию ионов тяжелых металлов”, <http://kubstu.ru/fh/fams/st2815.doc>.
8. M. Khudyakov, N. Kuz'mina, A. Pisarevskii, L. Martynenko, Cerium(III) Pivalate [Ce(Piv)₃(HPiv)₃]₂: Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Stability, Russian Journal of Coordination Chemistry, Vol. 28, No. 7, 2002, pp. 521–525.
9. Н.Д. Соколов, “Водородная связь”, Успехи физических наук, т.LVII, вып.2, октябрь1955, с.205-278.
10. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/chemlife/teeth.html>
11. http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/special/ir_spectr_3.html
12. К. Накамото, “Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений”, изд. Мир, 1966.

7. Приложение. Краткие таблицы характеристических частот

Частоты характеристических колебаний связей в органических соединениях

Таблица 1. Частоты характеристических колебаний с участием атома водорода

| Группы | ν , см^{-1} | $I_{\text{отн}}$ | Отнесение и примечания |
|----------------------------------|--------------------------|------------------|---|
| R(OH) | 3620 ± 50 | с | $\nu(\text{OH})$ в неассоциированных молекулах при концентрации $< 0,01$ м/л |
| | 3500 ± 50 | с | В димерах |
| | 3300 ± 100 | с | В полиассоциатах, широкая расплывчатая полоса |
| | 3500 ± 100 | с | ВМС типа О-хлорфенола, резкая полоса, при разбавлении почти не меняется |
| | 2950 ± 250 | сл | ВМС типа салицилового альдегида, широкая расплывчатая полоса, при разбавлении не меняется |
| (R)NH ₂ | ~ 3500 | сл | Обычно две полосы $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, соотношение между ними: $\nu_{\text{s}} = 0,876\nu_{\text{as}} + 345$ |
| (R)NH ₂ | ~ 3400 | ср | |
| | 1600 ± 40 | ср | $\delta(\text{NH}_2)$ |
| (R) ₂ NH | 3330 ± 20 | сл | $\nu(\text{NH})$ |
| (R)NH ₃ ⁺ | ~ 3000 | с | Две полосы в указанной области ν_{as} и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ - широкие |
| (R) ₃ NH ⁺ | 2500 ± 200 | с | $\nu(\text{NH})$ широкая полоса вступает в резонанс Ферми с обертонами |
| $\equiv\text{CH}$ | ~ 3300 | ср | $\nu(\text{CH})$ |
| | 650 ± 50 | ср | $\delta(\text{CCH})$ |
| $=\text{CH}_2$ | ~ 3085 | ср | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ |
| | ~ 2975 | ср | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ |
| | ~ 420 | | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| | ~ 910 | с | $\pi(\text{CH}_2)$ |
| R-CH ₃ | 2960 и 2870 | с, ср | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ |

| | | | |
|----------------------|--------------|------|--|
| R-CH ₂ -R | ~2925 и 2850 | с, с | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
|----------------------|--------------|------|--|

Таблица 2. Частоты характеристических колебаний с участием тройных и алленовых связей

| Группа | ν , см ⁻¹ | I _{отн} | Отнесение и примечания |
|------------------------------|--------------------------|------------------|--|
| (R)C≡N | 2235 ± 25 | с-ср | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, при сопряжении понижается, при комплексообразовании повышается |
| RN ₂ ⁺ | 2260 ± 20 | | Вал. колеб. диазониевой группы |
| RN ₃ | 2140 ± 20 | | Вал. колеб. N ₃ в азидах |
| C≡C | 2120 ± 20 | сл | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в концевом положении |
| | 2130 ± 30 | оч. сл | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в центральном положении |
| C=C=C | ~1950 | | Колебания алленовой группы, иногда расщепляется |
| (R)N=C=O | 2260 | оч. сл | Колебания изоцианатной группы |
| (R)S-C=N | 2160 ± 20 | с | Колебания тиоцианатной группы |
| (R) ₂ C=C=O | 2150 | | Колебания в кетенах |
| RC≡O ⁺ | 2250 ± 50 | оч. с | $\nu(\text{C}=\text{O})$ в катионах ацилия |

