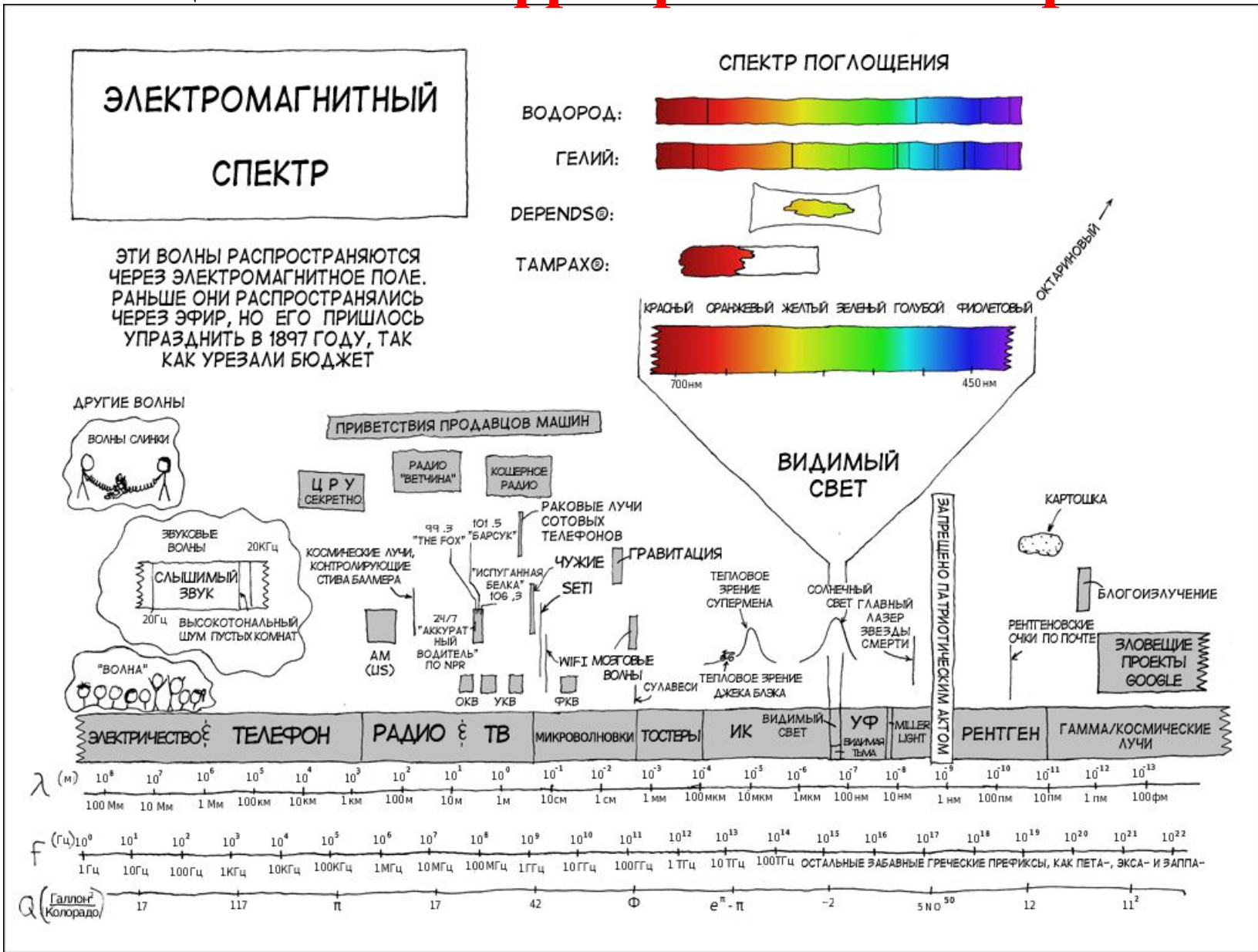


Основы техники лабораторных работ в химии

Лекция №6 Инфракрасная спектроскопия



- **Методы спектроскопии** основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением различной энергии.

Основные области электромагнитного излучения, используемые в химическом анализе

Область, метод	Характеристика энергии		Процесс	Объект
	λ , м	Другие величины		
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	$10^1 - 10^{-1}$	ν : 10 МГц – 1 ГГц	Изменение спинов ядер и электронов	молекула
Микроволновая	$10^{-1} - 10^{-3}$	$1/\lambda$: 0,1 – 10 см ⁻¹ ν : 3-300 ГГц	Изменение вращательных состояний	молекула (газы)
Оптическая, инфракрасная (ИК, КР)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$1/\lambda$: 10 – 13000 см ⁻¹ ν : 300 ГГц-400 ТГц	Изменение колебательных состояний	молекула
Оптическая, видимая, УФ	$10^{-6} - 10^{-8}$	Видимая: $\lambda=750-400$ нм; ν : 400-750 ТГц УФ: $\lambda=400 - 200$ нм; ν : 750ТГц-150 ПГц	Изменение состояний валентных электронов	молекула, атом
Рентгеновская	$10^{-8} - 10^{-10}$	ν : 30 ПГц-300 ЭГц E: 0,1 - 100 кэВ	Изменение состояний внутренних электронов	молекула, атом
Гамма – излучение (ядерно – физические)	$10^{-10} - 10^{-13}$	ν : >30 ЭГц E: 0,01 - 10 МэВ	Ядерные реакции	молекула, атом

Молекулярная спектроскопия

- Объединение атомов в молекулы создаёт уникальные энергетические состояния и, как следствие, уникальные спектры переходов между состояниями.

Молекулярные спектры могут быть связаны с различными:

- Спиновыми состояниями электронов и ядер
- Вращательными состояниями молекул
- Колебательными состояниями молекул
- Электронными состояниями молекул

Молекулярная спектроскопия

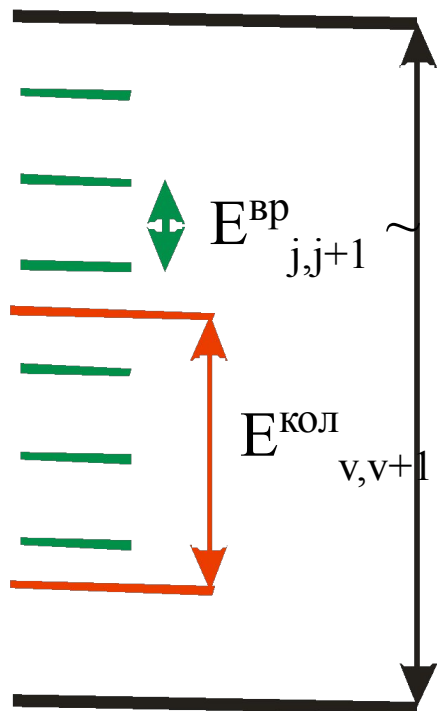
Энергия переходов

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\omega$$

ν – частота электромагнитного излучения (Гц, с^{-1})

λ – длина волны электромагнитного излучения (нм)

ω – волновое число (см^{-1})



$$E^{вр}_{j,j+1} \sim 10^{-5} - 10^{-3} \text{ эВ} = 10^{-3} - 0,1 \text{ кДж/моль}$$

$$E^{кол}_{v,v+1} \sim 10^{-3} - 10^{-1} \text{ эВ} = 0,1 - 10 \text{ кДж/моль}$$

$$E^e_{n,n+1} \sim 0,1 - 10^4 \text{ эВ} = 10 - 10^6 \text{ кДж/моль}$$

ИК- спектроскопия. Физические основы.

- Поглощение ИК-излучения молекулой можно сравнить с механической системой из двух атомов, связанными друг с другом безмассовой пружиной, которая может колебаться.
- ν - является частотой механического осциллятора, которая зависит от силы пружины и массы связанных атомов (m_1 и m_2).

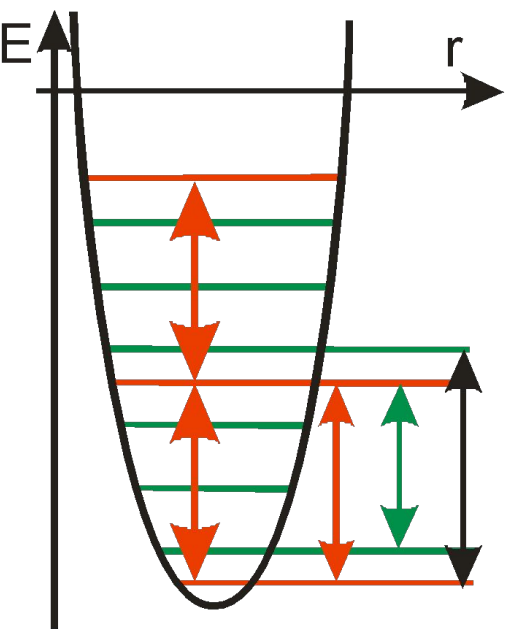
колебание связи в ИК –диапазоне

$$E_\nu = h\nu(\nu + 1/2)$$

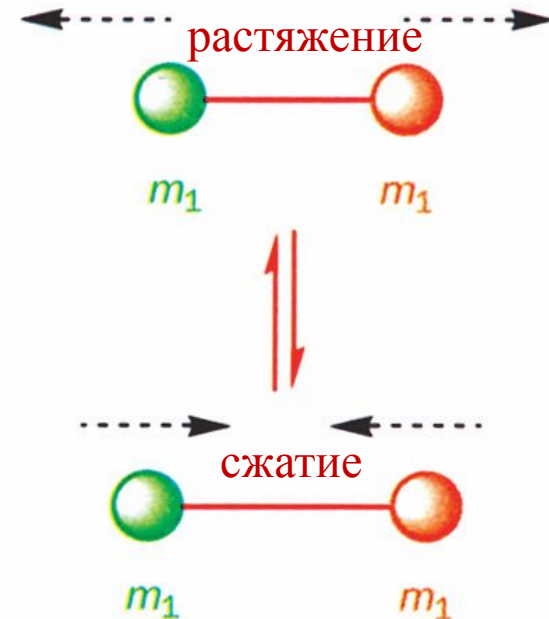
ν – частота колебания

ν – колебательное квантовое число (0, 1, 2, ...)

$$\Delta\nu = \pm 1$$



$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

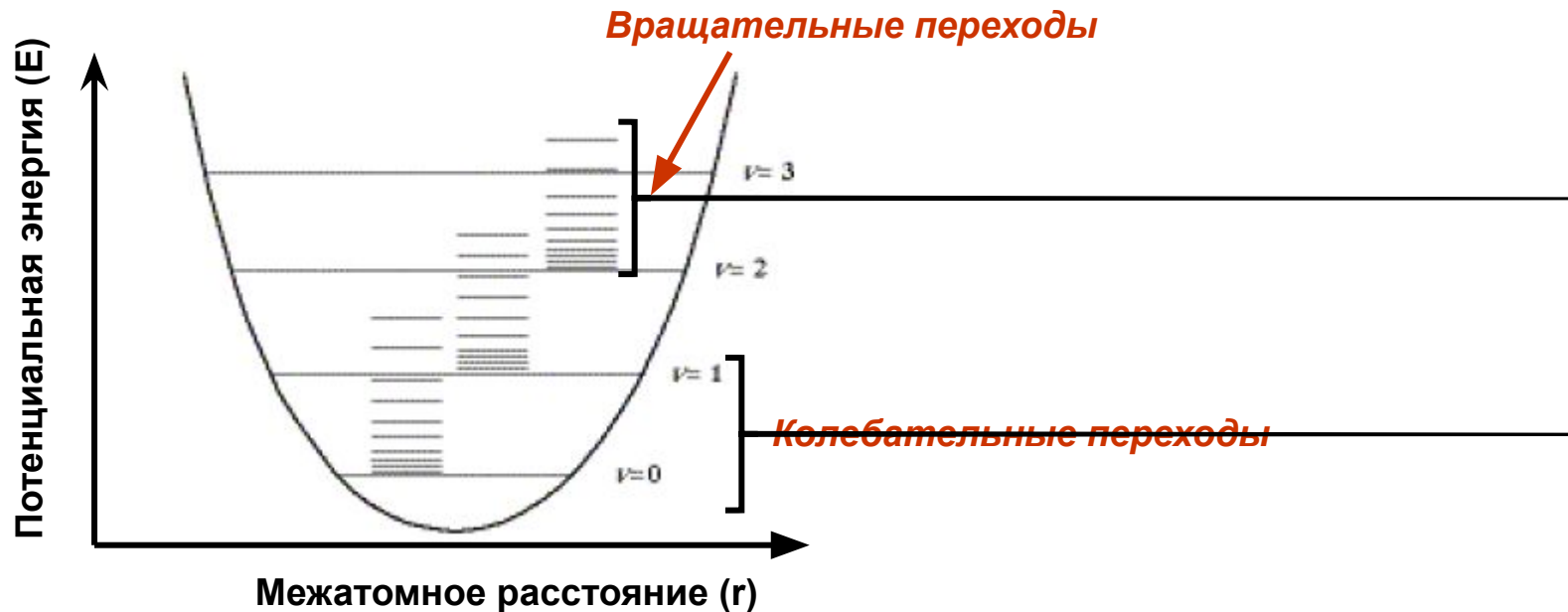


приведённая масса -

условная характеристика распределения масс в движущейся механической системе, зависящая от физических параметров системы (масс, моментов инерции, индуктивности и т. д.) и от закона её движения.

Инфракрасная спектроскопия

- Основана на поглощении ИК-излучения молекулами, приводящем к колебательным и вращательным переходам.



- Потенциальная энергия напоминает классический гармонический осциллятор.
- Гармонический осциллятор — система, которая при выведении её из положения равновесия испытывает действие возвращающей силы F , пропорциональной смещению x :
 - $F = -kx$, где k — постоянный коэффициент.

Колебательная спектроскопия

- ИК-спектроскопия изучает взаимодействия между веществом и энергией электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне. В результате происходит усиление колебательных и вращательных движений молекул. Больше проявление имеют колебательные движения, поэтому ИК-спектры, называются колебательными.

Спектрометры ИК находят широкое применение:

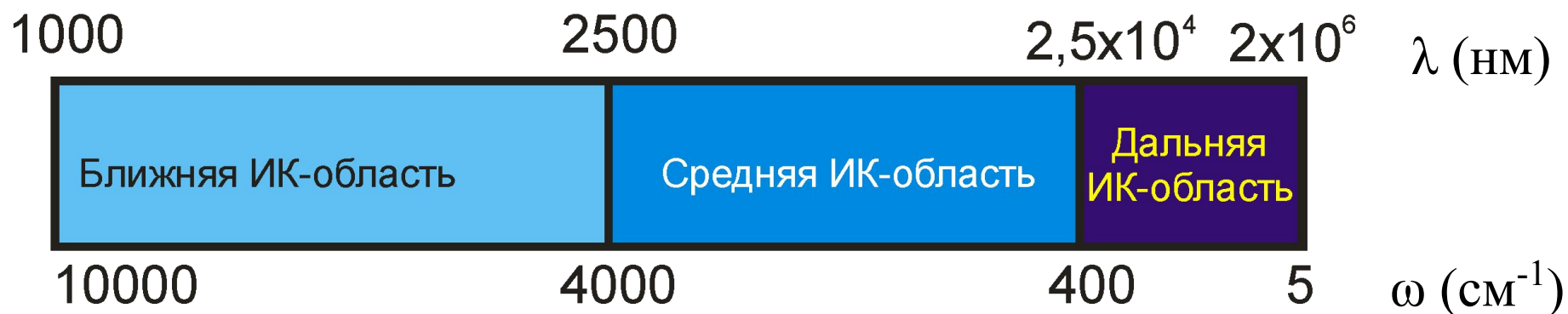
- в материаловедении для исследования любых типов неорганических и органических материалов, включая полупроводниковые элементы,
- в гемологии, минералогии для изучения драгоценных камней, минералов,
- в органической химии для изучения механизмов реакций и характеристики продуктов синтеза,
- при разработке и контроле различных производственных процессов,
- при проведении криминалистической и таможенной экспертиз,
- в фармацевтике при разработке и контроле производства таблетированных форм и кремов,
- в косметологии для оценки эффективности косметических средств,
- в биологии для изучения культур микроорганизмов, клеточных культур, тканей и природных волокон.

Колебательная спектроскопия в химии

- для идентификации веществ,
- определения отдельных хим. связей и групп в молекулах,
- для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий,
- различных видов изомерии,
- фазовых переходов,
- водородных связей,
- адсорбирующих молекул и катализаторов,
- для обнаружения микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду
- измерения размера наночастиц,
- исследования распределения напряжений, дислокаций, измерения степени структурного беспорядка в различных твёрдых веществах,
- определения энергетических диаграмм молекул.

Колебательная спектроскопия

Области электромагнитного излучения



Обертона

Водородная связь

Составные частоты
основных колебаний

Основные частоты.
«Область отпечатков
пальцев»

Связи М-Х
Вращательные
переходы

Три области ИК-спектроскопии

- Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 1-15 мкм или волновым числом 400-4000 см^{-1} , т.е. электромагнитному излучению *средней инфракрасной области*.
- Области, примыкающие к ней, называются *ближней инфракрасной* от 10000-4000 см^{-1} и *дальней инфракрасной* от 625-50 см^{-1} .
- Слова «ближний и дальний» характеризуют близость к области видимого света.

Виды колебаний в ИК-спектроскопии

- Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбуждённое.
- Поглощение ИК-излучения вызывает колебания связанные с изменением либо длин связи, либо углов между связями.
- Таким образом, основными типами колебаний являются так называемые *валентные* и *деформационные* колебания.

- Колебания, заключающиеся в изменении длины связи между связанными атомами и не сопровождающиеся отклонением от межъядерной оси, называются **валентными**. Валентные колебания располагаются в области больших частот 4000-1400 см^{-1} , то есть происходят при более высоких энергиях, а деформационные - в области низких частот 1400-660 см^{-1} .

m_1, m_2 - массы элементов, образующих ковалентную связь

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

$\bar{\nu}$ = frequency in см^{-1}
 f = the force constant
 c = the velocity of light

Исходя из этой формулы видно, что 1) Колебания связей с Н происходят при более высоких частотах, чем колебания с более тяжёлыми атомами.

2) Частоты колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ связи выше, чем у двойной, а у последней выше, чем у одинарной.

- В зависимости от природы, колебания подразделяются на **скелетные** (600-1500 см^{-1}) и **колебания групп** (>1500 см^{-1}).

ИК-спектроскопия. Колебания.

- Молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы, 3 из которых относятся к поступательному, 3 к вращательному (2 в случае линейных молекул), а остальные $3n - 6$ (или $3n - 5$ в линейных молекулах) - к колебательному движению. Последние называются нормальными и они вызывают поглощение энергии в ИК-области при определённых частотах и приводят к появлению полос поглощения.

Правило отбора:

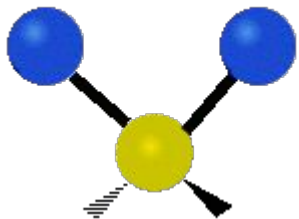
Проявляются колебания, приводящие к изменению дипольного момента молекулы.

Молекула

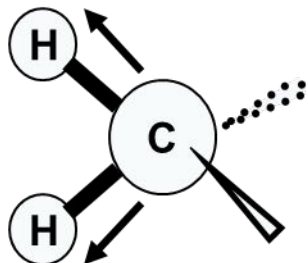
Степени свободы

Не линейная
линейная

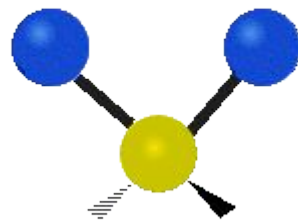
$3N - 6$
 $3N - 5$



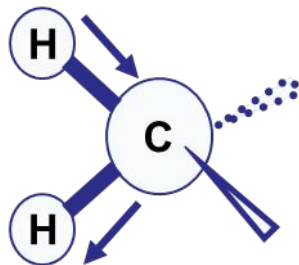
Валентное симметричное ($\nu(s)$)



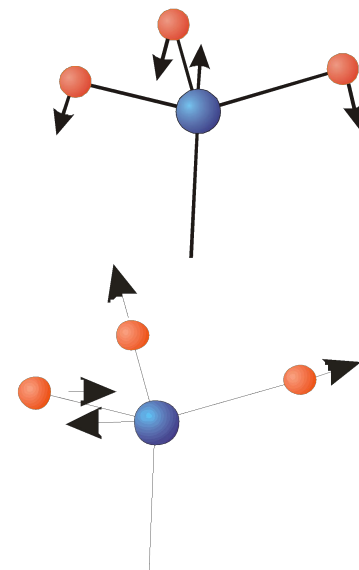
Деформационное симметричное ($\delta(s)$)



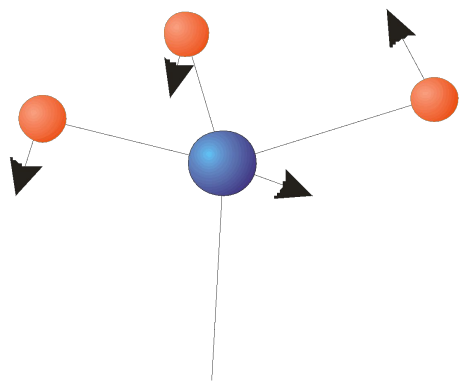
Валентное антисимметричное ($\nu(as), \nu(a)$)



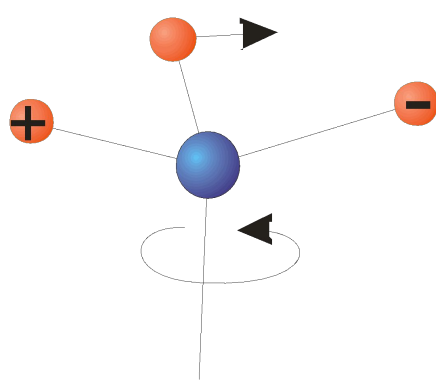
Деформационное антисимметричное ($\delta(as)$)



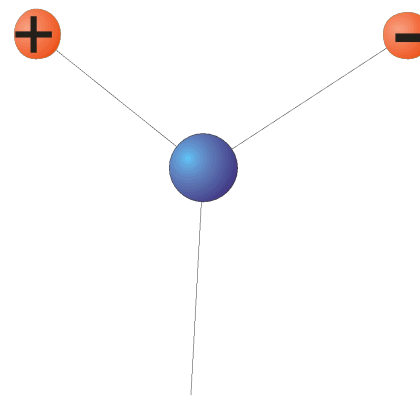
ИК-спектроскопия. Деформационные Колебания



