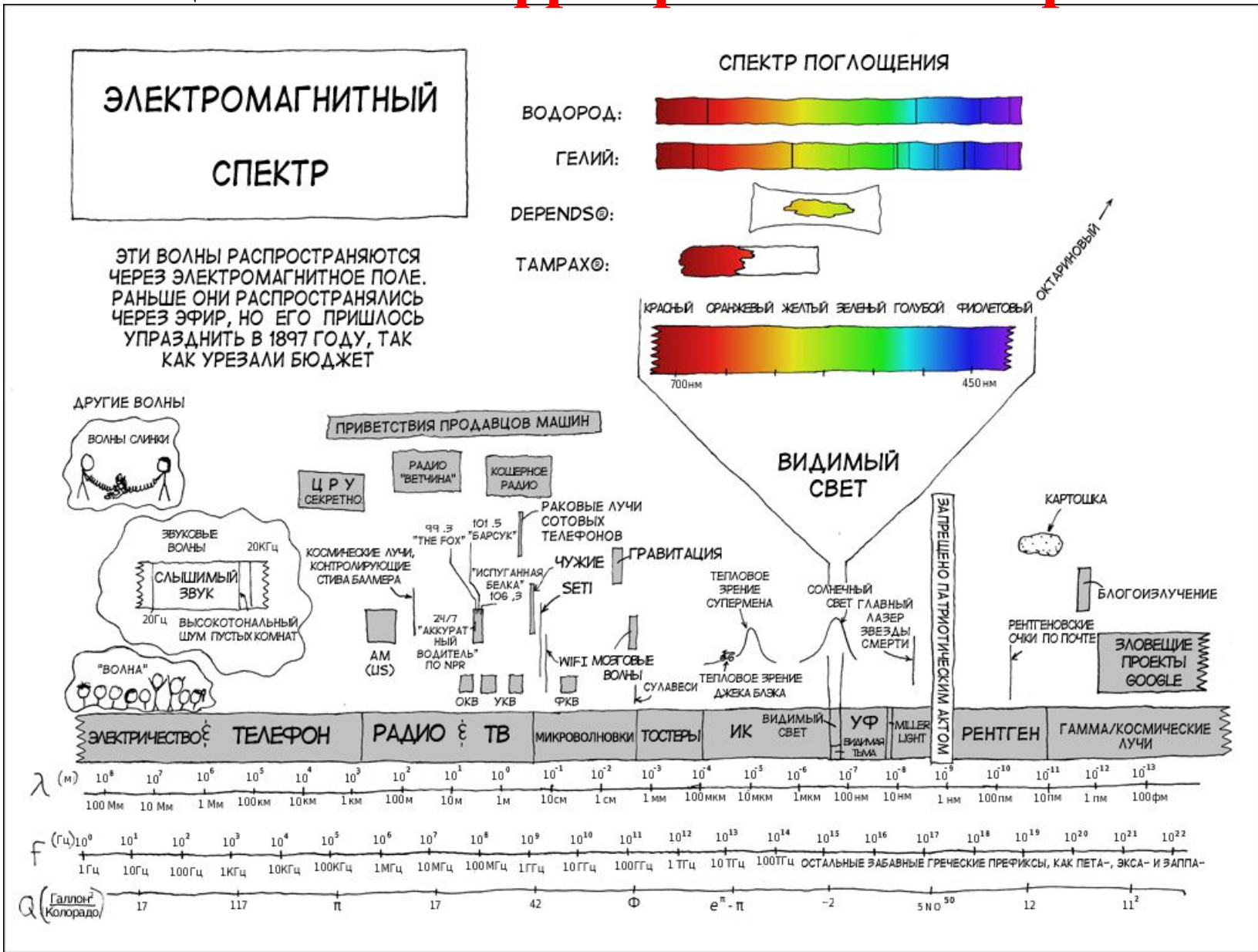


# Основы техники лабораторных работ в химии

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

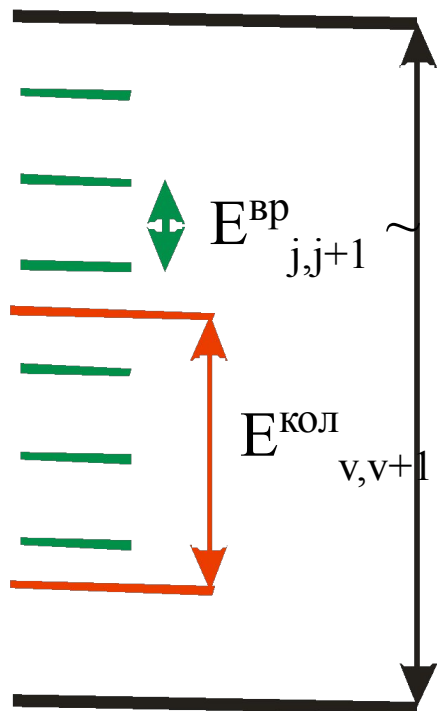
Энергия переходов

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

$\nu$  – частота электромагнитного излучения (Гц,  $\text{с}^{-1}$ )