Таблица 3. Частоты характеристических колебаний с участием двойных связей и ароматических колец

| Группа | ν , см ⁻¹ | I _{отн} | Отнесение и примечания |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------|--|
| RHC=CH ₂ | ~1645 | ср | $\nu(\text{C}=\text{C})$. Интенсивность увеличивается, если двойная связь непосредственно соединена с O, Cl и т.д. При сопряжении с C=C, C=O и т.д. расщепляется на две и более полосы |
| RC=CH ₂ | ~1655 | ср | |
| цис-RHC=CHR | ~1660 | | |
| транс-RHC=CHR | ~1675 | сл | |
| R ₂ C=CHR | ~1670 | сл | |
| R ₂ C=CR ₂ | ~1670 | сл | |
| C=C аромат. кольца | ~1600 ~1580 ~1500 ~1450 | ср - сл | Различные колебания ароматического кольца. Интенсивность возрастает при сопряжении с заместителем. Полоса 1580 см ⁻¹ присутствует только в сопряженных системах, особенно сильна при п-замещении, например, |

| | | | |
|---------------------|------------------------|---------|--|
| | | | CH ₃ COC ₆ H ₄ ONH ₃ |
| R'R''C=O | 1730 ± 80 | с | ν(C=O), в этот интервал укладывается большая часть карбонильных соединений. Комплексообразование понижает ν(C=O) на 20-15 см ⁻¹ . Влияние замещения на ν(C=O) разобрано в таблице 4 |
| R'R''C=N-R | 1660 ± 30 | ср - с | ν(C=N) в открытой цепи. Сопряжение приводит к смещению в низкочастотную сторону. Комплексообразование может как снижать, так и повышать ν(C=N). |
| -C=N- (цикл.) | 1580 ± 30 | сл - ср | ν(C=N) в цикле. Сильно взаимодействует с ν(C=C), имеется несколько полос с колебаниями C=N. |
| -N=N- | 1600 ± 30 | сл - ср | ν(N=N) в азосоединениях. В азот. гетероциклах значение то же, что и для ν(C=C) и ν(C=N) кольца |
| (R)N=O | 1550 ± 50 | с | ν(N=O), частота сильно зависит от характера заместителей - донорные понижают ее, акцепторные повышают. Комплексообразование понижает |
| (RR'R'')N→O | 1275 ± 25 | с | ν(N→O) в окислах пиридинов и др. Донорные заместители понижают, акцепторные повышают ν(N→O). При комплексообразовании понижается |
| | 1280 ± 30 | с | ν(N→O) в окисях алифатических аминов |
| (R)O-N=O | 1640 ± 40 | оч. с | ν(N=O) в нитритах, обертоны 3300 см ⁻¹ |
| | 830 ± 20 | с | ν(N-O) |
| | 620 ± 70 | с | δ(ONO) |
| (R)-NO ₂ | 1555 ± 10 1370 ± 10 | с | ν _{as} (-NO ₂) и ν _s (NO ₂) в алифатических нитросоединениях |
| | 1540 ± 10 1350 ± 10 | с | Т.ж. в ароматических нитросоединениях |

| | | | |
|----------------------------------|------------------------|---------|---|
| (R)ONO ₂ | 1630 ± 20 1335 ± 75 | с | ν_{as} и $\nu_s(NO_2)$ в ковалентных нитратах |
| (R) ₃ P=O | 1335 ± 75 | оч. с | $\nu(P=O)$ в фосфорилгалогенидах |
| | 1255 ± 25 | с | Т.ж. в эфирах-фосфатах, фосфонатах, фосфинатах |
| | 1175 ± 25 | | Т.ж. в в фосфиоксидах R ₃ PO |
| | 1175 ± 25 | с | Т.ж. в амидах кислот и окисях фосфинов. Комплексообразование понижает $\nu(PO)$ на 20-100 см ⁻¹ |
| (R) ₃ P=S | 725 ± 25 | ср - сл | $\nu(P=S)$, малохарактеристична |
| (R) ₂ S=O | 1050 ± 10 | | $\nu(S=O)$ в сульфоксидах, обычным образом зависит от характера заместителя. При координации по O понижается, по S - повышается |
| (R) ₂ SO ₂ | 1380 ± 70 1120 ± 10 | с | $\nu_{as}(SO_2)$ и $\nu_s(SO_2)$ в сульфонах, сульфонамидах, сульфохлоридах |
| | 1200 ± 50 1045 ± 35 | с | Т.ж. в сульфокислотах |

Частоты колебаний карбонильной группы

Частоты характеристических колебаний карбонильной группы хорошо изучены. В спектрах это колебание проявляется интенсивной полосой поглощения в области приблизительно от 1650 до 1800 см⁻¹. Частота поглощения весьма сильно зависит от электронодонорных и акцепторных свойств заместителей при $\nu(C=O)$ группе.