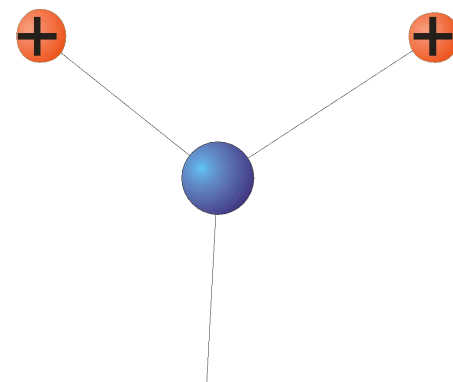
Маятниковое
(ρ)



Крутильное
(τ)

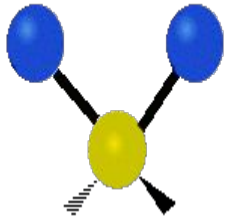


Крутильно-
деформационное
(τ)

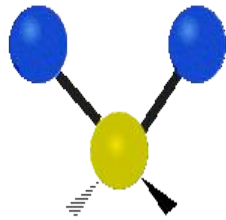


Деформационно-
вверное
(ω)

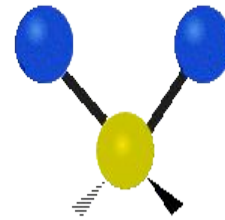
Анимация колебаний



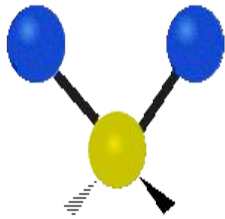
Symmetrical stretching



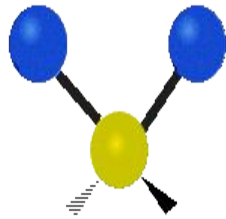
Antisymmetrical stretching



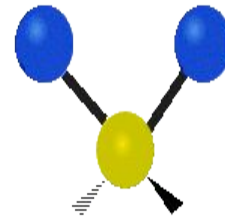
Scissoring



Rocking

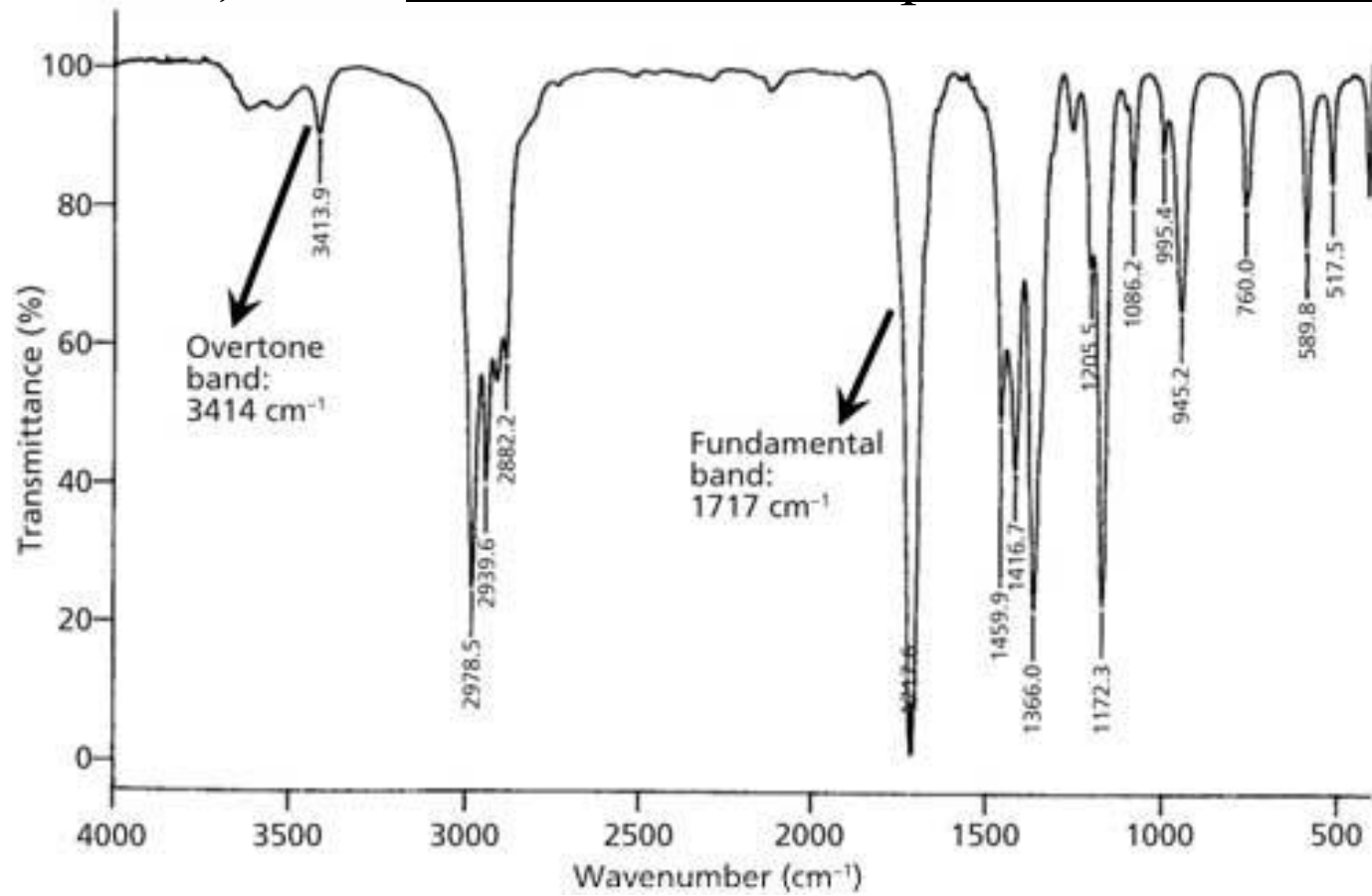


Wagging



Twisting

- Наряду с указанными основными колебаниями в спектре наблюдаются *обертон*ы, полосы резонансного взаимодействия, составные полосы, возникающие в результате взаимодействия полос поглощения отдельных атомов.
- Колебательными спектрами обладают не все молекулы, а только те, у которых при колебании происходит изменение её дипольного момента, т.е. вещества с полярной ковалентной СВЯЗЬЮ.



Пики на ИК-спектре

- Пики отвечают колебаниям активных в ИК-спектре связей.
- Эти связи колеблются с определёнными частотами.
- Небольшие изменения в положении пика и его интенсивности позволяют различать соединения, к которым относятся пики.
- ИК спектр может служить в качестве «отпечатка пальца» соединения.

ИК спектр

- Инфракрасный спектр получают путём регистрации интенсивности прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел.
- Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны или частоты в обратных сантиметрах (см^{-1}) или в микрометрах ($\mu\text{м}$).
- **Процент % пропускания vs частота в волновых числах $\bar{\nu}$ (см^{-1})**

$$c = \lambda \nu$$

λ = длина волны
 ν = частота
 c = скорость света в вакууме

$$\square \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\bar{\nu} = \text{волновое число} = \frac{1}{\lambda} = \frac{10000}{\lambda(\mu\text{м})}$$

- **Чем больше волновое число (частота), тем меньше длина волны, т.е. тем больше энергия!**

Пропускание (transmittance -T)

- Фактор интенсивности для ИК-области спектра может быть выражен как пропускание (T) в %:

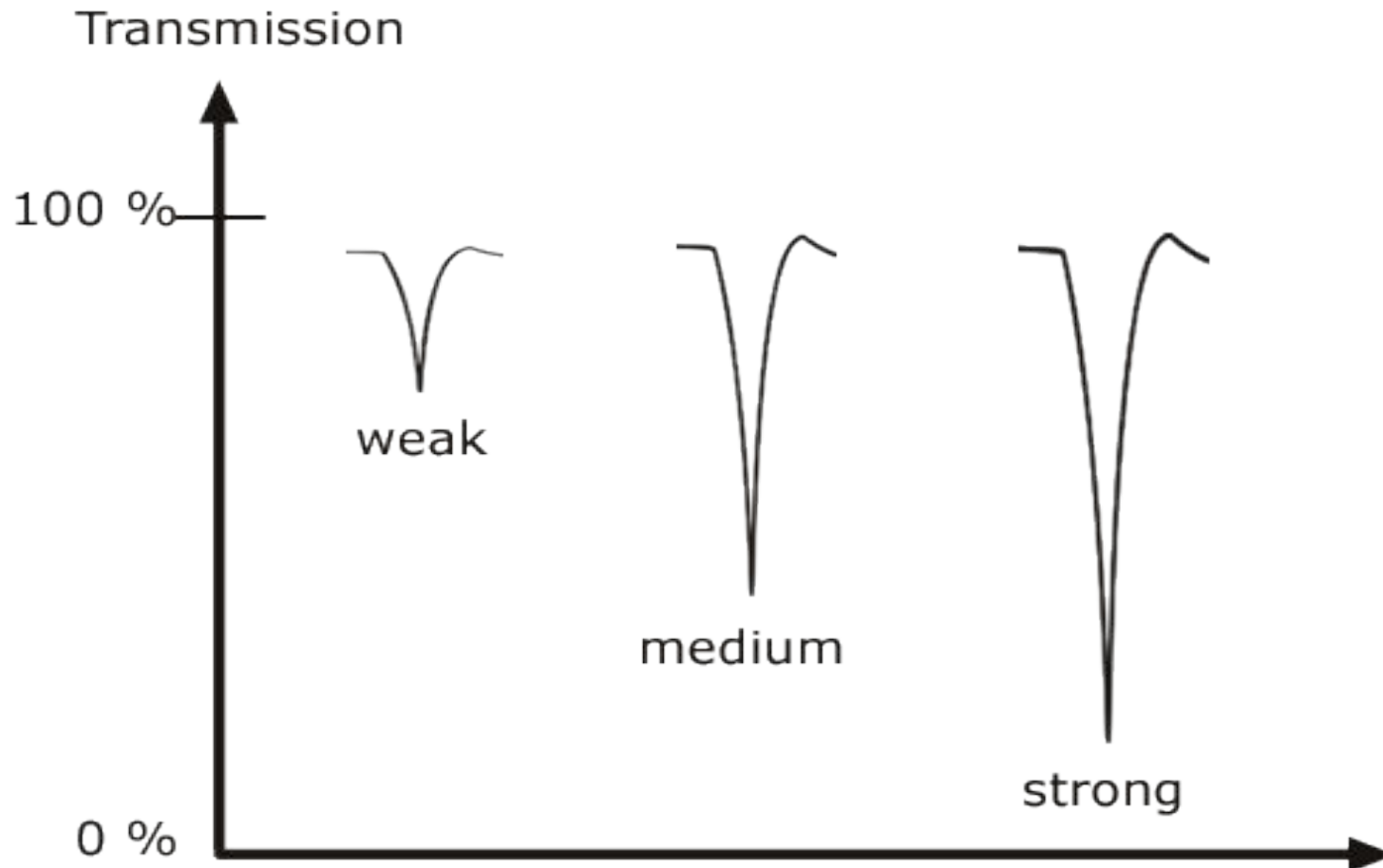
$$T = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \cdot 100$$

где I_0 - интенсивность падающего монохроматического излучения;
 I - интенсивность прошедшего монохроматического излучения,
или поглощение в %.

- 100% пропускание означает, что всё излучение (весь диапазон длин волн) проходит через образец без поглощения.
- На практике такое не случается, обычно всегда есть небольшие потери, что даёт около 95%.
- Пропускание <5% значит, что почти всё излучение поглощается образцом.

Классификация ИК полос

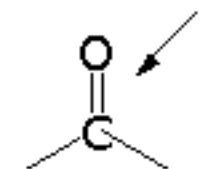
- По относительной интенсивности полос их можно разделить на сильные, средние и слабые. Сильные полосы занимают большую часть y -оси. Средние занимают до половины y -оси, а слабые покрывают $1/3$ или меньше y -оси.



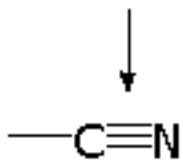
Классификация ИК-полос

Интенсивность полос зависит от величины **дипольного момента** связи:

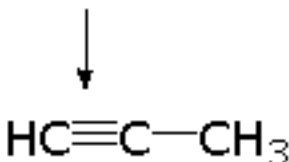
- Сильно полярные связи, как в карбонильной группе (C=O) приводят к сильным полосам.
- Средне полярные связи и ассиметричные связи вызывают средние полосы.
- Слабо полярные связи проявляются слабыми полосами или не проявляются вообще.



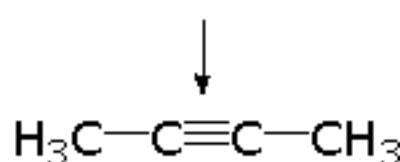
STRONG



MEDIUM



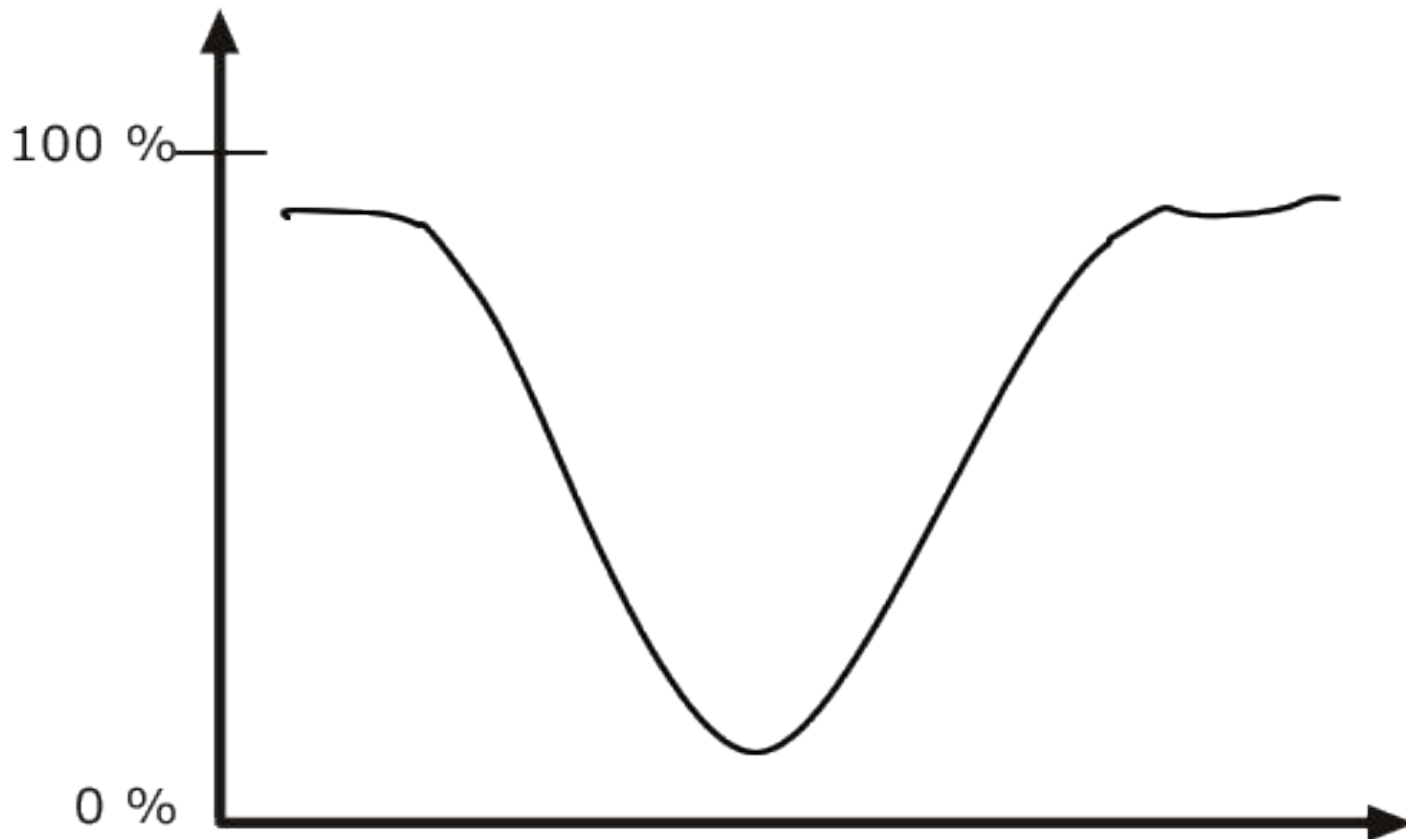
WEAK



NOT
OBSERVABLE

Форма ИК полос

- Две наиболее общие формы полос это узкая и широкая.
- Типичный пример широкой полосы приведён ниже:
О-Н связи, присутствующие в спиртах и карбоновых кислотах.



Валентные колебания

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm^{-1})
------	----------------------------	--

Frequency dependence on atomic masses

C—H	100 (420)	3000	↓ $\bar{\nu}$ decreases
C—D	100 (420)	2100	
C—C	83 (350)	1200	

↓ heavier atoms

Frequency dependence on bond energies

C—C	83 (350)	1200	↓ $\bar{\nu}$ increases
C=C	146 (611)	1660	
C≡C	200 (840)	2200	

↓ stronger bond

- Частота уменьшается с увеличением атомной массы.
- Частота увеличивается с увеличением энергии связи.

Поглощение в ИК-спектрах (резюме)

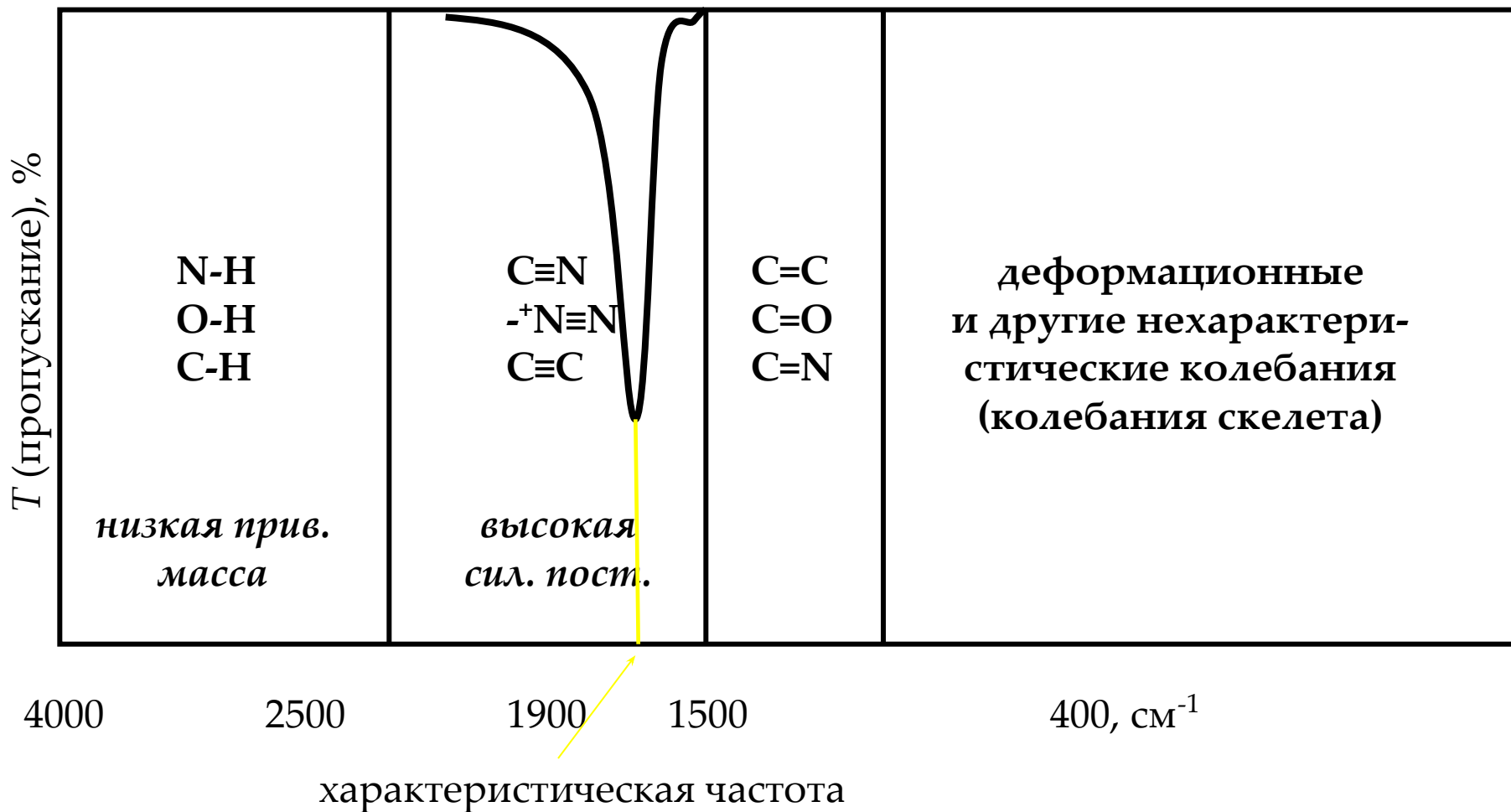
- **Положение** полосы зависит от а) приведённых масс атомов; б) энергии связи.
Легкие атомы дают высокую частоту колебаний.
- Сильные связи дают высокую частоту колебаний.
- **Интенсивность** полосы зависит от изменения дипольного момента связи.
- Связи с высоким дипольным моментом дают интенсивное поглощение.
- Ширина полосы зависит от наличия водородной связи.
- Сильная водородная связь дает широкую полосу поглощения.

Информация, получаемая из ИК спектра (для чего применяется ИК)

- ИК наиболее полезен для суждения о наличии или отсутствии специфических **функциональных групп**.
- ИК спектр является **отпечатками пальцев молекулы**, которые можно использовать для сравнения образцов. Если два образца показывают полностью одинаковые ИК-спектры, то они принадлежат одному веществу.
- ИК **не** обеспечивает детальной информацией или доказательством молекулярной формулы или структуры.
- Соответственно, данный метод используется совместно с другими, для получения полной информации о структуре молекулы.