$\lambda$  – длина волны электромагнитного излучения (нм)

$\omega$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ )



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

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

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

# 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.
- $\nu$  - является частотой механического осциллятора, которая зависит от силы пружины и массы связанных атомов ( $m_1$  и  $m_2$ ).

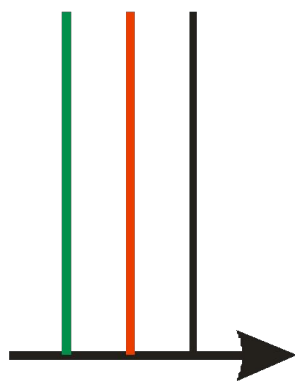
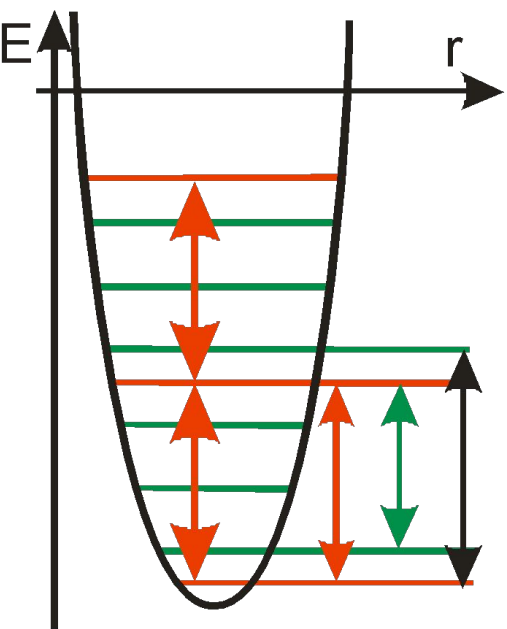
колебание связи в ИК –диапазоне

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

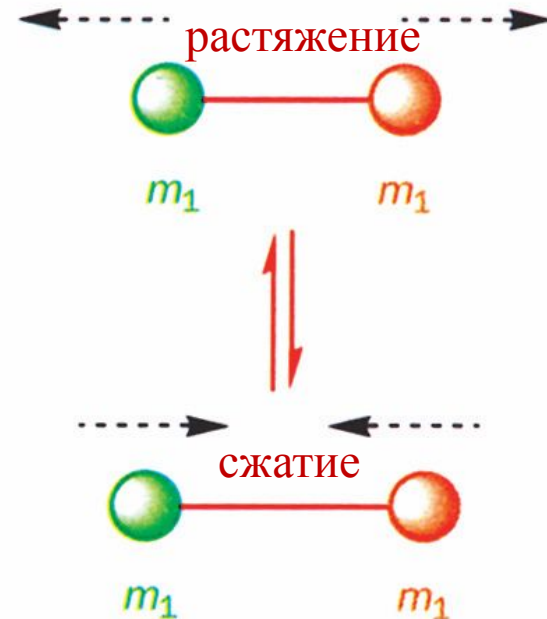
$\nu$  – частота колебания

$\nu$  – колебательное квантовое число (0, 1, 2, ...)