Удобно в качестве исходной частоты выбрать частоту в насыщенных алифатических кетонах (например, ацетоне) - 1715 ± 10 см⁻¹.

При замене алкильных групп, на более акцепторные, частота поглощения будет повышаться, на более донорные - понижаться. При этом необходимо учитывать результат налегания этих двух эффектов - сопряжения и индукционного. Приведенные ниже структуры схематически указывают на причину смещения $\nu(C=O)$ в типичных случаях.

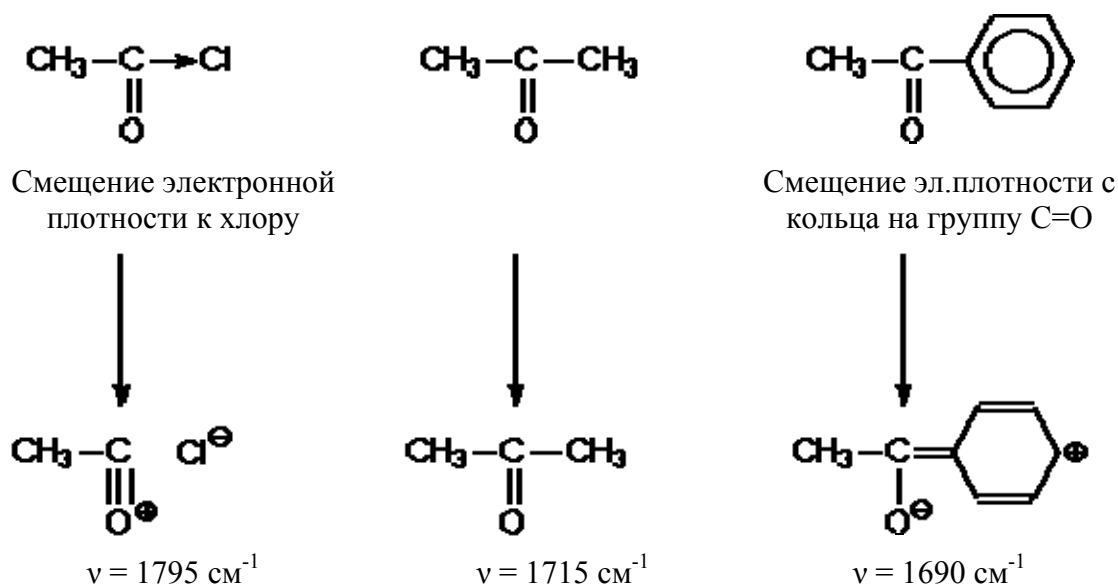


Таблица 4. Смещение полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при варьировании заместителя

Исходное соединение: диалкилкетон $\nu_0 = 1715 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

| X в CH_3COX | $\Delta \nu, \text{cm}^{-1}$ | X в CH_3COX | $\Delta \nu, \text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| $\text{CH}=\text{CHR}$ | -48 | CH_2Cl | 0 ... +25 |
| C_6H_5 | -20 | CHCl_2 | 0 ... +45 |
| H | +10 | RCO | +5 ... +10 |
| Hal | +80 | Цикло- C_3H_5 | -20 |
| OR | +20 | Цикло- C_5H_9 | +30 |
| ОН (мономерн.) | +45 | Цикло- C_6H_{11} | 0 |
| ОН (димерн.) | -5 | Цикло- C_7H_{13} | -10 |
| NH_2 (мономерн.) | -25 | | |