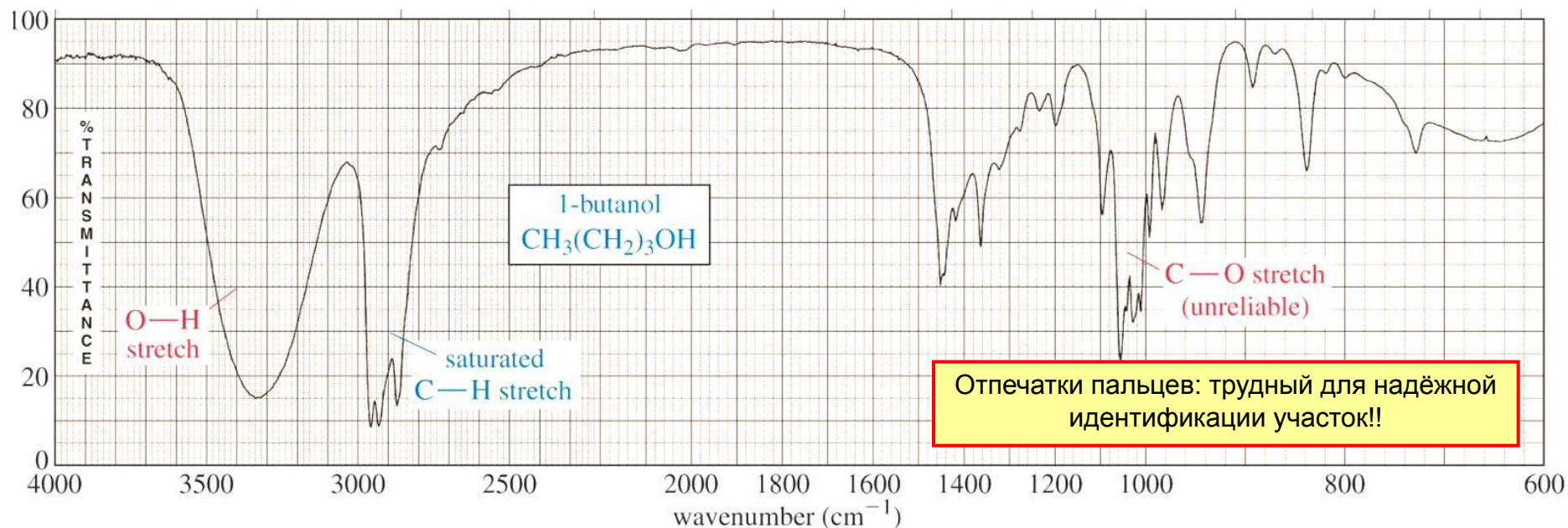
Колебания в молекулах

- Было обнаружено, что многие функциональные группы имеют приблизительно одинаковые частоты колебаний, не зависящие от строения остальной части молекулы. Такие колебания назвали **характеристическими**.



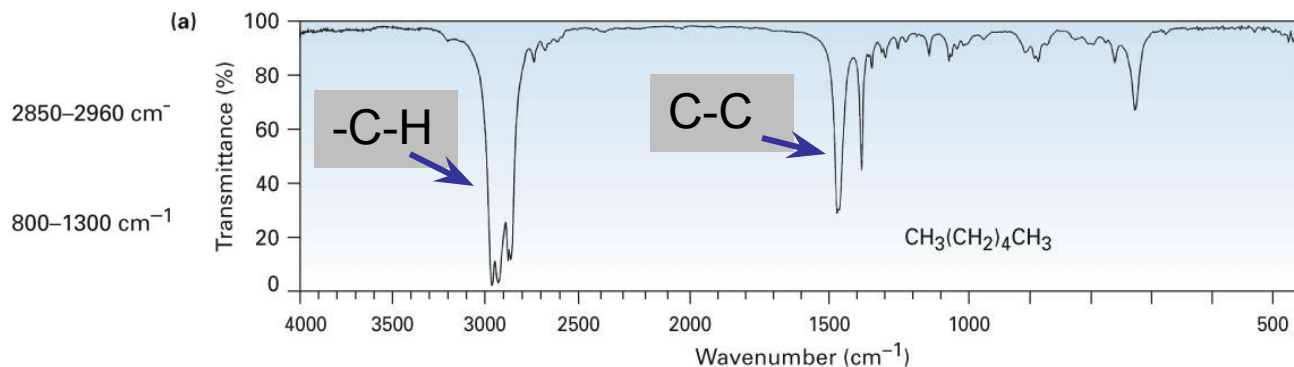
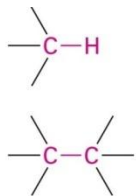
Область «отпечатков пальцев»

- Хотя весь ИК регион может быть использован как индивидуальная характеристика молекулы, область $600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ называется **отпечатки пальцев**. Это сложный участок со множеством полос, часто перекрывающихся друг друга. Эта область **трудна** для расшифровки и **должна игнорироваться** начинающими при интерпретации спектров!! Обычно анализируется область левее 1400 cm^{-1} .

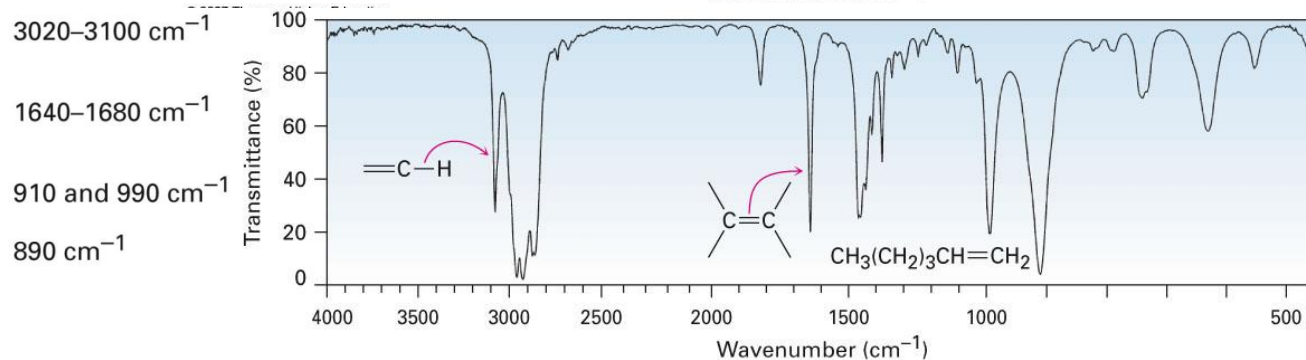
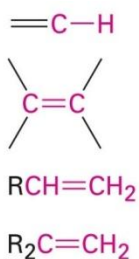


Функциональные группы

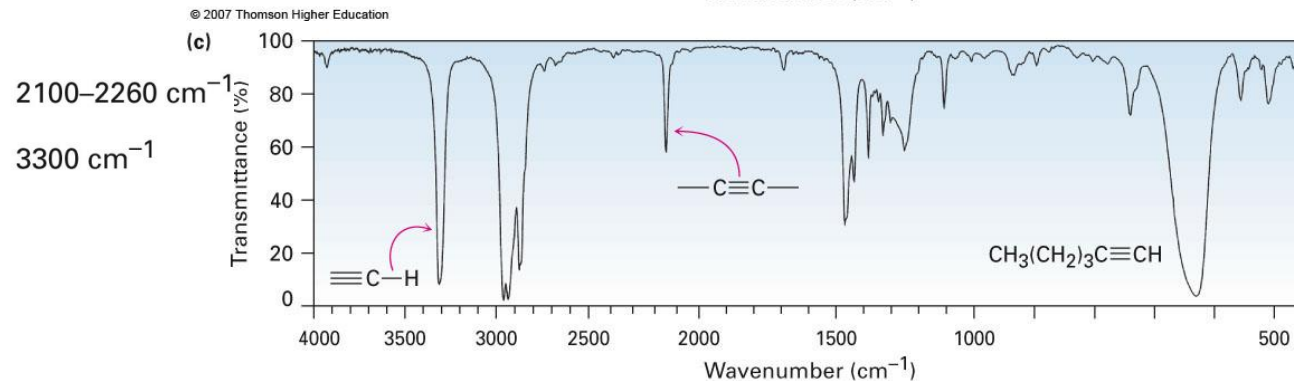
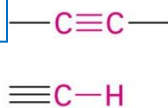
Алканы



Алкены



Алкины



Алкилгалиды:

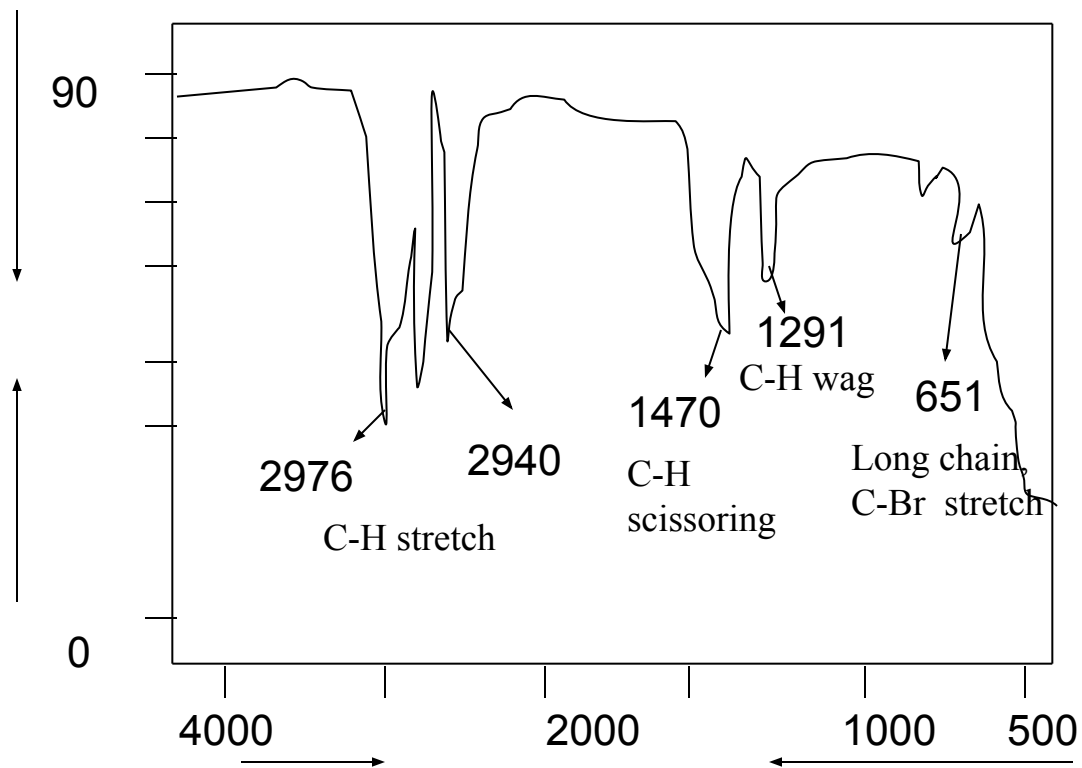
□ C–H (-CH₂X) 1300-1150 см⁻¹

□ C–X 850-515 см⁻¹

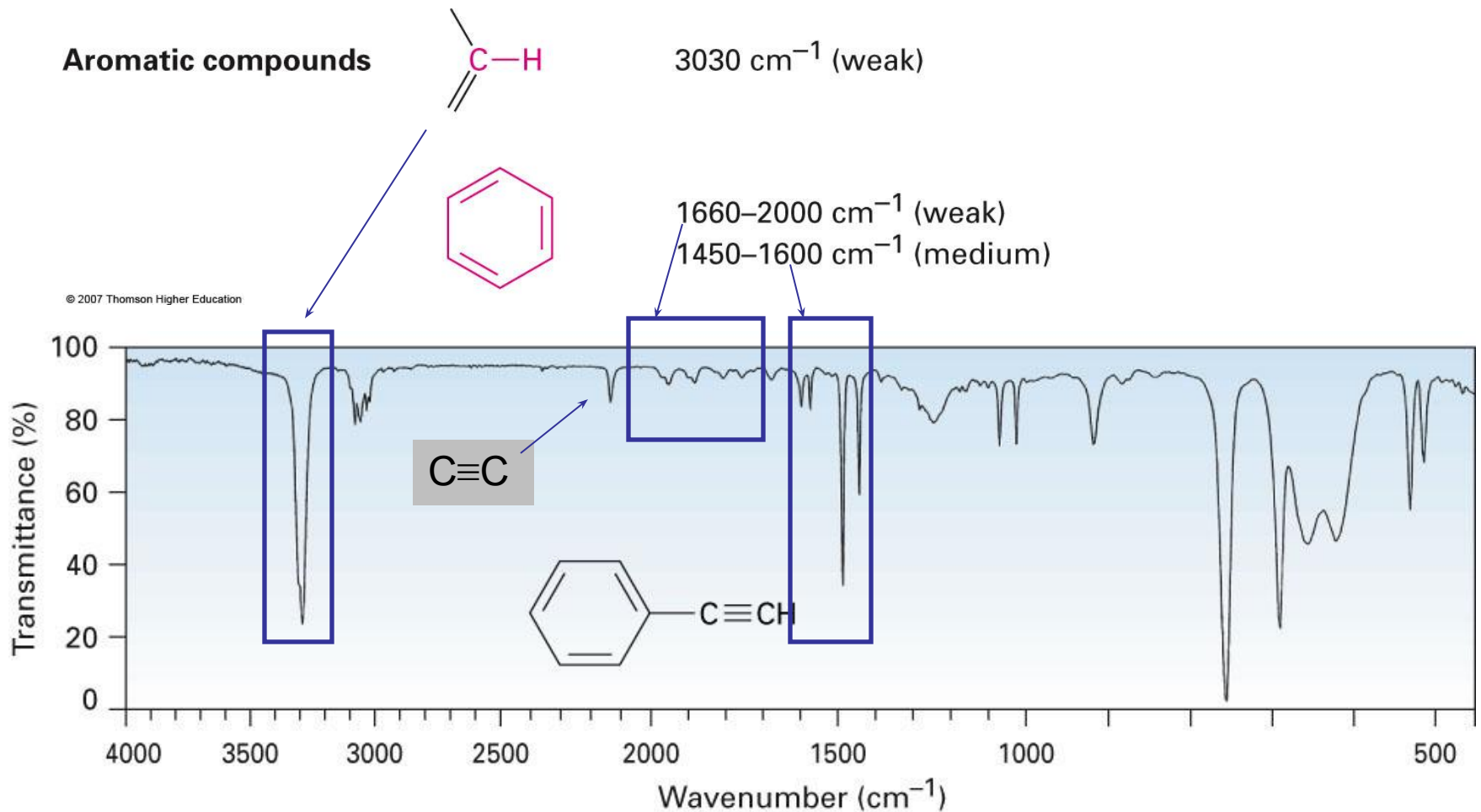
□ C–Cl 850-550 см⁻¹

□ C–Br 690-515 см⁻¹

Спектр 1- бром пропана



Ароматика



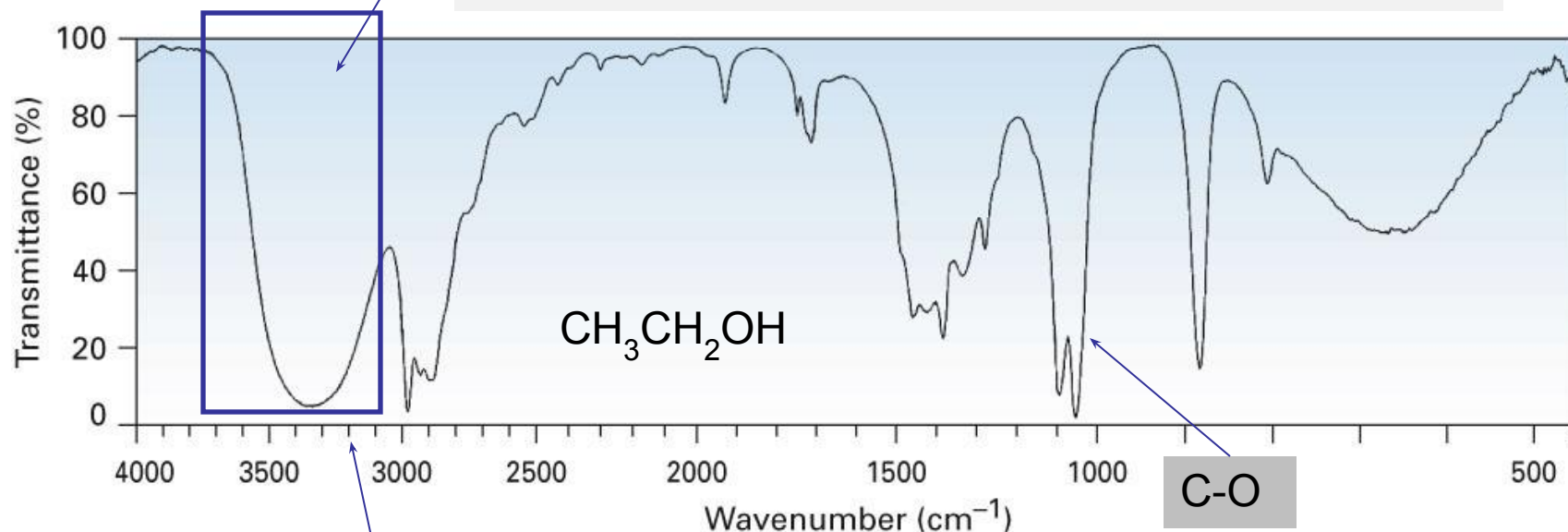
Спирты и амины

Alcohols

© 2007 Thomson Higher Education

—O—H 3400–3650 cm^{-1} (broad, intense)

O-H широкая полоса за счет водородных связей



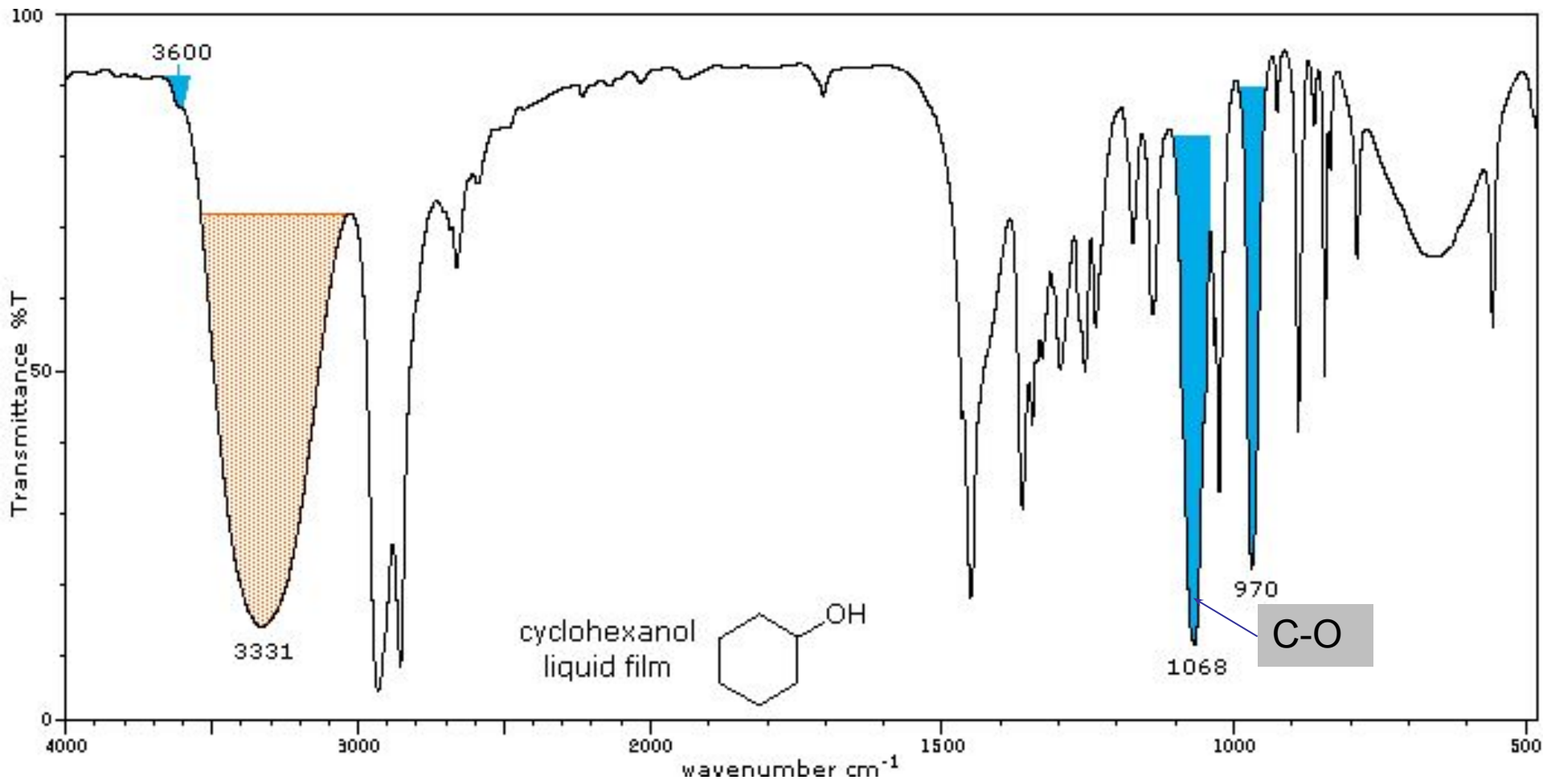
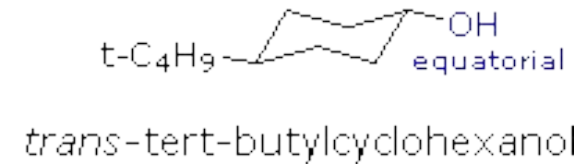
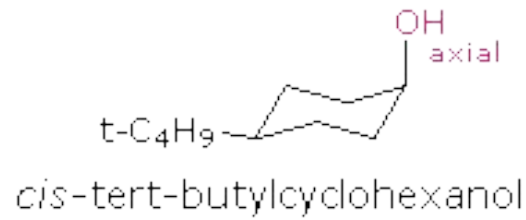
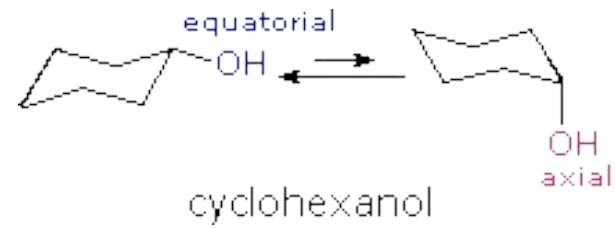
Amines

—N—H 3300–3500 cm^{-1} (sharp, medium intensity)

Сигнал амина схож с OH

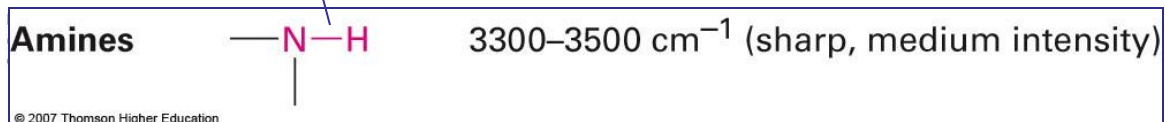
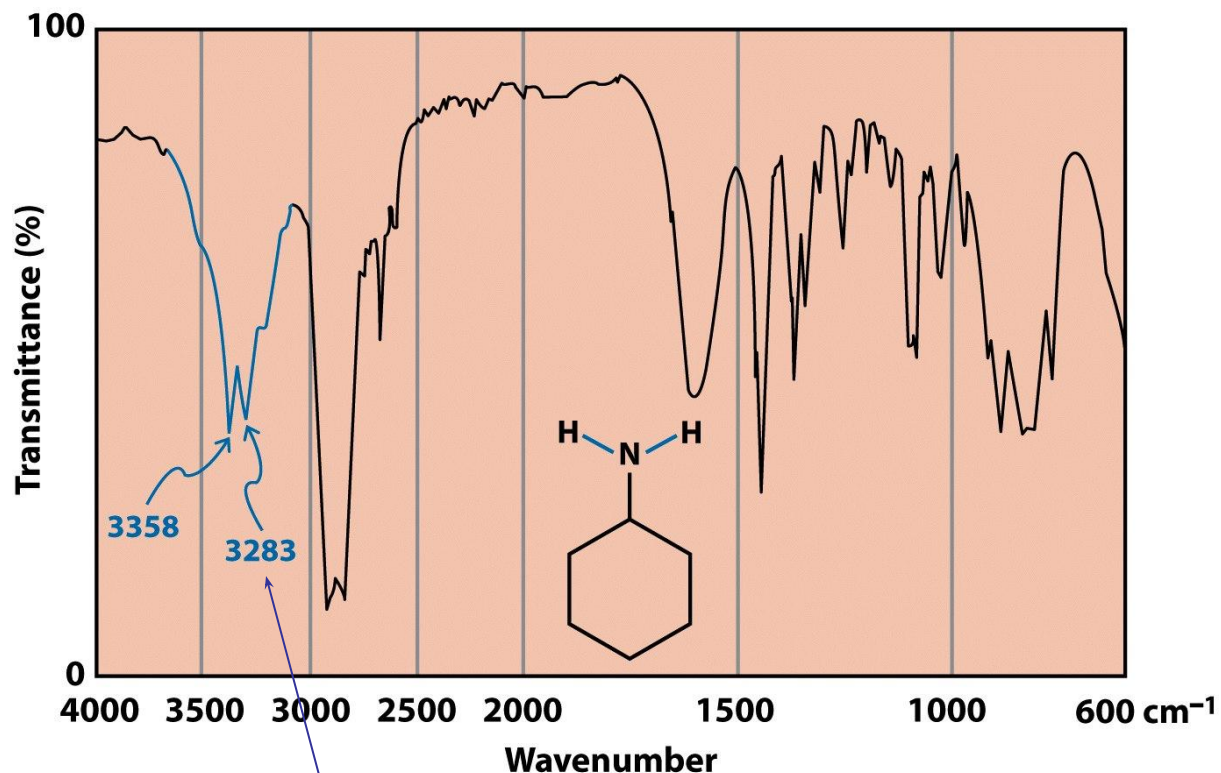
N-H широкая полоса за счет водородных связей

Спирты



АМИНЫ

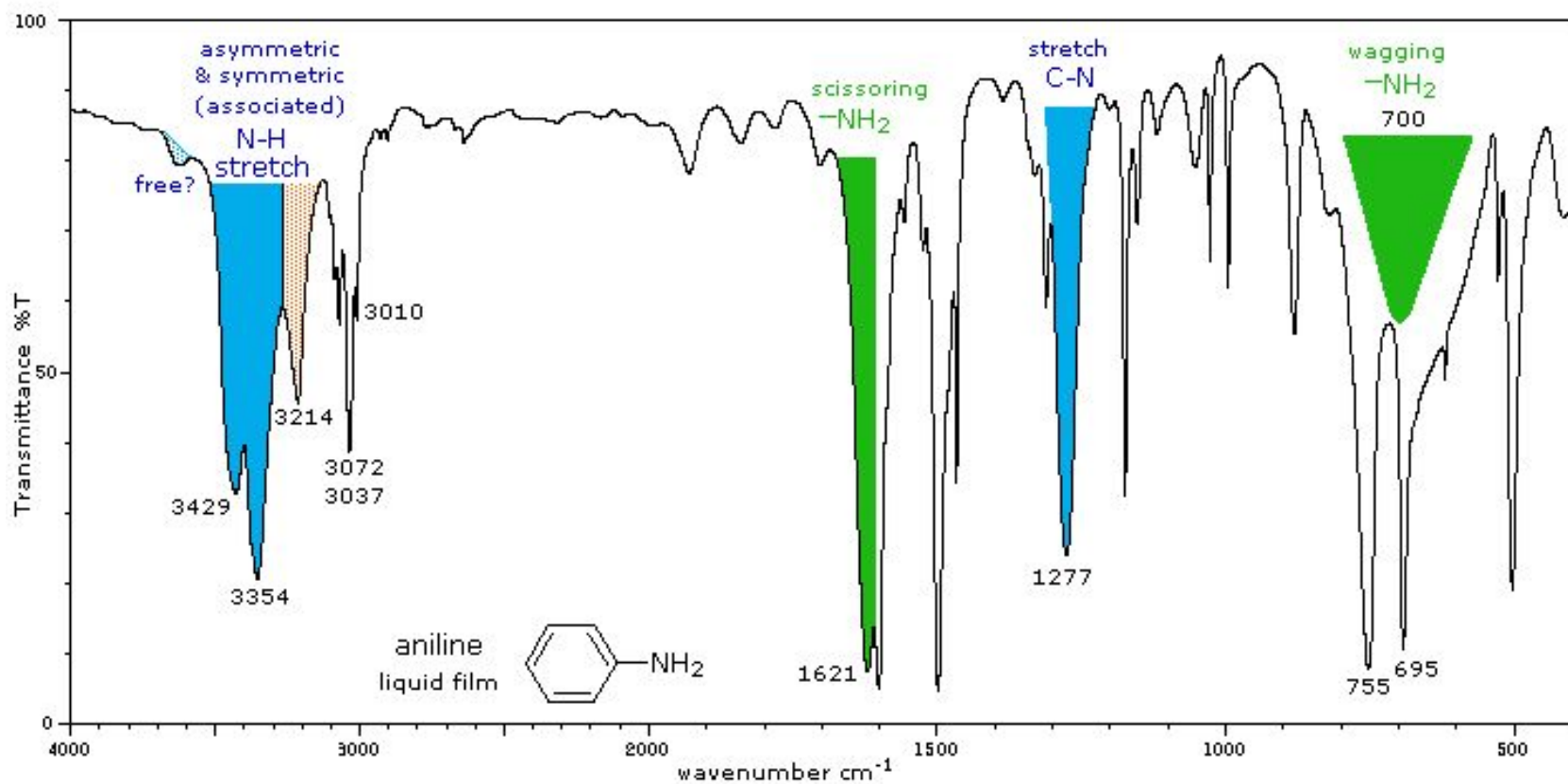
- У первичных и вторичных аминов в ИК характерная N-H полоса между 3250 и 3500 cm^{-1} .
- Первичные амины показывают два пика, в то время как вторичные — только один.
- Первичные амины также дают полосу при 1600 cm^{-1} .
- Третичные амины не дают ни одной из этих полос, ввиду отсутствия связи водорода с азотом.



Полоса сходна с OH

N-H широкая полоса за счет водородных связей

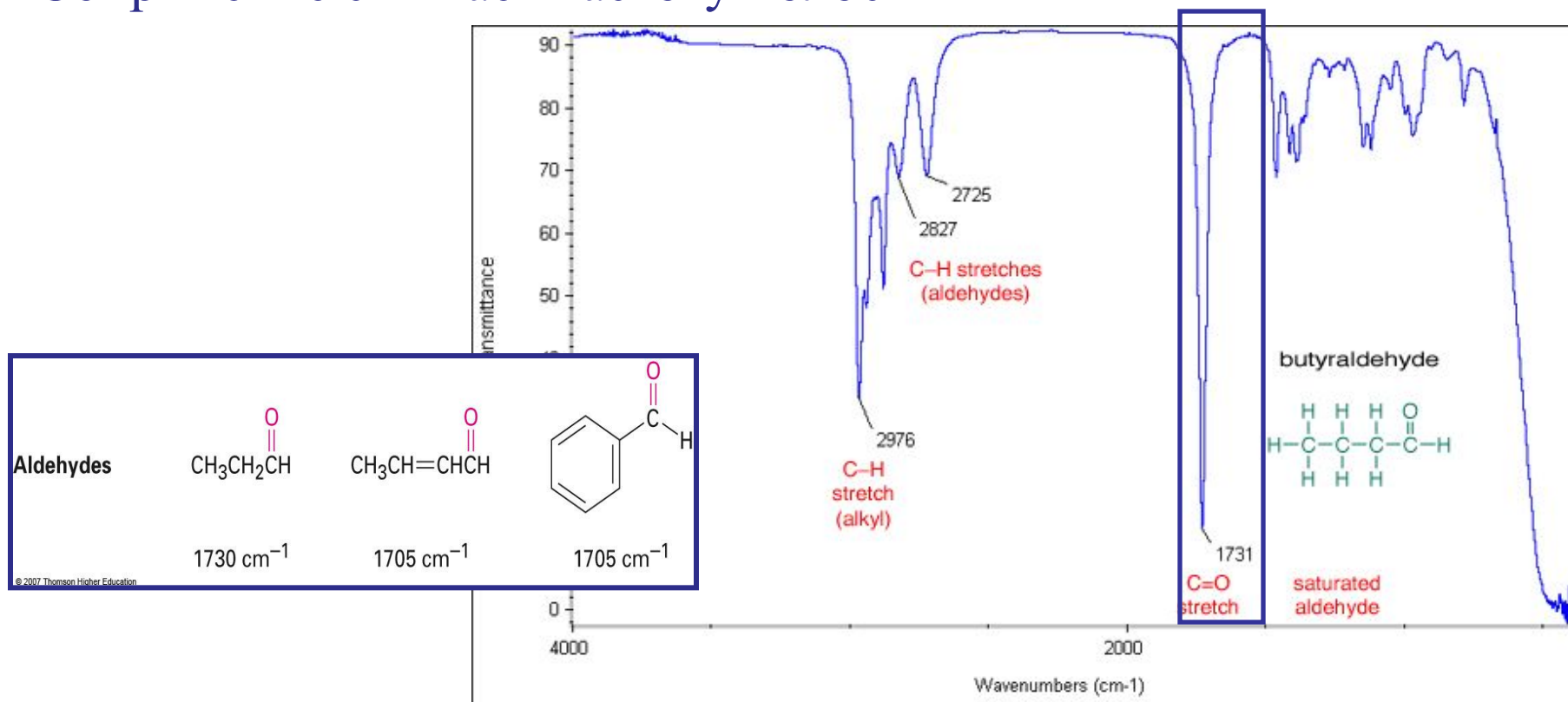
Амины: примеры



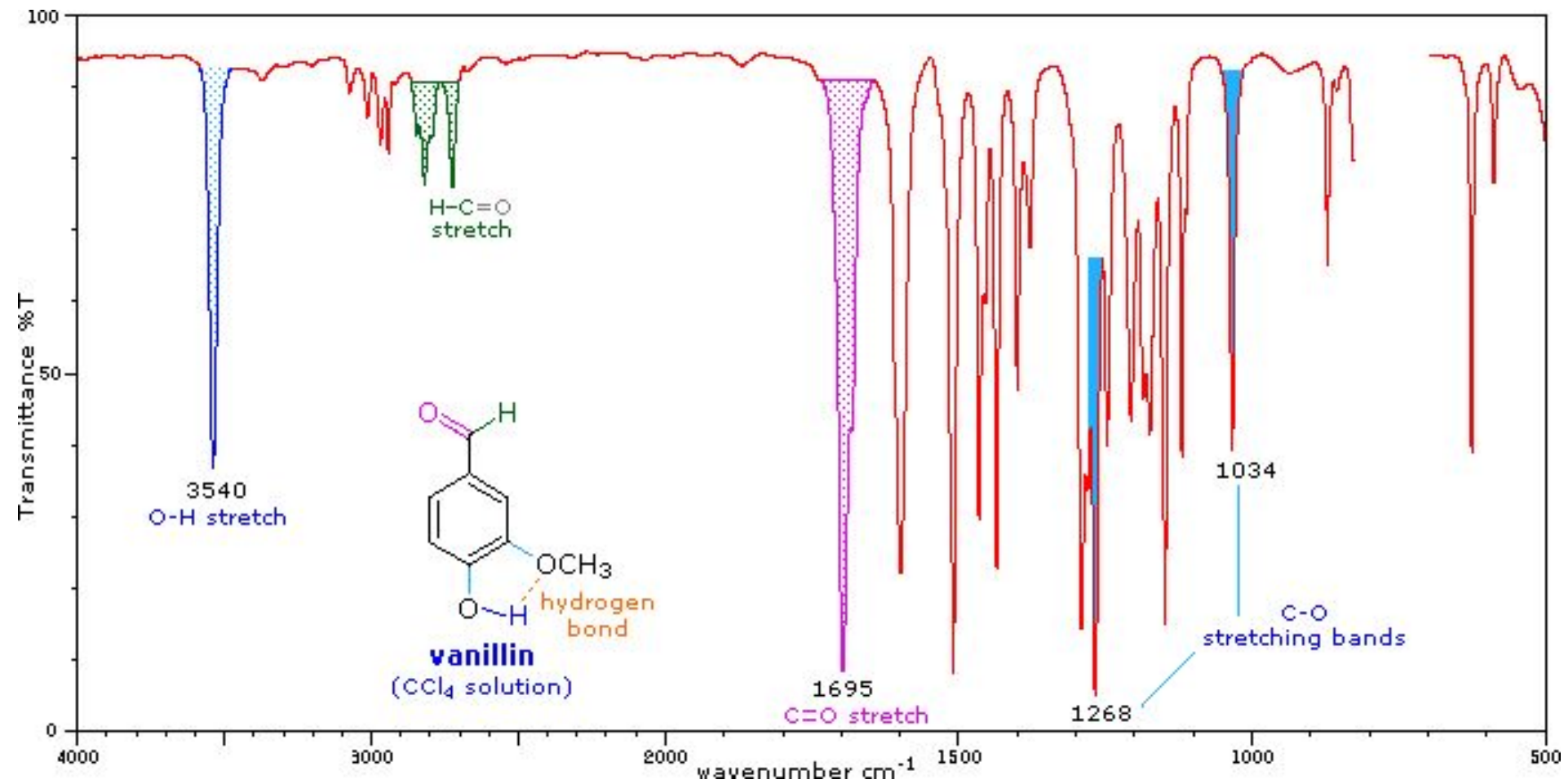
Карбонильные соединения: C=O

Альдегиды

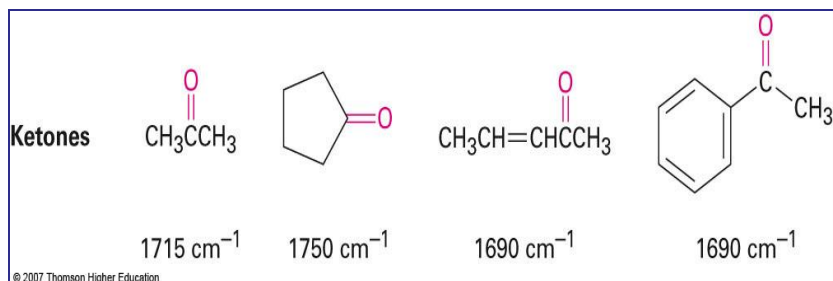
- Карбонильные соединения в целом:
- Сильный, узкий C=O пик между 1670 и 1780 cm^{-1}
- Сопряжение снижает частоту полос



C=O: Альдегиды



C=O: Кетоны



Сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом уменьшают частоты с 30 до 40 cm^{-1} .

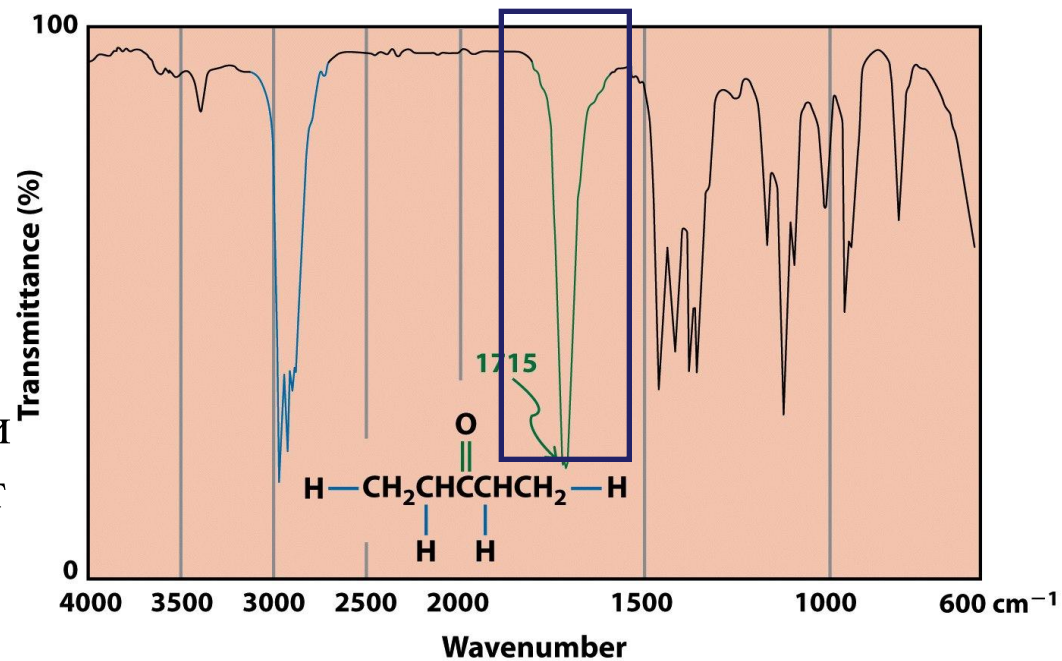
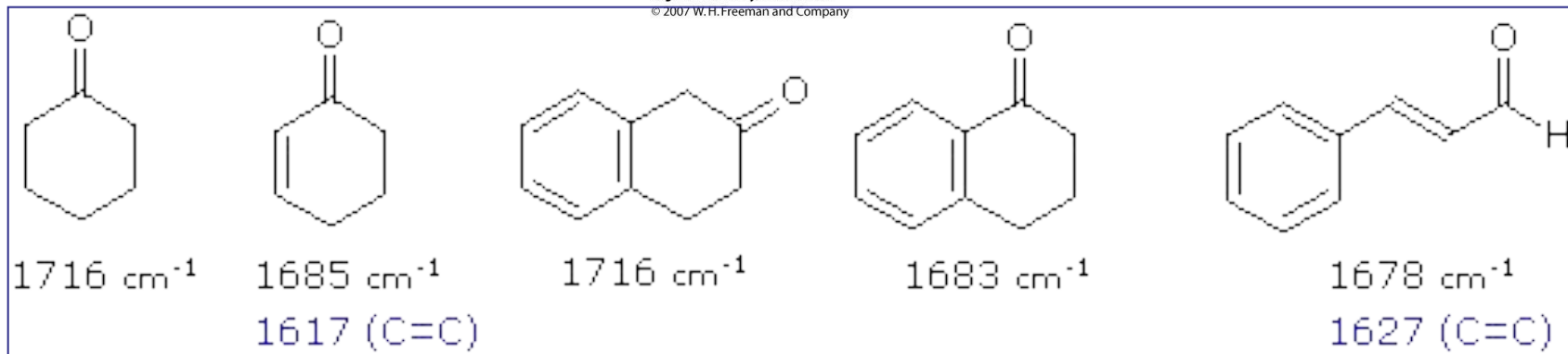
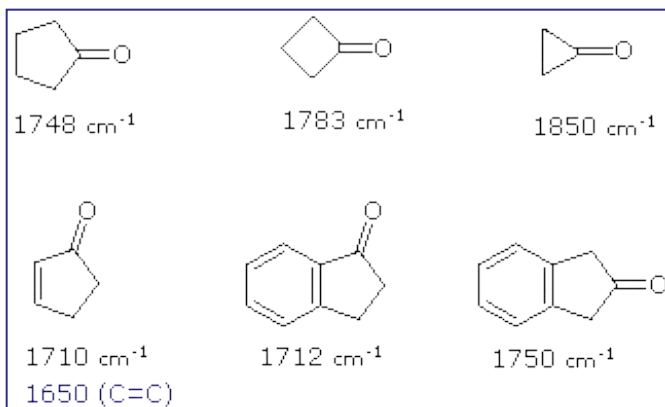


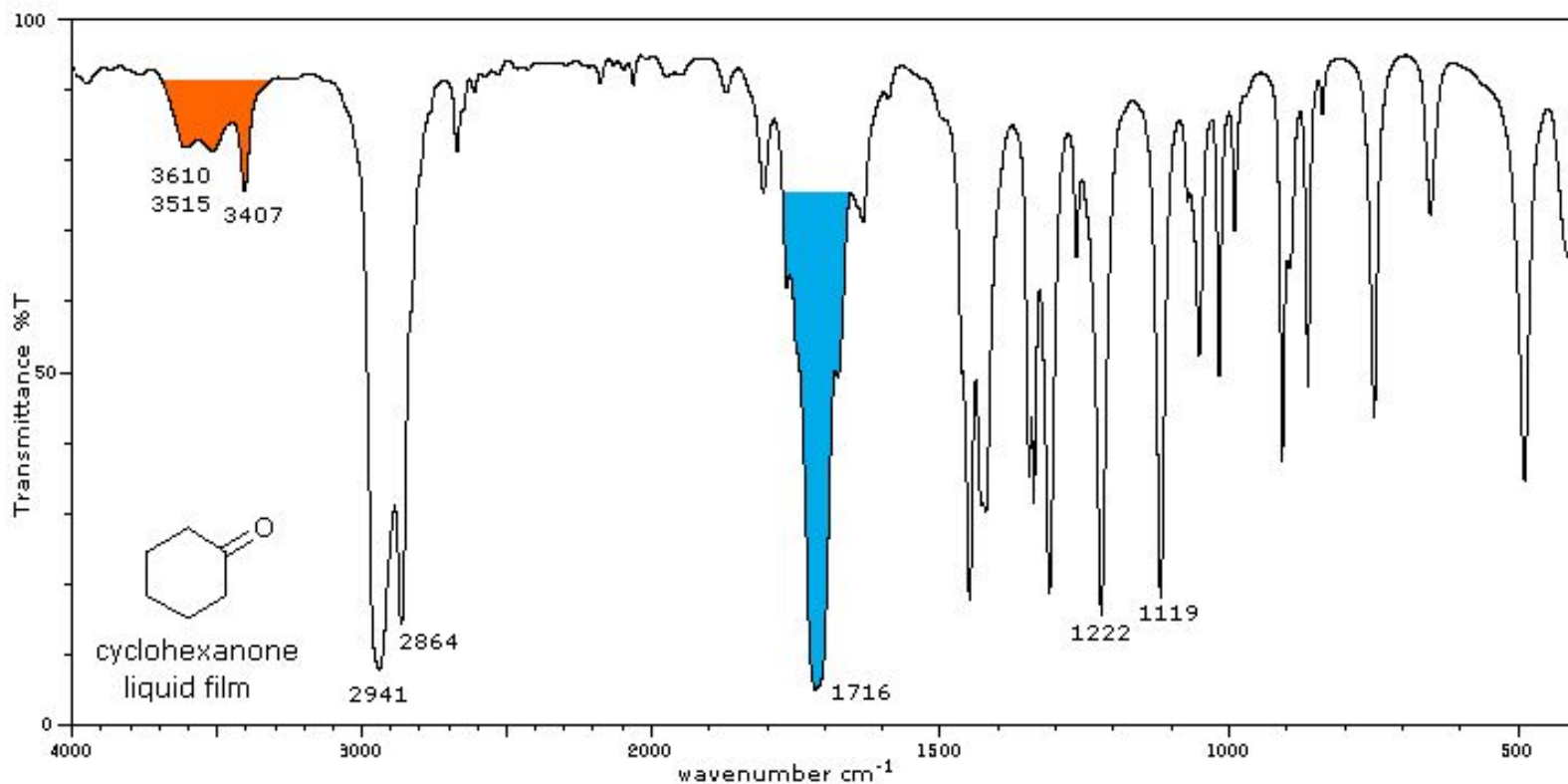
Figure 17-5
Organic Chemistry, Fifth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company



C=O: Кетоны



Напряжение цикла увеличивает частоту:
• Карбонильная группа в маленьких циклах (3,4,5 членных) увеличивают частоты.