Таблица 5. Частоты характеристических колебаний с участием одинарных связей

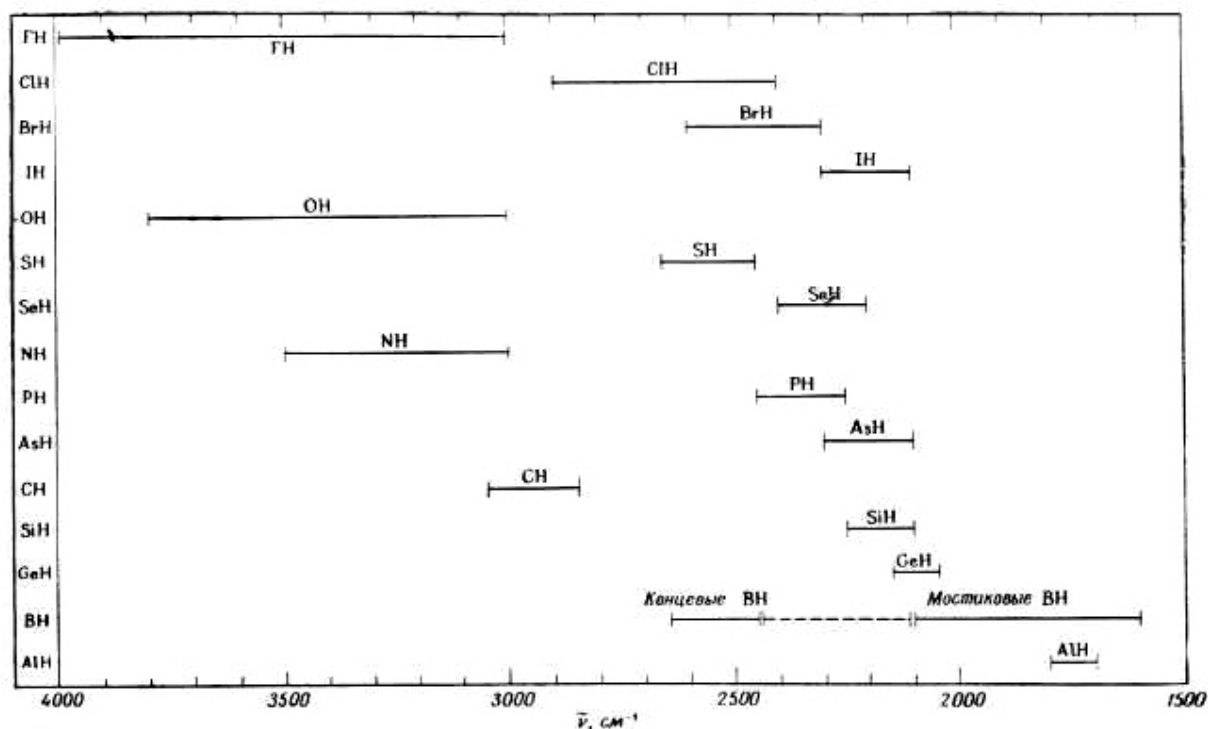
Колебания с участием одинарных связей обычно малохарактеристичны, что следует учитывать при идентификации функциональных групп.

| Группа | ν, cm^{-1} | $I_{\text{отн}}$ | Отнесение и примечания |
|--------|-----------------------|------------------|--|
| C–C | 1050 ± 10 | с - ср | C–C связей. Обычно наблюдается несколько полос. Для целей идентификации не применяется |
| C–O–C | 1105 ± 45 | с | $\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$ в ациклических эфирах |
| C–O–C | 1050 ± 10 | с | $\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$ в алкилариловых и алкилвиниловых эфирах |