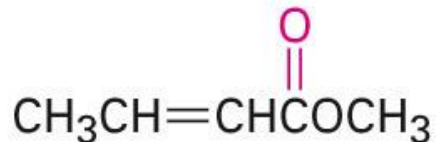
C=O: Сложные эфиры

- 1735 cm^{-1} в насыщенных сложных эфирах
 - Электронодонорный O увеличивает частоту
- 1715 cm^{-1} в соединениях с двойной связью или ароматике
 - Сопряжение снижает частоту

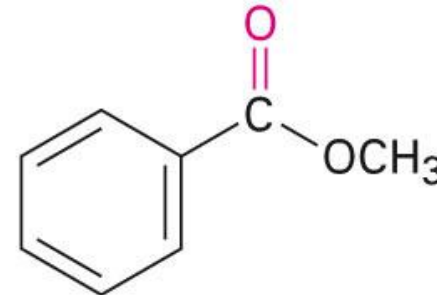
Esters



1735 cm^{-1}

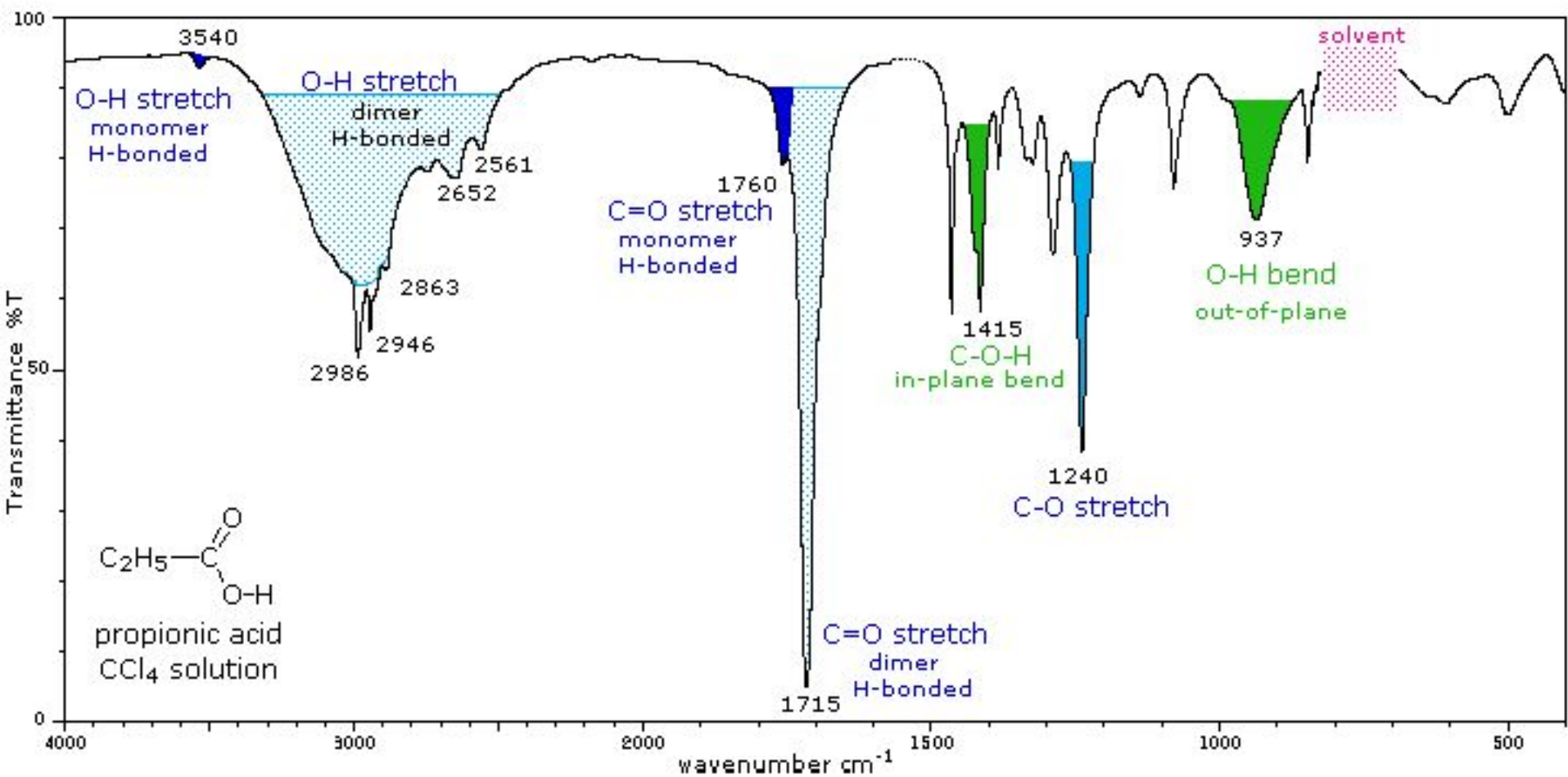


1715 cm^{-1}



1715 cm^{-1}

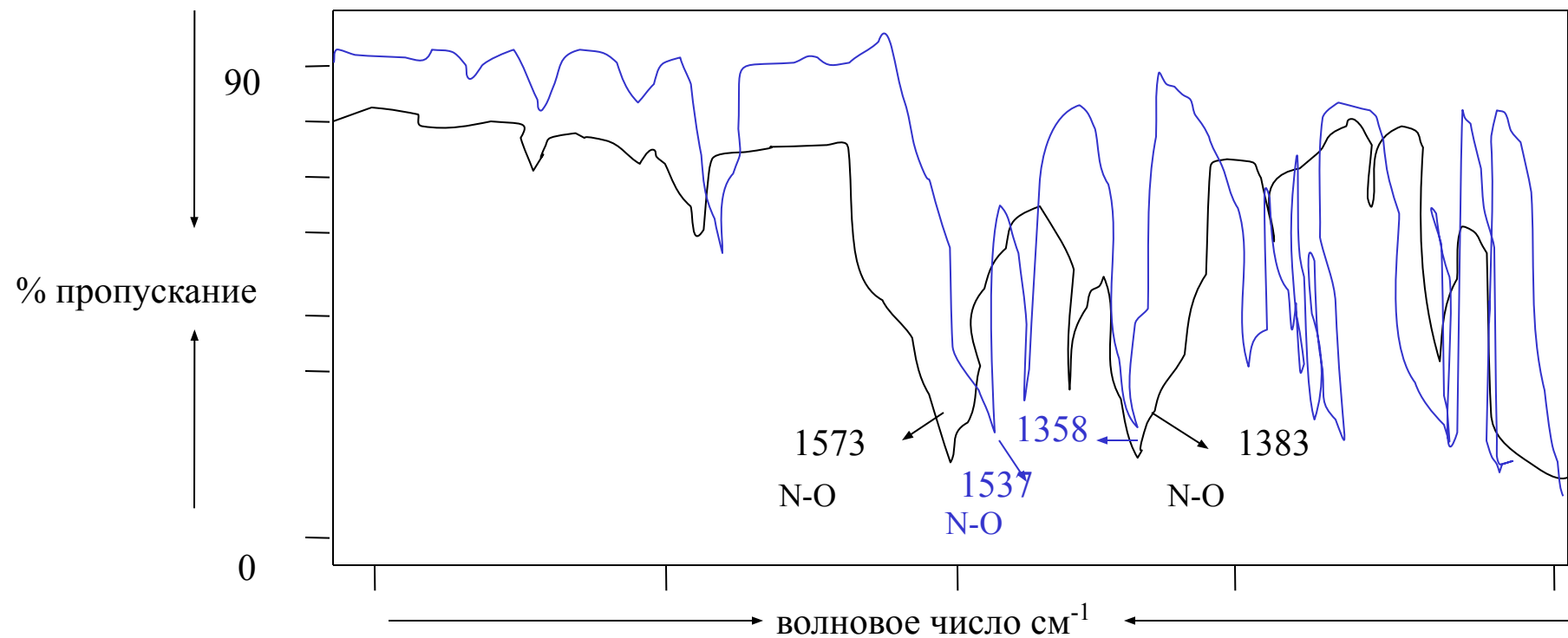
Карбоновые кислоты



Нитрогруппа

□ N–O ассиметричные колебания 1550-1475 см^{-1}

□ N–O симметричные колебания 1360-1290 см^{-1}



Нитрометан → Черный спектр

М-нитротолуол → синий спектр

- Для снятия ИК-спектров, как правило, используют *двухлучевые спектрометры*, фирмы: «Specord», «Perkin-Elmer», «Bruker», «Shimadzu», и др.
- В качестве источника инфракрасного излучения используют штифт Нернста или глобар, нагреваемые электрическим током до 1000 - 1800 °С.

ИК источники и детекторы

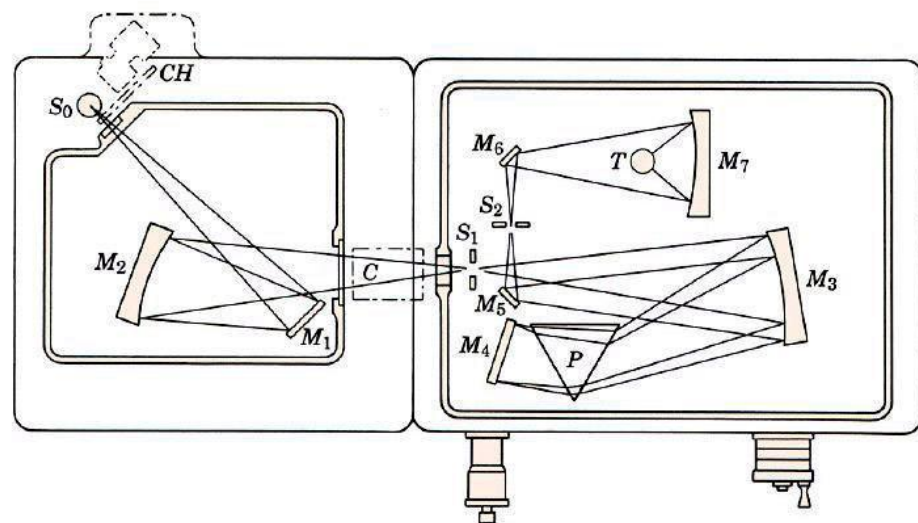
Источники- инертные твёрдые тела, которые нагреваются электрически до 1500 – 2200 К.

1. Штифт Нернста - представляет собой небольшой стержень сечением 1,5—2 мм, длиной 30 мм, состоящий из окислов редкоземельных элементов (лантаноиды). Он дает интенсивное избирательное излучение в средней инфракрасной области (в интервале от 5 до 16 мк). Штифт Нернста является идеальным источником излучения для спектроскопии в близкой инфракрасной области спектра, так как работает очень стабильно и дает большую яркость.
2. Глобар - Представляет собой стержень из карбида кремния диаметром 5 мм и длиной порядка 40 мм, нагреваемый пропускаемым через него электрическим током до температуры порядка 1200—1400 °С. Рабочий диапазон излучения глобара 0.8—25 мкм. Используется в качестве источника излучения непрерывного спектра в спектроскопии.
3. Ленточные вольфрамовые лампы - туго закрученная проволока, которая нагревается электрически. Более длительный срок службы, но меньшая интенсивность.

Детекторы в ИК

Термопара	Термоэлектрический эффект –соединение различных металлов	дешёвый, медленный, малочувствительный
Болометр	Термометры сопротивления Ni, Pt (термисторы)	Высокочувствительный $<400 \text{ см}^{-1}$
Пироэлектрический датчик	Пьезоэлектрический материал, например, триглицинсульфат	Быстрый и чувствительный (mid IR)
Фотоэлектрический приемник	Светочувствительные материалы PbS, CdS, Pb Se	Быстрый и чувствительный (near IR)

ИК-спектроскопия. Приборы



Первый серийный ИК-спектрометр
Perkin Elmer Model 12. 1944 г.

ИК-спектроскопия. Приборы



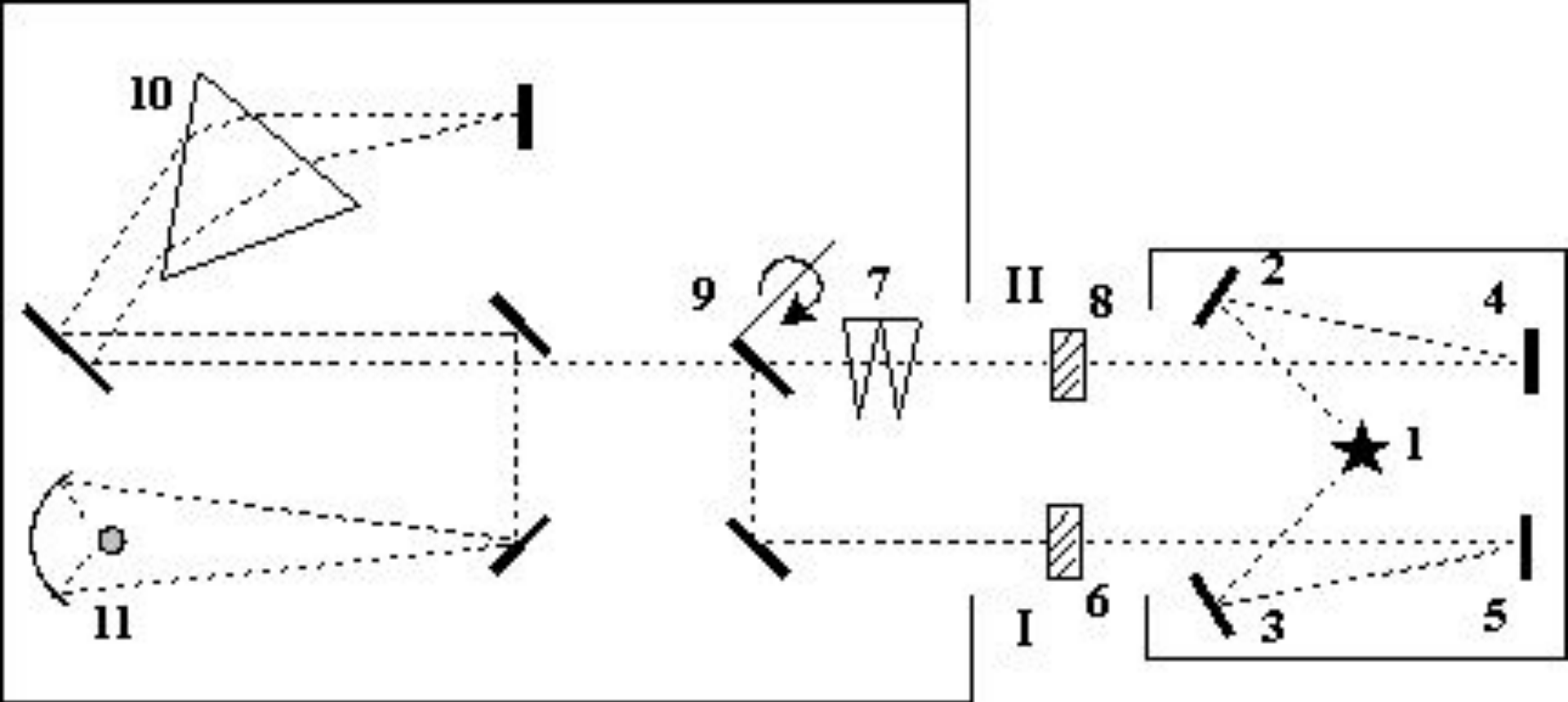


Схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра с призмным монохроматором:

1 - источник ИК излучения; 2-5 - система зеркал; 6 (I) - рабочий пучок и образец; 7- фотометрический клин; 8 (II) - пучок сравнения и кювета сравнения; 9 - прерыватель- модулятор; 10 – диспергирующий элемент (призма с зеркалом Литтрова или дифракционная решетка); 11 – приемник.

Фурье ИК-спектроскопия

Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

- Преобразование Фурье предоставляет альтернативу использованию монохроматоров.
- В стандартной дисперсионной спектроскопии только небольшая часть частот обнаруживается в любой конкретный момент времени, в то время как остальная часть отбрасывается. Непосредственным результатом является спектр в частотной области.
- ИК Фурье-спектроскопия генерирует спектры в которых интенсивность получается как функция времени.
- Наблюдение спектра во временной области не несёт пользы, поэтому используют преобразование Фурье для получения зависимости интенсивности сигнала от волнового числа.

Принципиальная оптическая схема ИК-Фурье спектрометра на основе интерферометра Майкельсона

- Луч из источника делится на два луча.
- Один луч идёт к стационарному стеклу, а другой - к подвижному.
- Движение стекла с постоянной скоростью и рекомбинация двух лучей приводит к сигналу, который образуется благодаря интерференции.

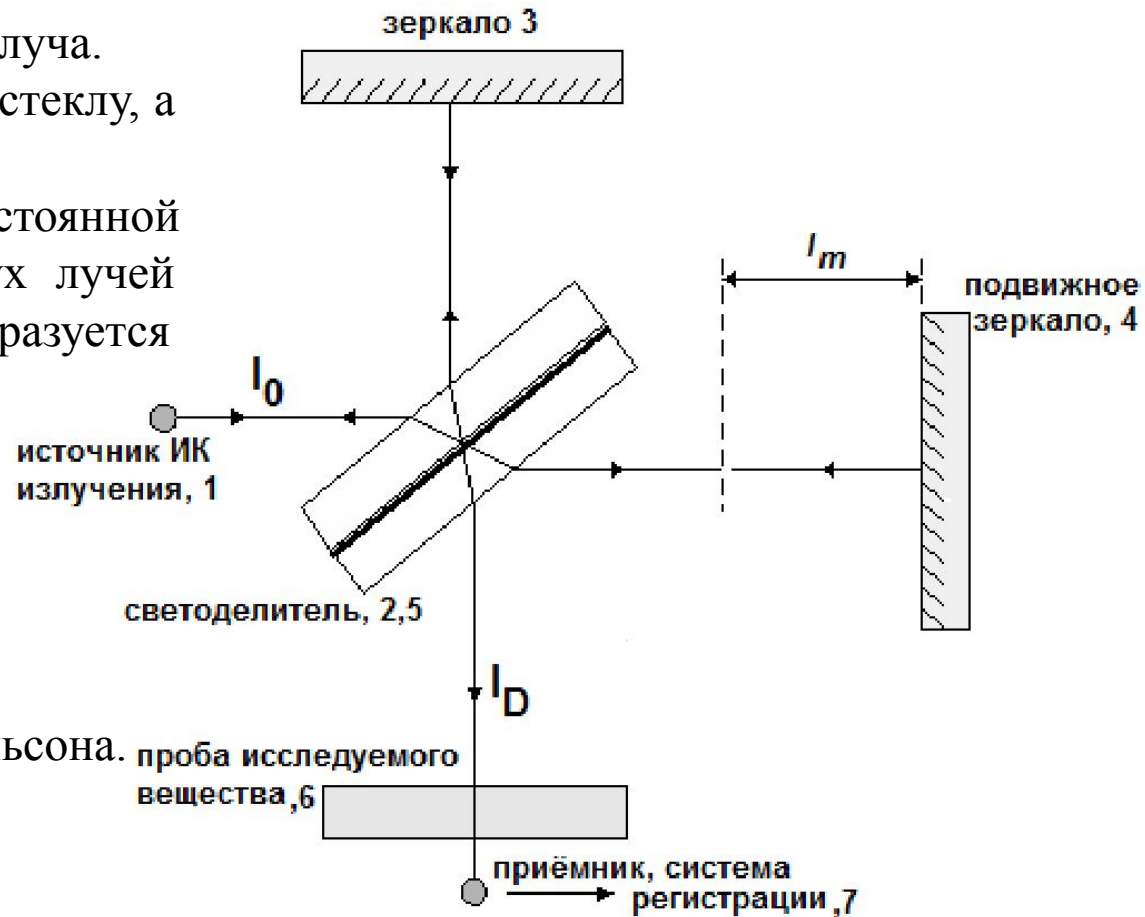


Рис. Схема интерферометра Майкельсона.

1. Источник ИК-излучения,
2. Светоделитель,
3. Неподвижное зеркало,
4. Подвижное зеркало,
5. Компенсатор,
6. Проба исследуемого вещества,
7. Детектор ИК-излучения.