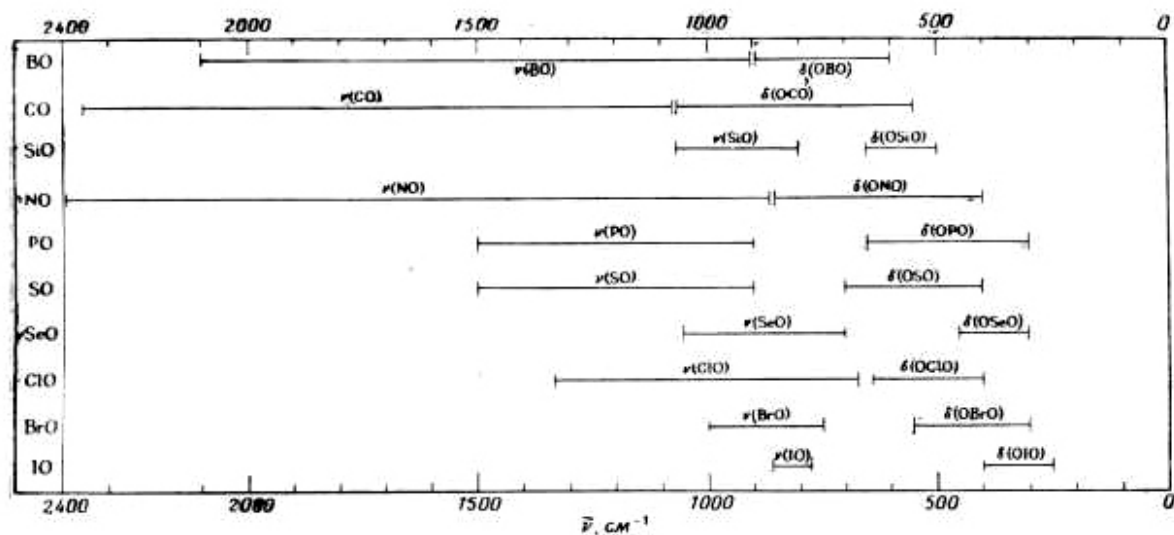
| | | | |
|--------------------|------------|------|---|
| C–O(H) | ~1050 | ср | ν(C–O) соответственно в первичных, вторичных и третичных спиртах, указания ориентировочны |
| | ~1100 | | |
| | ~1150 | | |
| C–O(H) | 1200 ± 20 | | ν(C–O) в фенолах |
| C–N | 1305 ± 55 | с | ν(C–N) в ароматических аминах и амидах |
| | 1230 ± 50 | ср | ν(C–N) в алифатических аминах и амидах |
| | 870 ± 10 | ср | ν(C–N) в нитросоединениях |
| C–F | 1050 ± 50 | с | В монофторзамещенных |
| | 1250 ± 150 | оч.с | В ди- и полифторзамещенных. Чем выше степень замещения, тем выше частота |
| C–Cl | 725 ± 25 | с | В монохлорзамещенных. В полихлорзамещенных выше - до 800 см ⁻¹ |
| C–Br | 650 ± 30 | с | |
| C–I | 500 | с | |
| P–O | 1000 | ср | В ароматических соединениях |
| Si–CH ₃ | 800 ± 50 | оч.с | Наблюдается наряду с δ(CH ₃) при 1360 см ⁻¹ |
| Si–Ph | 1430 | оч.с | Точное отнесение неизвестно |
| | 1115 ± 25 | оч.с | |
| P–O–C | 1040 ± 10 | оч.с | в алифатических эфирах |
| | 1215 ± 25 | ср | в ароматических эфирах |

Таблицы взяты из литературы[11].

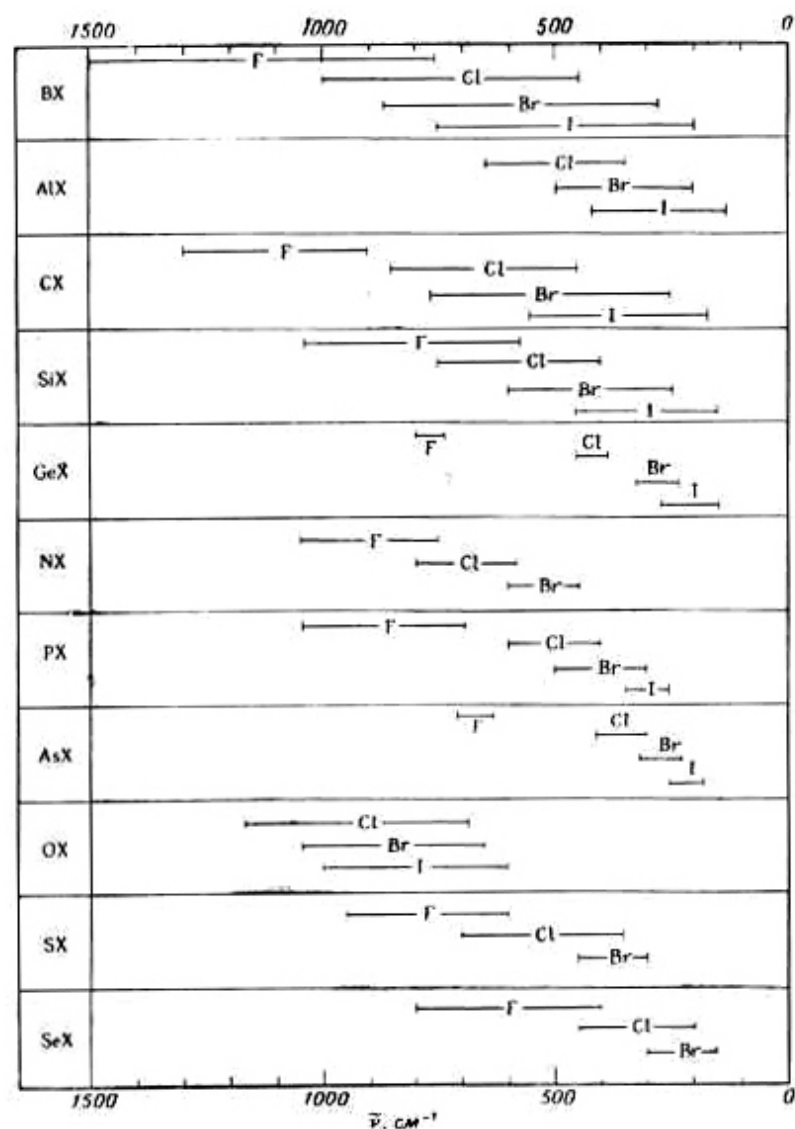
Частоты характеристических колебаний связей в неорганических соединениях



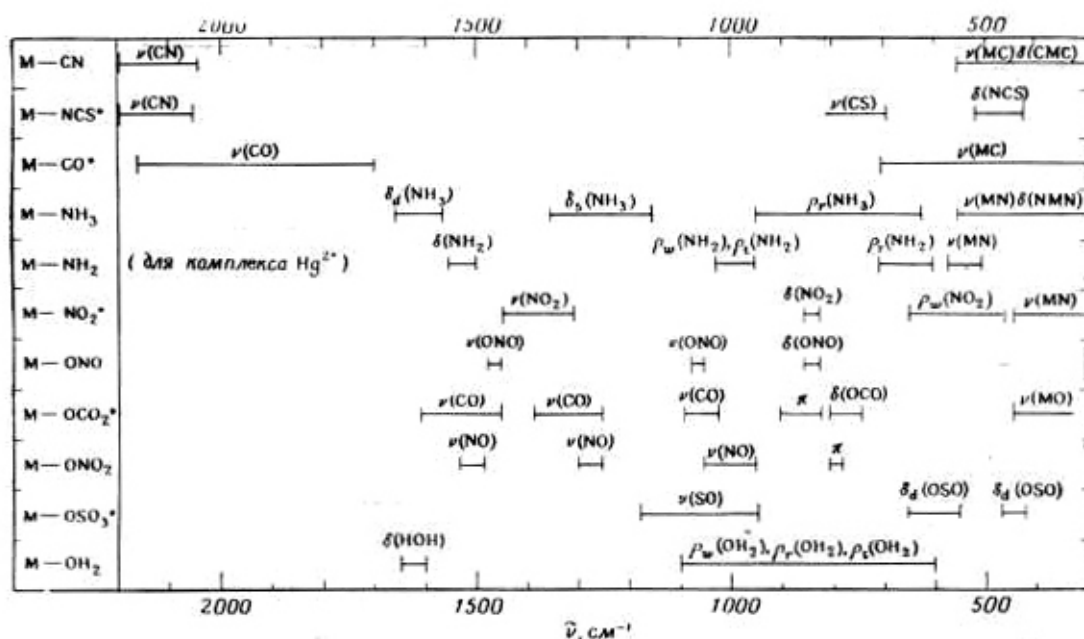
а. Частоты валентных колебаний с участием атомов водорода.



б. Частоты валентных и деформационных колебаний с участием атомов кислорода.