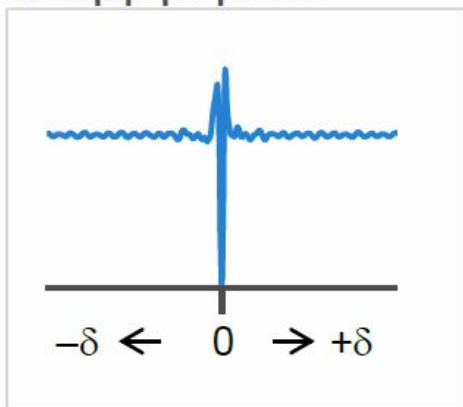
Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Интерферограмма

- Интерферограмма представляет собой график зависимости интенсивности ИК-излучения от положения подвижного зеркала.
- Алгоритм преобразования Фурье переводит интерферограмму в спектр, разделяя данные по поглощению для каждой отдельной частоты и создавая график зависимости интенсивности от волнового числа.

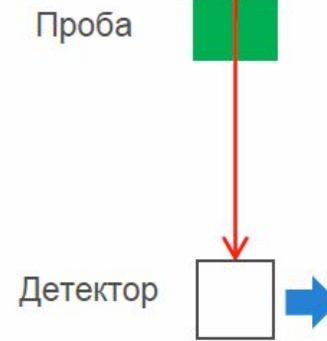
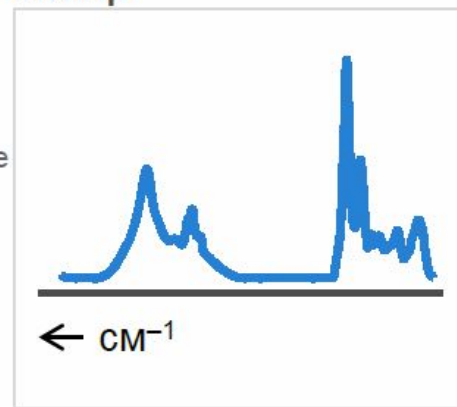


Интерферограмма



Преобразование Фурье

Спектр



Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Принцип работы



Источник ИК-излучения генерирует пучок ИК-излучения (широкополосный источник излучения)

- Интерферометр (система зеркал) создаёт интерференционную картину
- В области пробы находится проба; пучок ИК-излучения проходит через пробу
- Детектор генерирует интерферограмму
- Компьютер преобразует интерферограмму в спектр

FTIR спектрометр (= ИК-Фурье спектрометр)

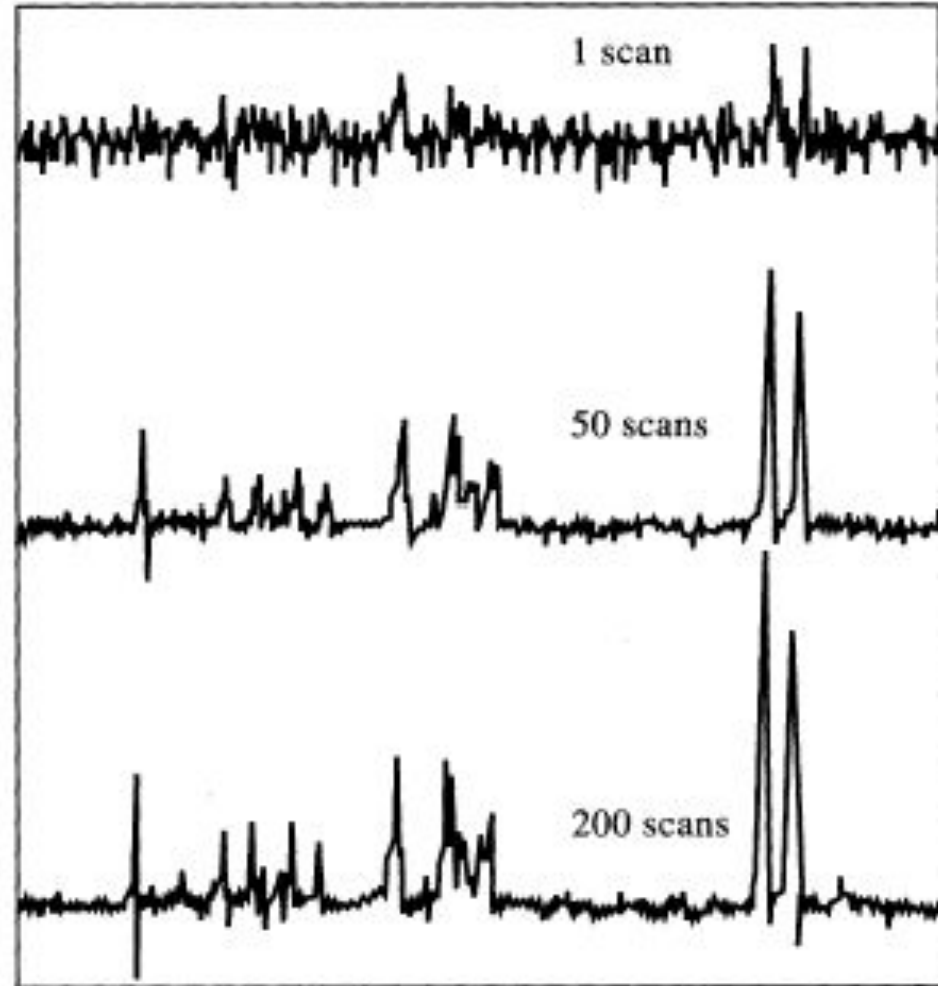
- Используется интерферометр.
- Имеет лучшую чувствительность.
- Сканирование образца занимает >1 секунды.
- Записывается несколько сканов и производится их усреднение.
- Поддержка точной калибровки лазерным лучом.

Улучшение S/N соотношения (сигнал к шуму)

S/N увеличивается при увеличении числа сканов (шум случаен, а сигнал нет!)

$$\frac{S}{N} = \sqrt{n} \frac{\bar{S}}{\sqrt{\sum (\bar{S} - S_i)^2}} = \frac{\bar{S}}{\bar{N}} \sqrt{n}$$

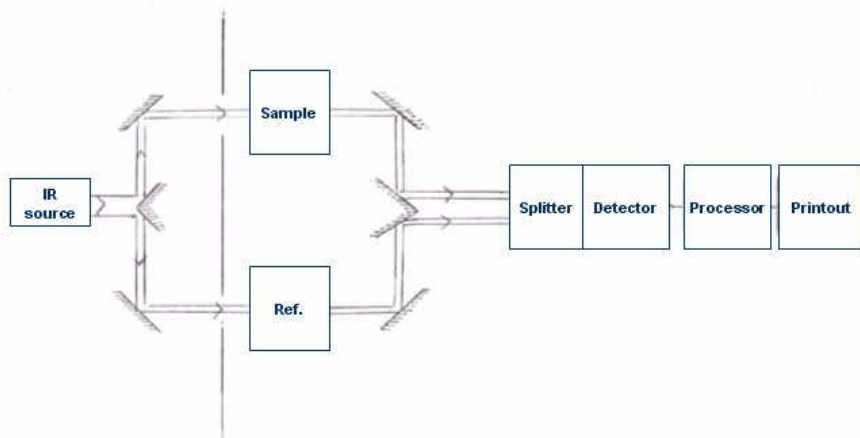
• n - ЧИСЛО СКАНОВ



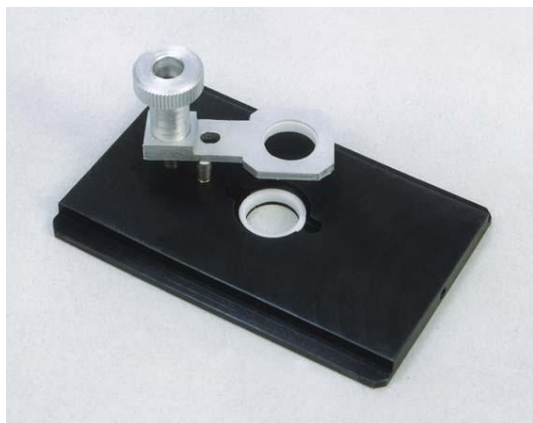
Практические вопросы проведения ИК-анализа

Стекло поглощает ИК!

- кюветы из KBr (чаще всего)
- прессованные таблетки с KBr
- растворители с небольшим числом колебаний (CCl_4 , CS_2 , ...)
- суспензии в вазелиновом масле
- перфторированные углеводороды



ИК-спектроскопия. Аксессуары



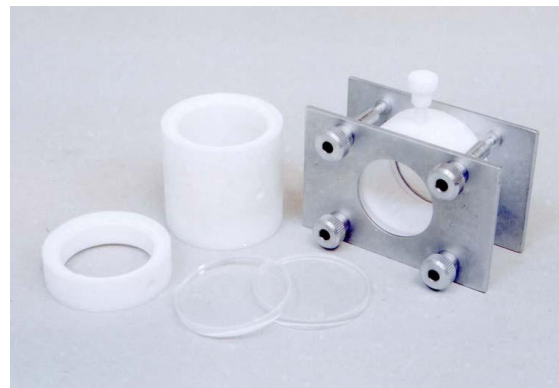
Держатель таблеток



Приставка для измерения пропускания пластин



Кювета газовая



Кювета жидкостная разборная



Техника проведения ИК-спектроскопии для жидких образцов

- Многие жидкости анализируются как они есть
- Для некоторых необходимо разбавление растворителями
(CCl_4 , CS_2 , CH_3Cl)

- Растворитель не должен поглощать в интересующей части спектра
(обычно используют CCl_4 , CS_2 , CH_3Cl)

- Соляные пластины гигроскопичны и водорастворимы (**избегать
воды!!!**)

- Специальные кюветы используются для влагосодержащих образцов (BaF_2 , AgCl)

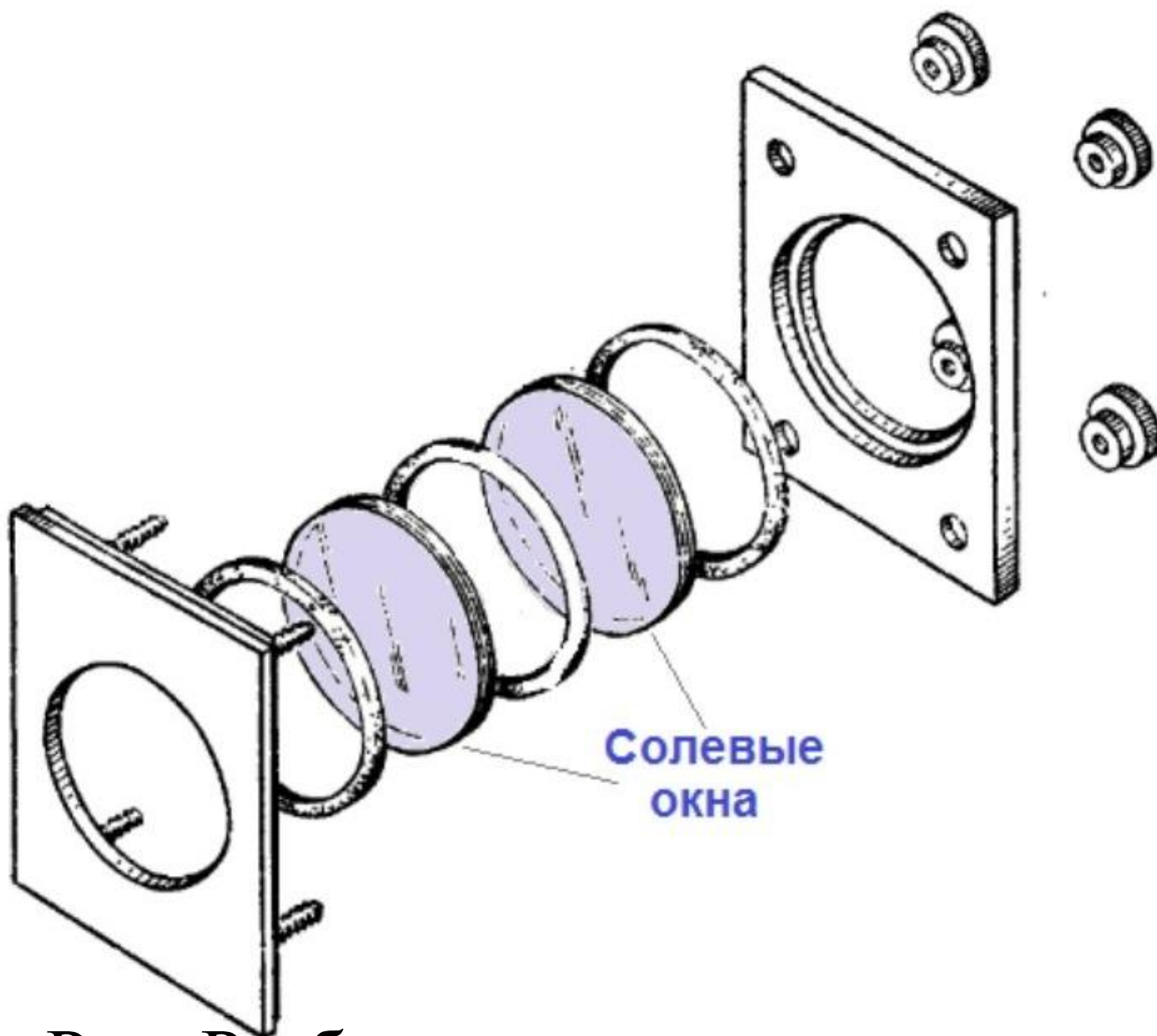


Рис. Разборная жидкостная кювета

Техника проведения ИК-спектроскопии для твёрдых образцов

3 техники пробоподготовки:

суспензии, таблетирование, тонкая плёнка

- Суспендирование
 - 2-4 мг образца растирают в порошок и смешивают с вазелиновым маслом
 - Суспензию помещают между соляными пластинами для образования тонкой пленки
- Таблетирование
 - 1 мг порошка образца смешивается со 100 мг сухого KBr
 - Смесь прессуют под давлением
 - Образуется маленький диск с очень гладкой поверхностью (выглядит как стекло)

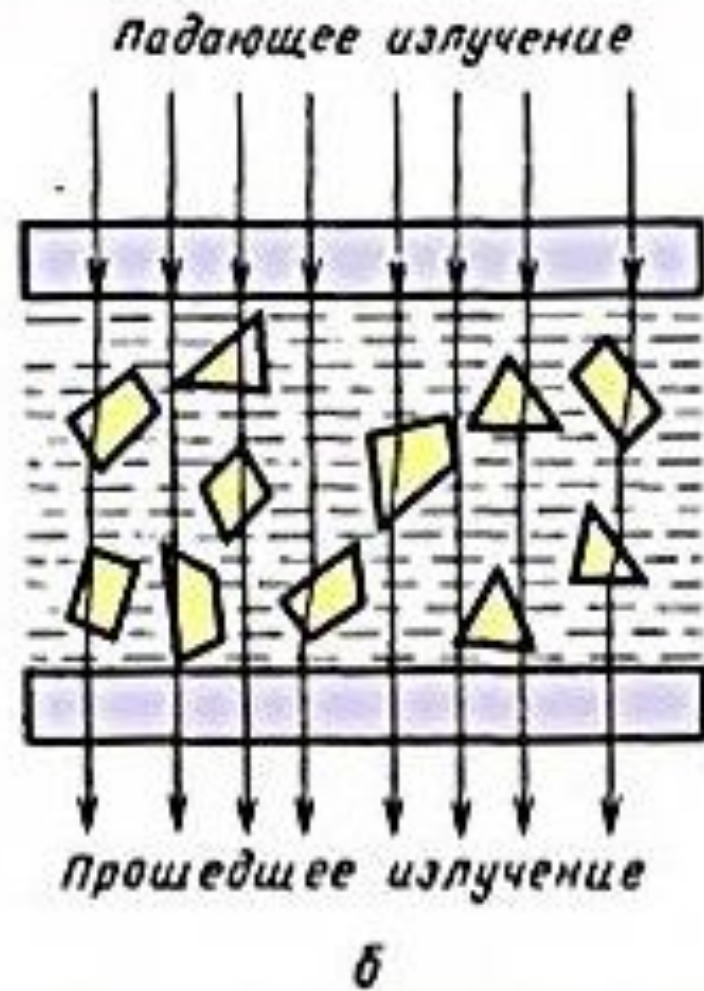
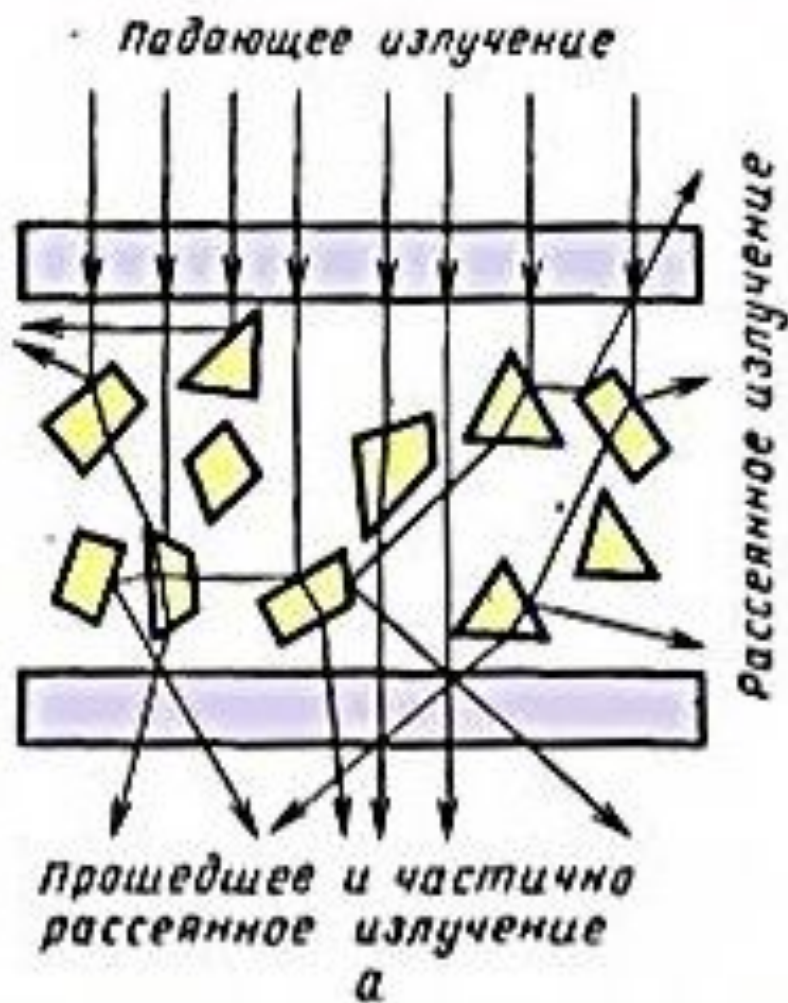


Рис. Прохождение света через рассеивающую среду: а) без иммерсионной жидкости, б) в присутствии иммерсионной жидкости (например, вазелинового масла).

В настоящее время большинство твёрдых образцов записывают без пробоподготовки с помощью техники НПВО!

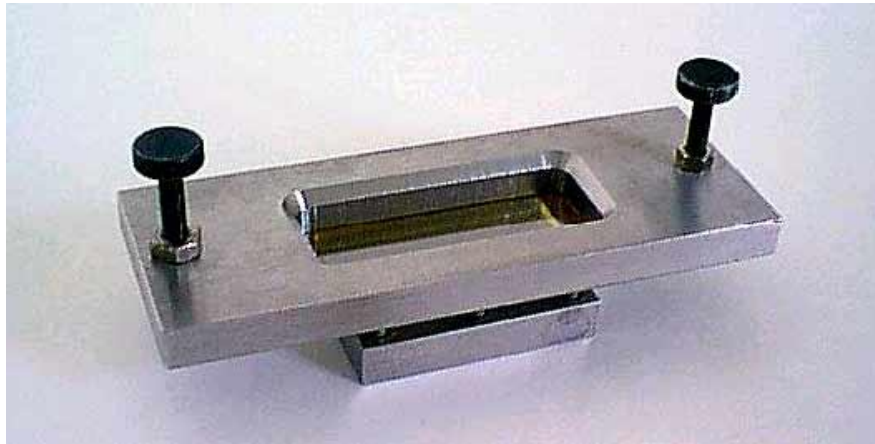
Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)

- Основано на поглощении поверхностным слоем исследуемой пробы электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, находящейся в оптическом контакте с изучаемой поверхностью.
- Для регистрации спектров НПВО необходимы специальные приставки, которые размещают в кюветном отделении стандартного спектрометра.

Нарушенное полное внутреннее отражение



Приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)



Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)



Приставка зеркального отражения ПЗО

Техника эксперимента НПВО

- Для получения спектра НПВО образец прижимается к плоской рабочей поверхности призмы или элемента однократного или многократного отражения через которую излучение посредством специальной оптической системы направляется в спектрофотометр.
- Призма изготавливается из материала с высоким показателем преломления, такого, как AgCl , KRS-5, ZnSe , Ge или Si.
- Можно получить спектры НПВО 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.

Спектроскопия внутреннего отражения

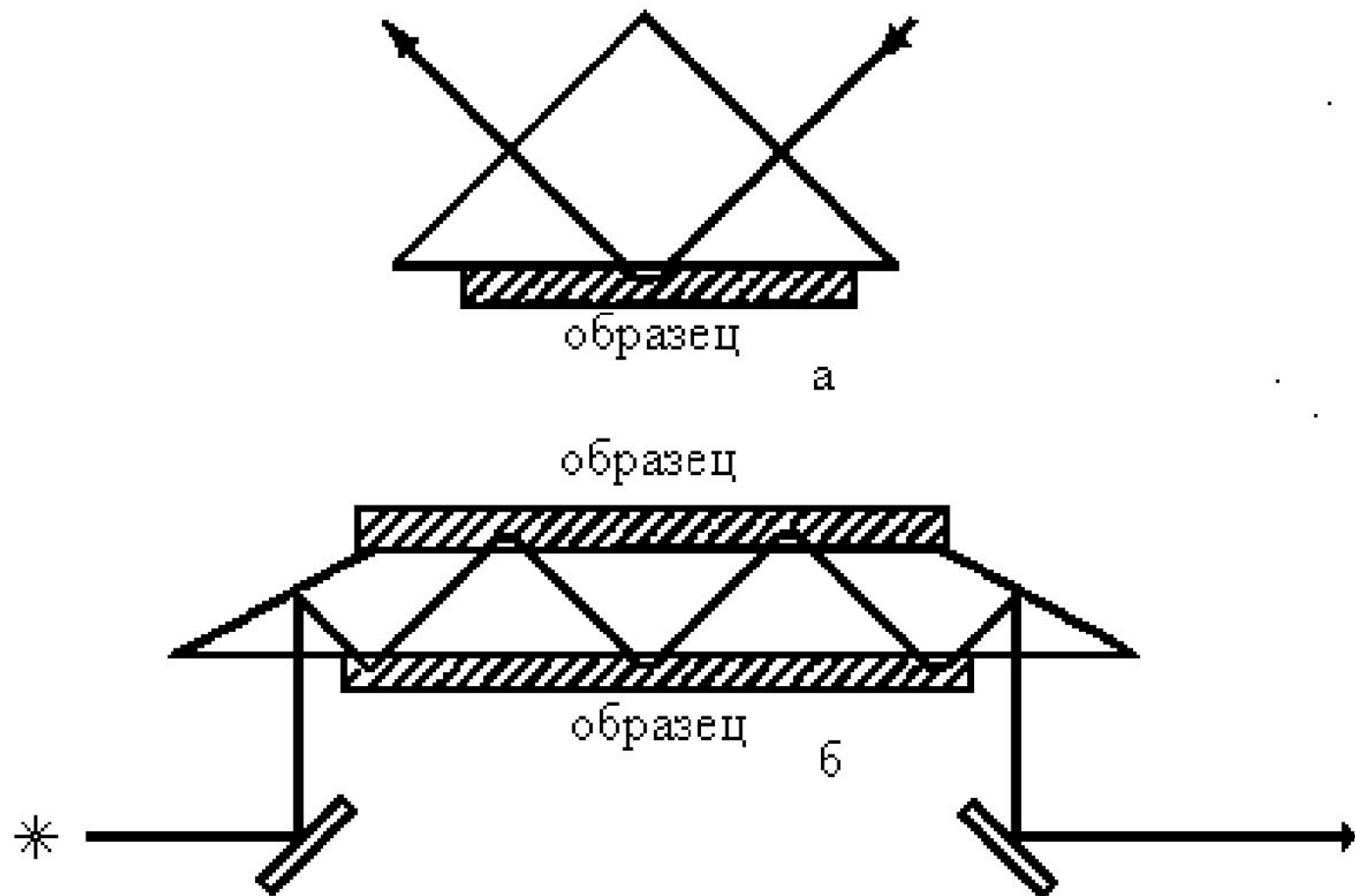
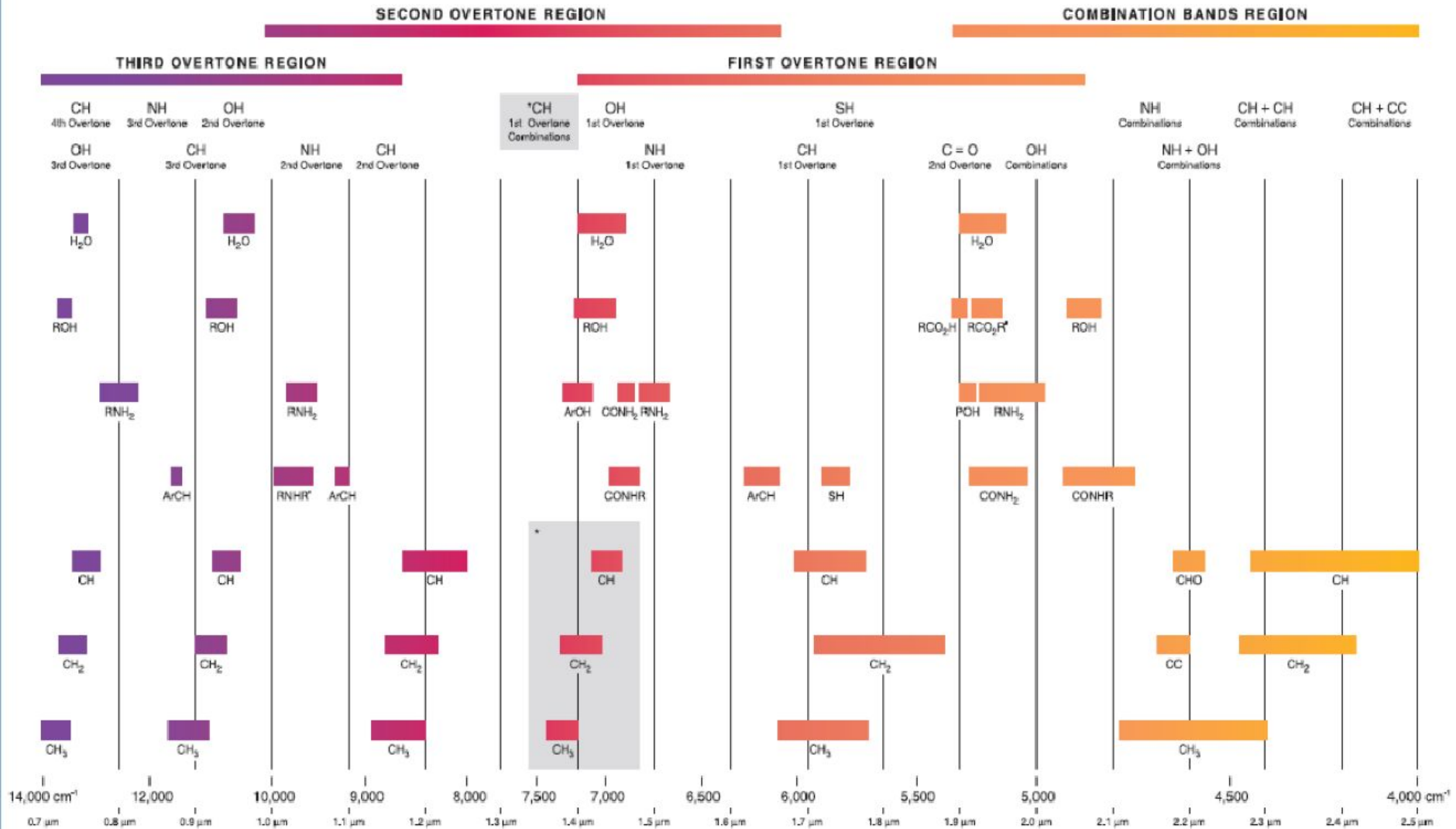


Рис. Принципиальные схемы приставок однократного (а) и многократного (б) отражения

Спектроскопия в ближней инфракрасной области

- Ближний ИК (NIR) заключён между верхним пределом видимого света 770 нм и 2500 нм ($13,000$ до 4000 см^{-1}). Полосы поглощения в этой области **являются обертонами**.
- Энергия, необходимая для первого обертона в два раза превышает фундаментальное колебание. Поскольку энергия пропорциональна поглощённой частоте и это пропорционально волновому числу, **первый обертон появится в спектре при удвоенном волновом числе** относительно основного колебания. Полосы, дающие обертоны, как правило, являются валентными колебаниями С-Н, Н-Н или О-Н связей в области 1700 - 3000 см^{-1} .
- Полученные полосы (обертоны) в ближней инфракрасной области спектра, как правило имеют слабую интенсивность и интенсивность как правило, уменьшается в 10 раз от одного обертона к следующему.
- Полосы в ближней инфракрасной области спектра часто перекрываются, что делает их менее полезными, чем в средней инфракрасной области, для качественного анализа. **Используются области спектра целиком, а не отдельные спектральные пики.**

Таблица полос поглощения в БИК

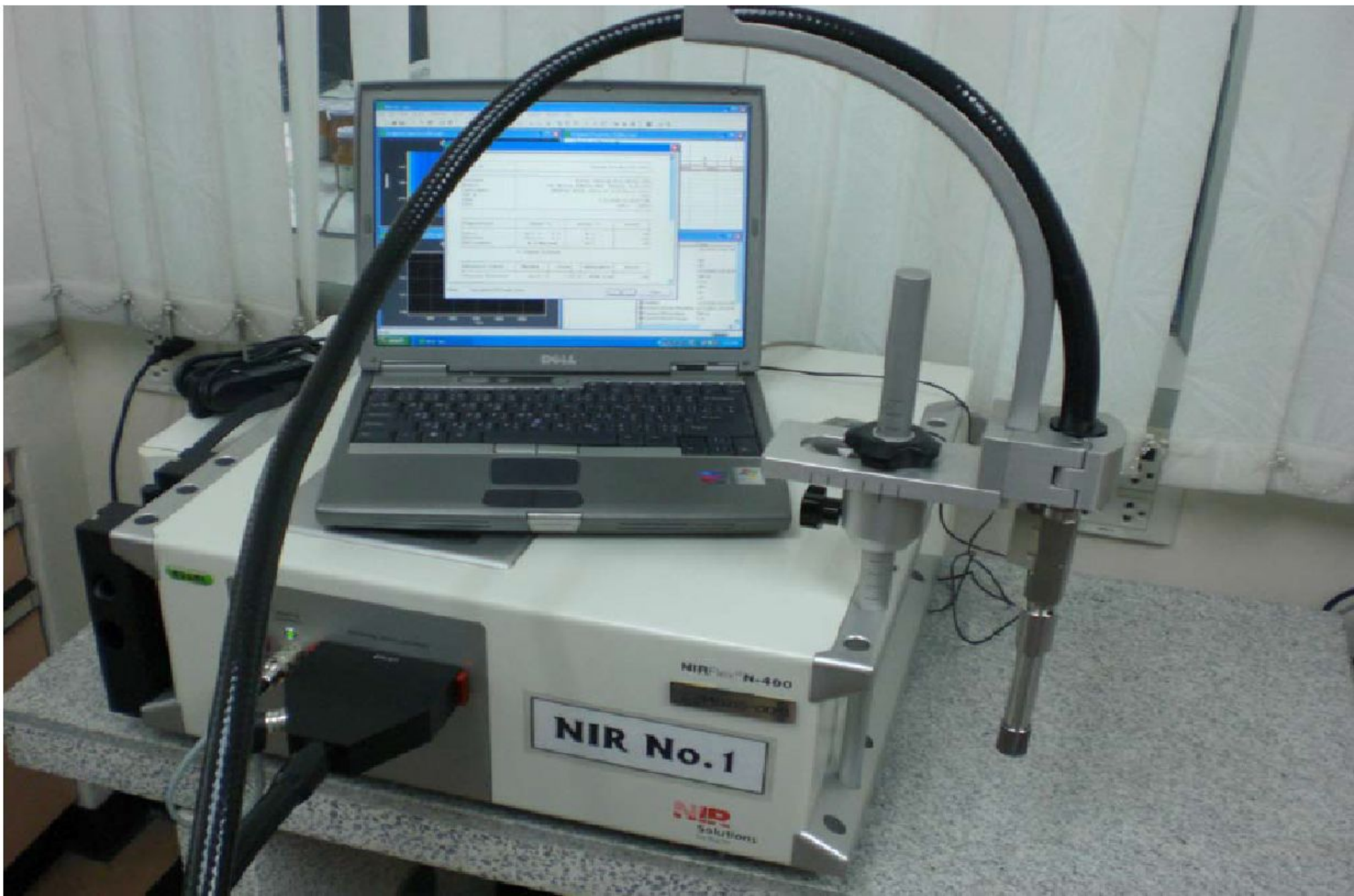


Свет в БИК (14000-4000 см⁻¹) может возбуждать обертона или составные колебания

Ближний ИК

- **Преимущества:**
- Нет расходов на пробоподготовку
- Не разрушительный метод измерения
- Проба может быть небольшая
- Почти мгновенное измерение (5-30 сек.)
- Использование влагоустойчивой оптики (кварц, CaF_2)
- Работа с влагосодержащими образцами (фармпрепараты, пищевые продукты)
- Минимальная пробоподготовка
- Может установить соответствие образца веществу, если есть библиотека соединений
- **Недостатки:**
- Спектрометры стоят дорого (5000 \$ - 100 000 \$)
- Менее точная калибровка, чем в «мокрой химии»
- Измерение за пределами диапазона калибровочных образцов является ненадёжным
- Необходимо знание хемометрики

NIR спектрометр



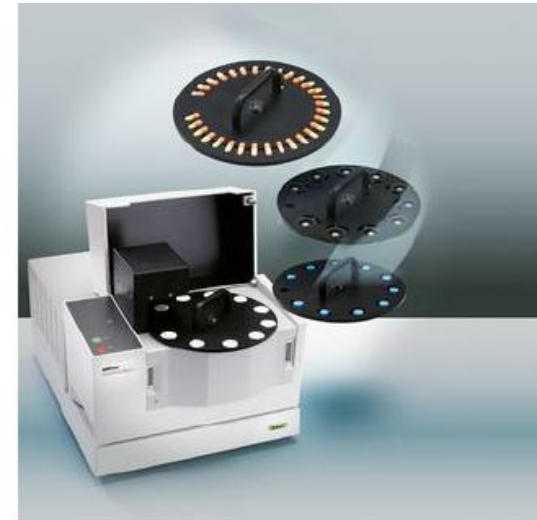
Измерения с использованием NIR



Solid fiber-optics probe



Liquid fiber-optics probe



Tablet transmission



Liquid by transmission



Semi-solid by transmission



In-line measurement

Оптоволоконные зонды



Диффузное отражение

- В ближней ИК-области спектры веществ возможно получить двумя основными способами: пропусканием и диффузным отражением.

Направленная на поверхность инфракрасная радиация взаимодействует с поверхностью, поочерёдно проходя через неё и отражаясь.

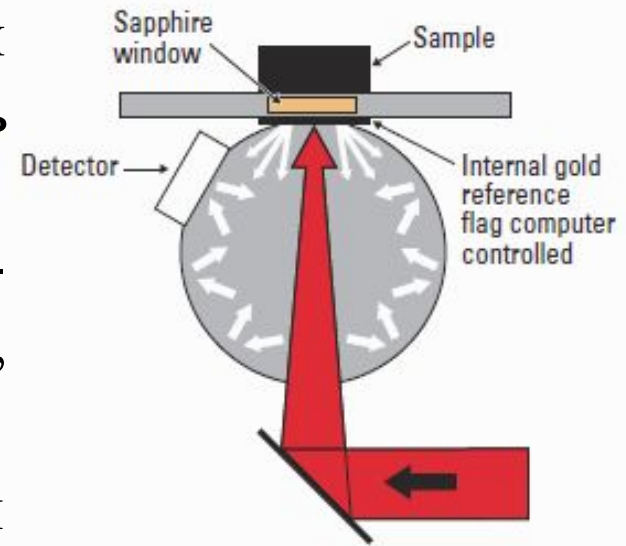
- В ближнем ИК диффузное отражение является мощным методом для анализа твёрдых веществ с грубой поверхностью, мелких частиц и порошков. В отличие от средней ИК-области в ближней ИК практически прозрачен кварц и даже стекло, что значительно облегчает съём образцов.
- Диффузные измерения отражательной способности веществ в ближней области инфракрасного спектра осуществляются преимущественно с помощью интегрирующей сферы и волоконной оптики.

Компоненты NIR

- Источники излучения: Большинство спектрометров используют вольфрам-галогеновые лампы с кварцевыми окнами.
- Ячейки: как правило, изготавливаются из кварца. Длины ячеек изменяется от 0,1 до 10 см.
- Детекторы: фотоэлектрические приемники из PbS и PbSe фотопроводники и фотодиоды из InSb и InAs.
- Растворители: только четыреххлористый углерод и сероуглерод прозрачны во всей области NIR.

Интегрирующая сфера

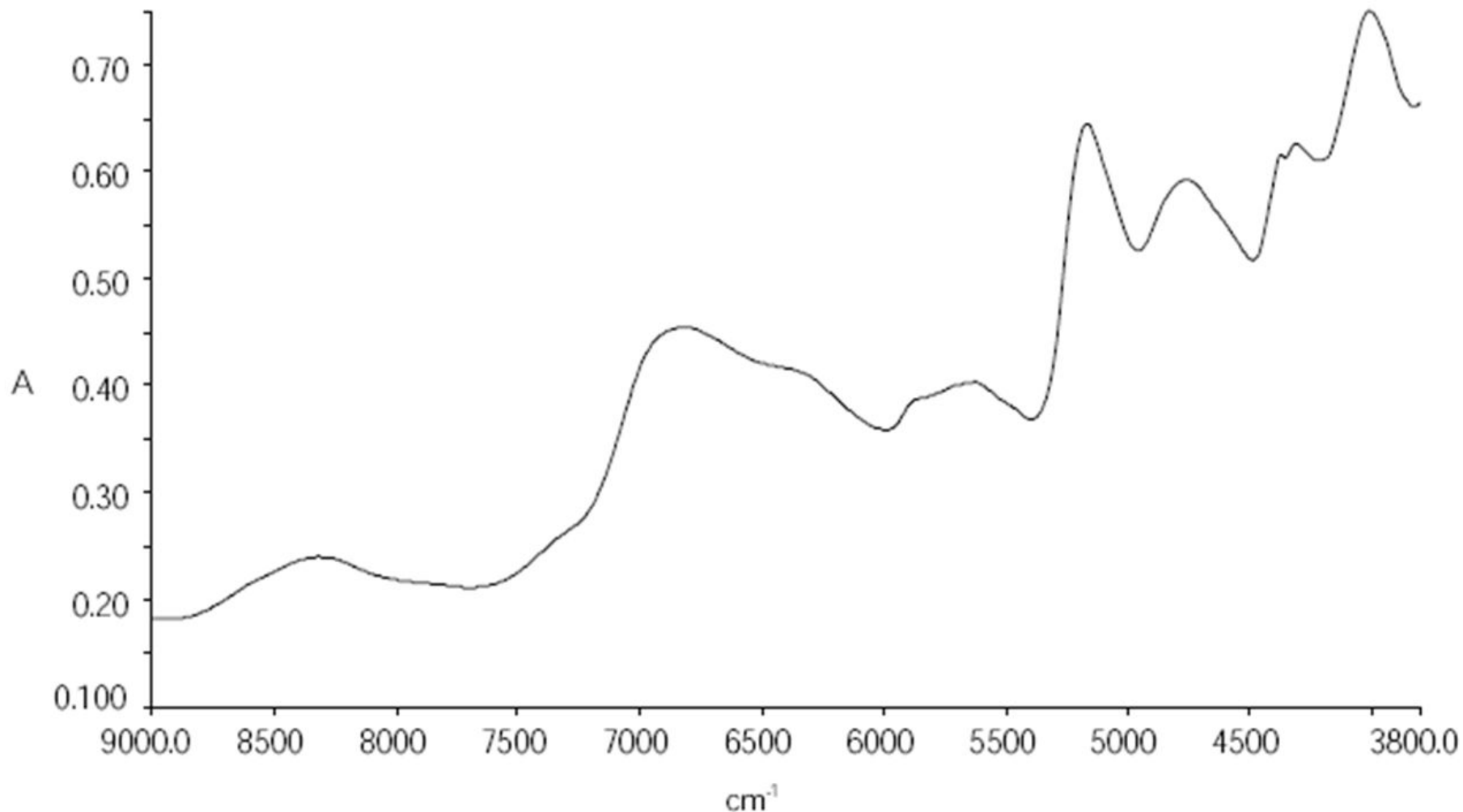
- Интегрирующая сфера представляет собой полый шар, внутренняя поверхность которого покрыта диффузно рассеивающими материалами - сернистым барием, окисью алюминия, окисью магния, и т.п.
- Золотое покрытие и геометрия собирающей сферы позволяют получать рассеянное излучение, соответствующее закону Ламберта.
- Интегрирующие сферы могут применяться при анализе рассеянного излучения и при линейном отражении на поверхности твёрдых образцов, порошков и непрозрачных жидкостей.



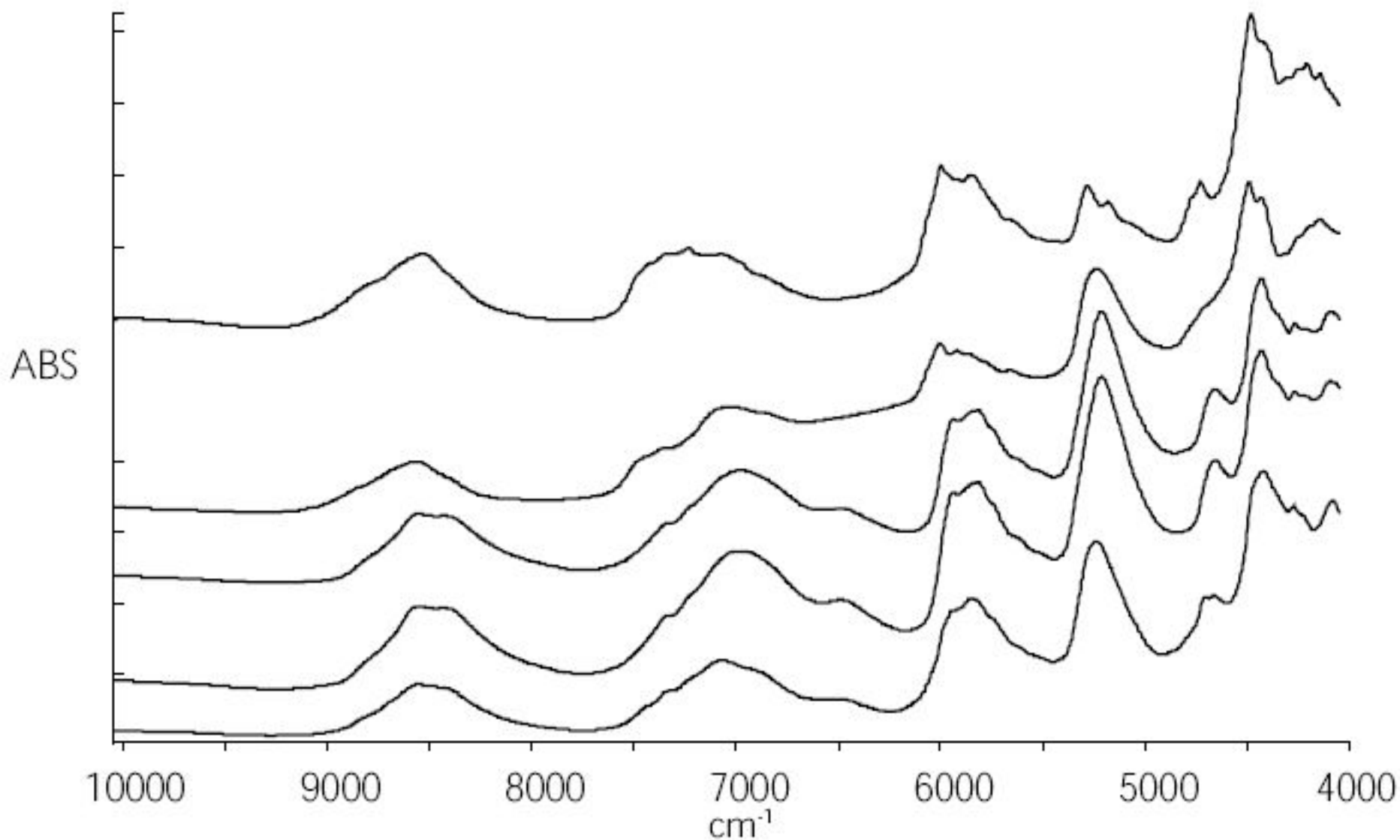
Качественный анализ в NIR

- Сравнение опытных образцов и стандартных программно:
 - С применением функции Compare
 - С применением алгоритма SIMCA
- Контроль качества продукции
- Определение контрафактной продукции
- Анализ распределения активного вещества в матрице

Пример NIR спектра



Типичный спектр зерна в БИК диапазоне



Типичные спектры некоторых фармстанций в БИК диапазоне

NIR анализ

- Необходимо создание калибровки
- Для этого требуются образцы сравнения, для которых записывается БИК спектр
- С помощью набора спектров с использованием хемометрики строится калибровка
- 50-100 образцов для калибровки, 20-50 для валидации

Хемометрика

- Это химическая дисциплина, применяющая математические, статистические и другие методы, основанные на формальной логике, для построения или отбора оптимальных методов измерения и планов эксперимента, а также для извлечения наиболее важной информации при анализе экспериментальных данных.