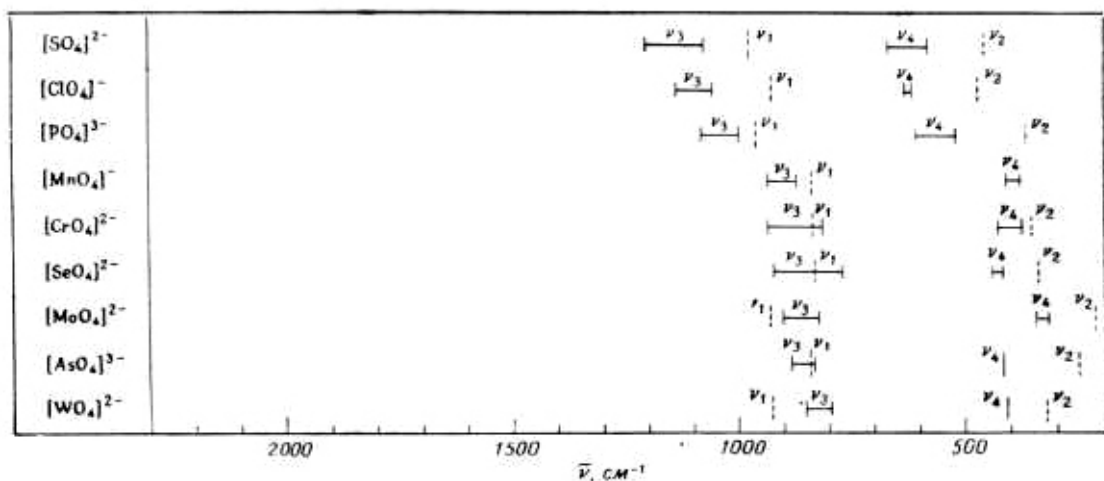
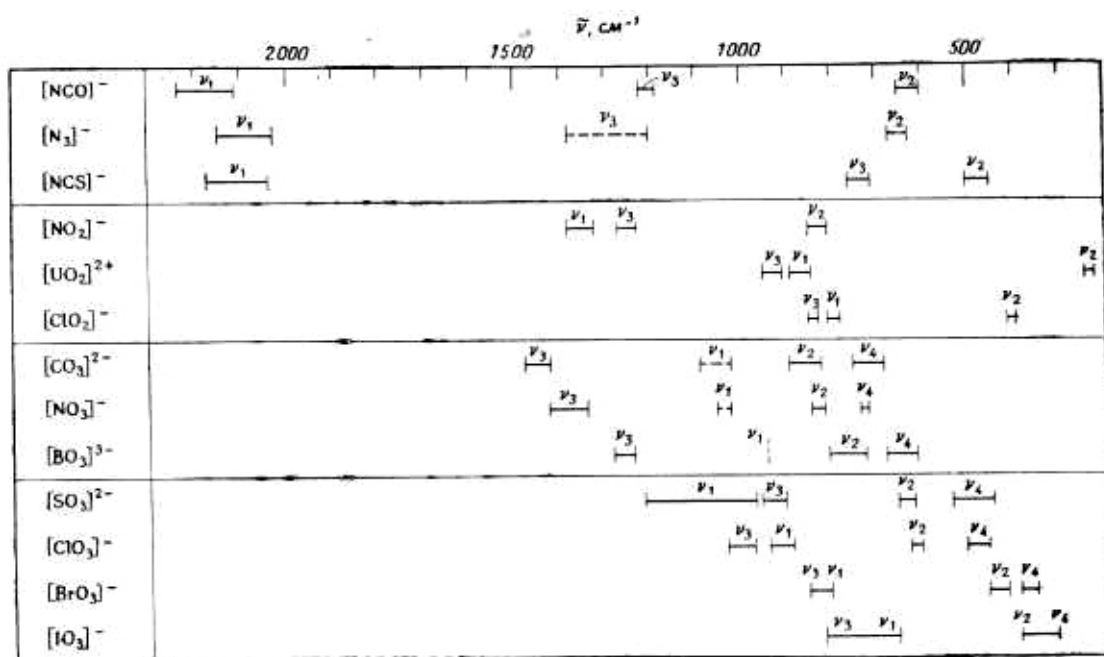


в. Частоты валентных колебаний с участием атомов галогенов (X).



д. Характеристические частоты колебаний комплексов металлов с простыми лигандами.

В случае лигандов, помеченных звездочкой, указаны интервалы частот для бидентатных и мостиковых комплексов.



г Характеристические частоты колебаний некоторых неорганических ионов (колебания, активные в спектре комбинационного рассеяния, отмечены пунктиром).

Таблицы взяты из литературы[12].