Хемометрика

- Для качественного химического анализа используются дискриминационные методы (классификация с обучением).
- Обучающий набор образцов используется для построения модели классификации, с помощью которой исследуемый образец может быть отнесён к тому или иному классу.

Дискриминантный анализ

- Раздел вычислительной математики, представляющий набор методов статистического анализа для решения задач распознавания образов, который используется для принятия решения о том, какие переменные разделяют (т.е. «дискриминируют») возникающие наборы данных (так называемые «группы»).

Метод SIMCA

- Метод формального независимого моделирования классов.
- В основе метода лежит предположение о том, что все объекты в одном классе имеют сходные свойства, но обладают индивидуальными особенностями. При построении модели учитывается только сходство, а особенности отбрасываются.
- Вычисляется величина расстояния от объекта до центра класса (квадрат расстояния Махаланобиса).

$$h = \frac{1}{I} + \sum_{k=1}^K \frac{\tau_k^2}{t_k^t t_k}$$

τ_k - проекция нового объекта (счет) на главную компоненту k ,
 t_k - это вектор, содержащий счета всех обучающих объектов в классе

Расстояние Махаланобиса

- Это мера расстояния между векторами случайных величин.
- С помощью расстояния Махаланобиса можно определять сходство неизвестной и известной выборки.
- То есть оно является мерой близости образцов, с помощью которой можно провести качественный анализ.
- Спектр исследуемого образца считается относящимся к группе стандартов, если расстояние Махаланобиса не превышает 2.

Идентификация методом SIMCA

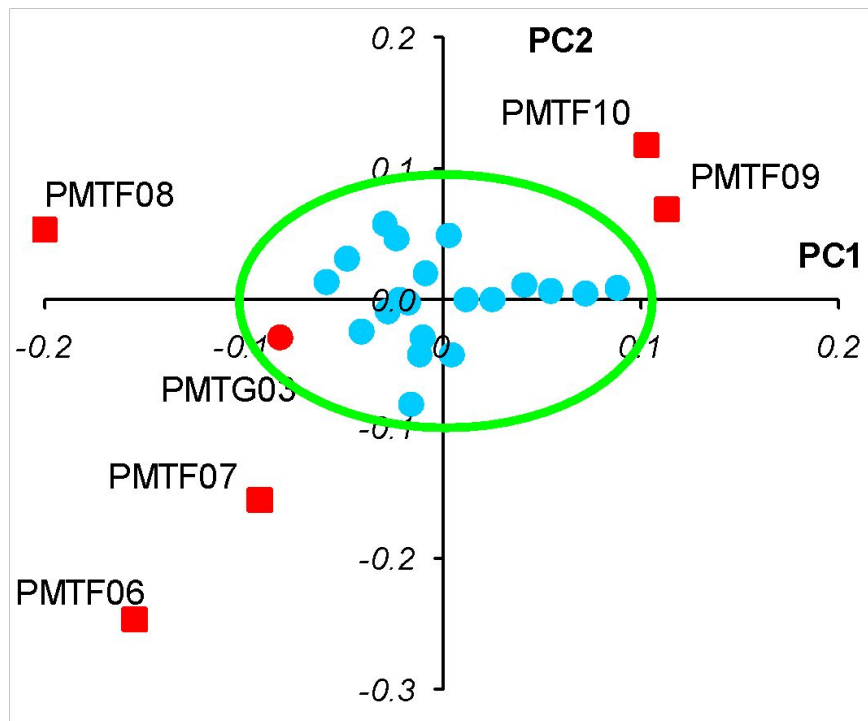
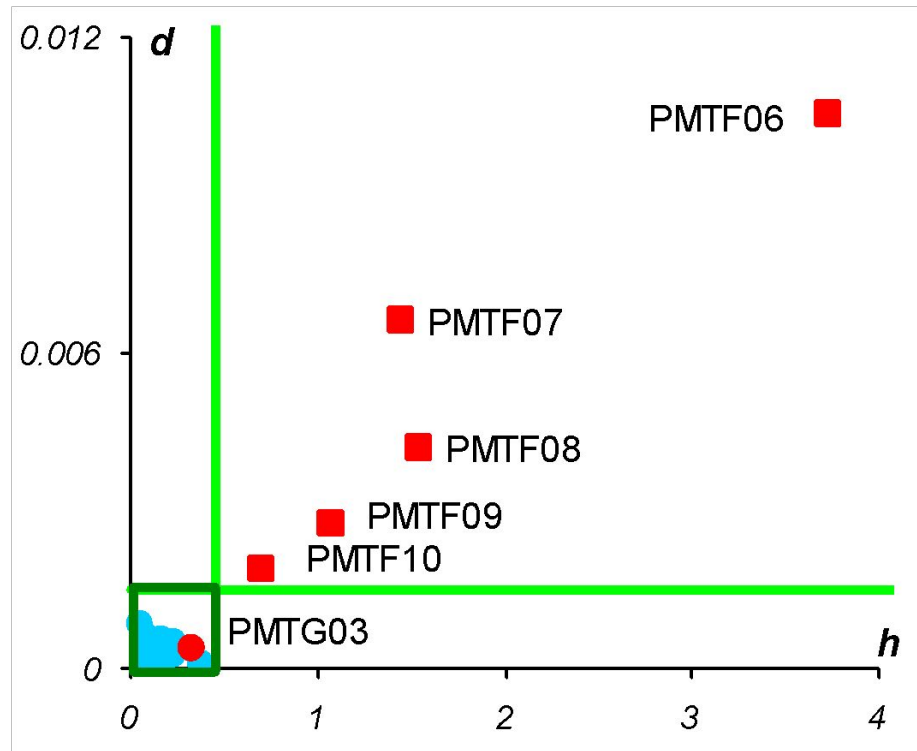
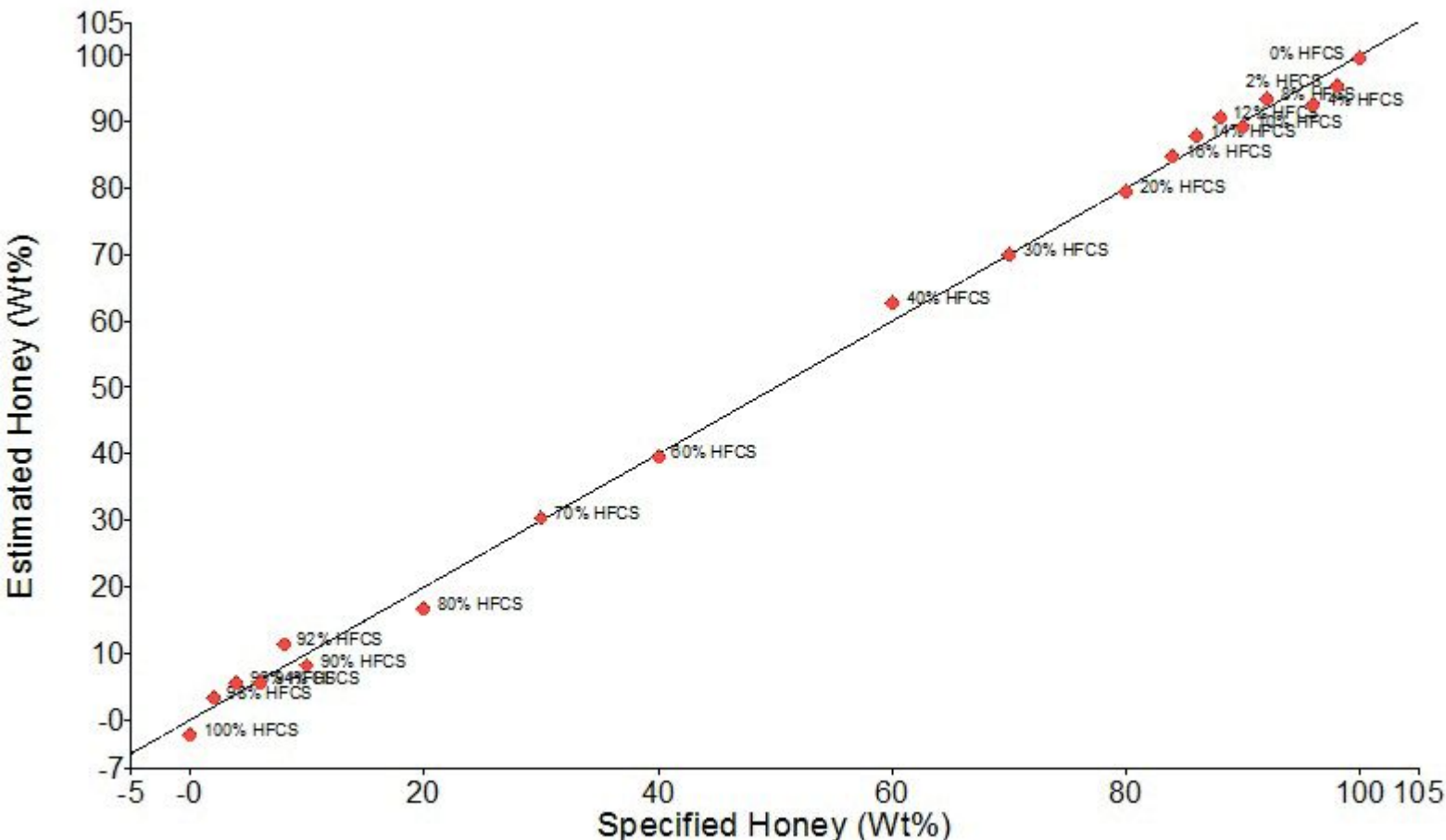


График счетов на плоскости главных компонент. Область подлинных обозначена эллипсом



Классификация методом SIMCA компонент. Область подлинных обозначена квадратом

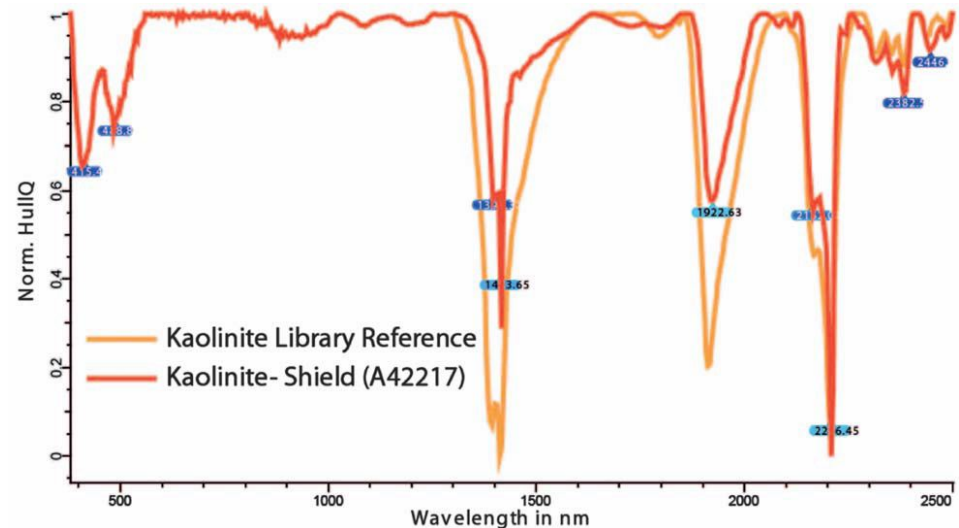
Входной контроль пищевого сырья с помощью БИК



- Выявление фальсифицирующих добавок в мёде
- Отбирались образцы мёда различного происхождения, затем образцы разбавлялись кукурузным и рисовым сиропом (это одни из самых распространенных фальсифицирующих добавок). По результатам строилась калибровка.
- Метод позволяет не только определять примеси в мёде, но и рассчитывать содержание этих примесей.

Геологическая методика для анализа австралийских бумерангов

- Для украшения изделий из древесины и других изделий из природных материалов австралийские аборигены используют такие неорганические пигменты, как каолинит и гематит. Анализ таких артефактов, который бы позволял сохранить им целостность, представляет собой непростую задачу. Специалисты по музейному делу провели недеструктивное изучение пигментов с помощью ИК-спектроскопии. Методика была апробирована на бумерангах, щитах и вёслах из Южно-австралийского музея и позволила обнаружить неизвестные ранее минеральные компоненты в составе пигментов. Интересно то обстоятельство, что белые минеральные красители, используемые австралийскими аборигенами – кальцит, пирофилит и каолинит, очень сильно отличаются от белых минеральных красителей, которые применяли древние египтяне – пигменты на основе гипса и хантита $[\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_4]$.



ИК-спектры каолинита аборигенов Австралии на щите по сравнению с библиотекой спектров

Самый маленький кубик льда в мире

- Исследователи из Германии заявляют, что кристаллы льда состоят как минимум из 275 молекул воды. Такие предельные размеры для любого процесса, в котором участвуют частички льда – от формирования облаков до приготовления коктейлей со льдом.
- Спектроскопия ИК применялась для определения строения кластеров воды разного размера. ИК-спектроскопия регистрирует частоты колебаний связи О–Н, которые в жидкой воде поглощают при одной частоте, в то время как частота колебания связей О–Н в кристалле льда отличается. Таким образом, исследователи искали минимальный по размеру кластер воды, сигналы которого в спектре ИК соответствовали сигналам льда. Было обнаружено, что в спектре ИК сигнал жидкой воды меняется сигналом льда при наличии в кластере 275 молекул. По мере прибавления к этому ядру дополнительных молекул воды происходит рост кристаллического кластера, и, увеличившись до 475 молекул, кластер превращается в нанокристалл. Таким образом происходит постепенный переход от аморфного льда к кристаллическому льду.



Инфракрасный код Дали

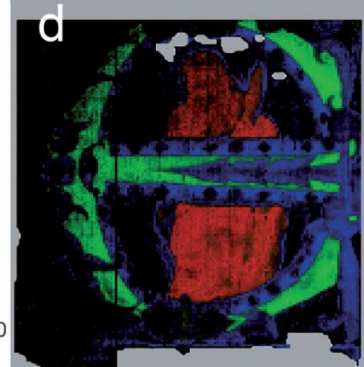
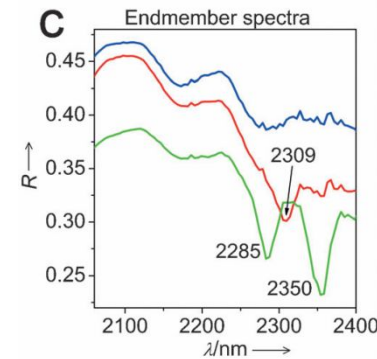
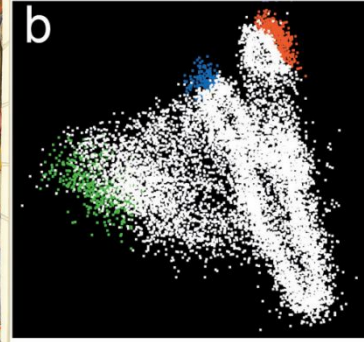


- Дать оценку, достаточно ли картины прочны для погрузочно-разгрузочных работ и транспортировки невооруженным глазом нелегко, а отбор образцов для оценки такого состояния с них не желателен. Обычно холсты делают из природных волокон, которые различаются по стойкости к влажности, температуре и кислотности. Известно, что кислота укорачивает и постепенно ослабляет полимерные цепочки, образующие волокна.
- Исследователи использовали спектроскопию в ближней инфракрасной области для оценки картин Дали из фонда Гала-Сальвадор Дали в Испании без забора образцов. Используя результаты анализа, учёные смогли определить кислотность, состав и длину волокна картин при помощи сопоставления спектров ИК в ближней инфракрасной области с контрольными образцами. Семнадцать экспертов по охране памятников старины провели оценку тех же самых контрольных образцов, используя стандартный метод растяжения и присваивая каждому образцу категорию от первой (хрупкий холст) до четвертой (холст в хорошем состоянии) и подтвердили результаты ИК.

Автопортрет и Нос Наполеона, превращенного в беременную женщину, которая гуляет как грустная тень среди древних руин, 1945 г.

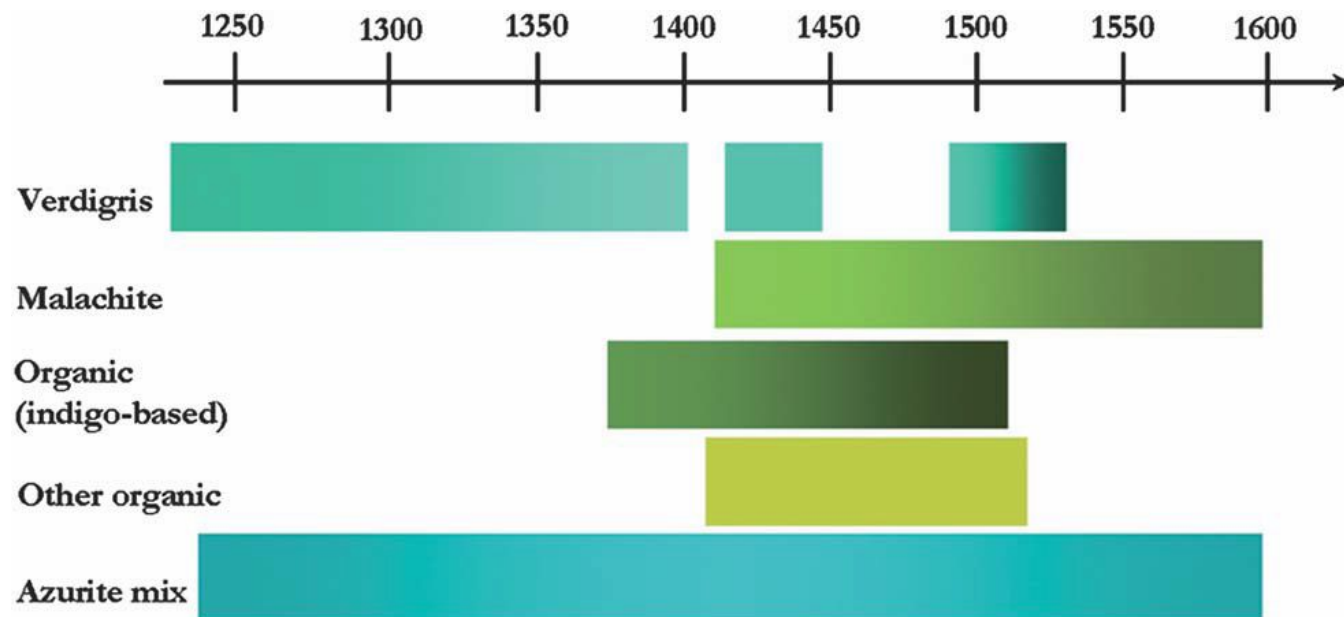
Ближний ИК и средневековое искусство

- Специалисты по истории искусства и реставраторы нуждаются в детальной информации о материалах, применявшихся живописцами – пигментах и органических связующих материалах.
- Исследователи использовали систему для сканирования листа манускрипта, на котором была изображена буква Е и изображение молящегося пророка, сделанное в 15-м веке итальянским монахом Лоренцо Монако.
- Методика позволила обнаружить следы жира в связующем в части композиции, изображавшей коленопреклоненного пророка. Вероятно, что этот жир из желтка, который оказался в миниатюре из-за связующего, изготавливавшегося из целого яйца – яичной темперы. Использование темперы в миниатюре удивительно – иллюстраторами того времени чаще использовались гуммиарабик или яичные белки. Результаты исследования позволяют предположить, что Лоренцо Монако обладал своей собственной уникальной техникой, выработанной в процессе работы над фресками, для которых яичная темпера использовалась в качестве связующего гораздо чаще.



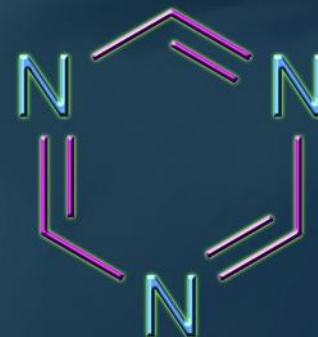
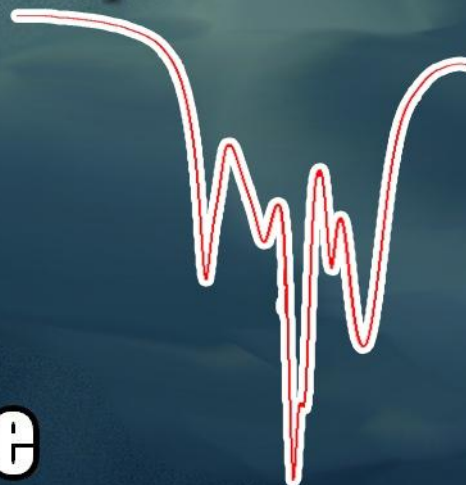
50 оттенков зелёного

- В исследовании рассматривалось использование зелёных пигментов и смесей в рукописных иллюстрациях в 31 рукописей и 23 рукописных заметок в коллекциях музея Фицуильяма в Кембридже. Анализ проводился с использованием ближней ИК спектроскопии.
- Ярь-медянка (*verdigris*, ацетат меди) была основным зелёным пигментом во Франции в течение 13-го и 14-го столетий, и продолжала использоваться в более поздние времена. Начиная с 15-го и на протяжении всего XVI века французами преимущественно использовался малахит. Производные индиго и другие органических красители были идентифицированы в нескольких французских и итальянских манускриптах, начиная с конца XIV века и далее. Наконец, смеси азурита были идентифицированы на французских рукописях на протяжении всего времени но в основном для получения сине-зелёных / бирюзовых оттенков, а не «реального» зелёного цвета.





Истинное значение слова "заколебали"
понимает только молекула образца в
ИК-спектрометре



vk.com/chemzone

vk.com/chemzone