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



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

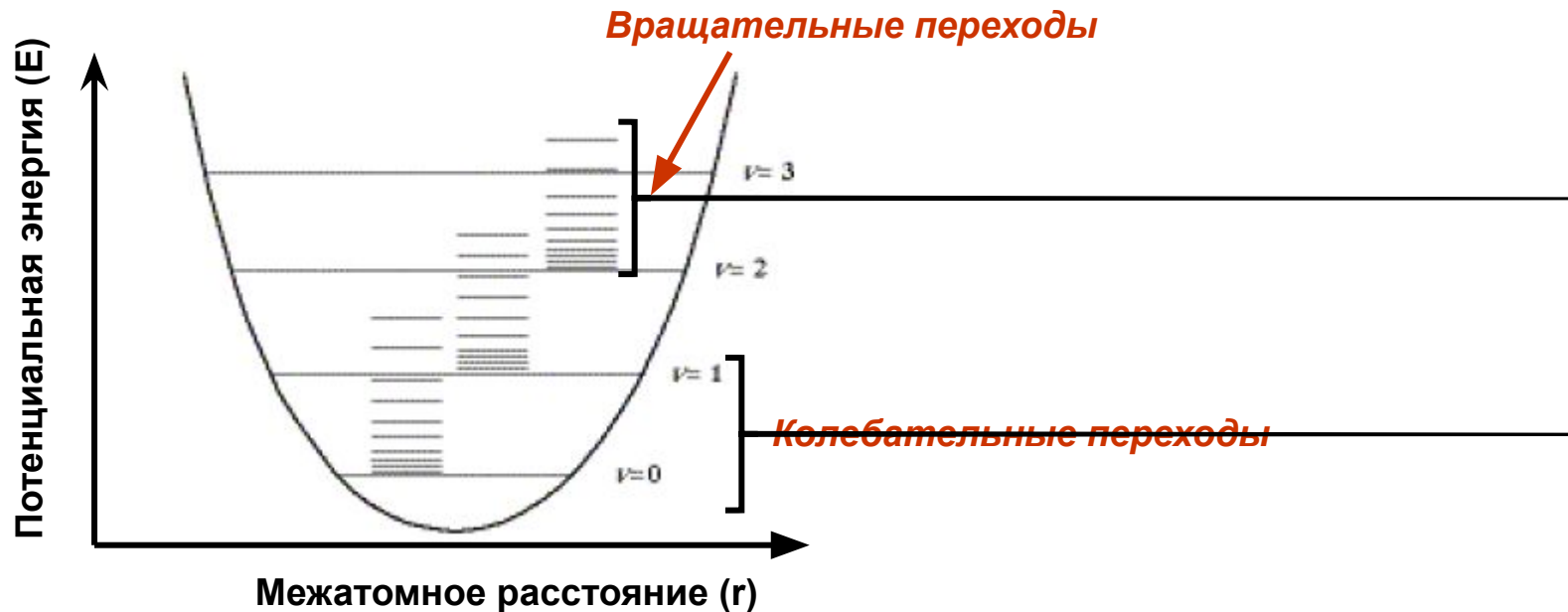


приведённая масса -

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.

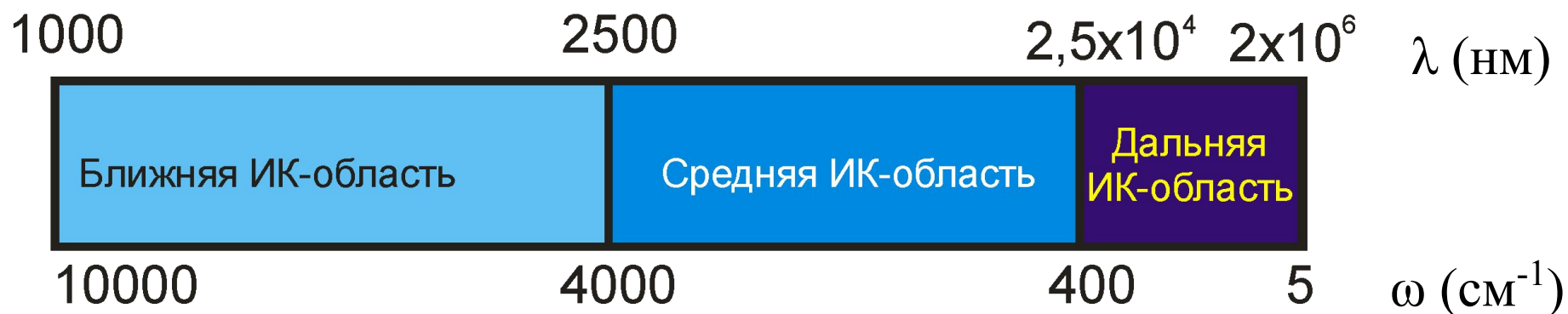
# Колебательная спектроскопия в химии

- 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  $\text{см}^{-1}$ , т.е. электромагнитному излучению *средней инфракрасной области*.
- Области, примыкающие к ней, называются *ближней инфракрасной* от 10000-4000  $\text{см}^{-1}$  и *дальней инфракрасной* от 625-50  $\text{см}^{-1}$ .
- 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  $\text{см}^{-1}$ , то есть происходят при более высоких энергиях, а деформационные - в области низких частот 1400-660  $\text{см}^{-1}$ .

$m_1, m_2$  - 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  $\text{см}^{-1}$   
 $f$  = the force constant  
 $c$  = the velocity of light

Исходя из этой формулы видно, что 1) Колебания связей с H 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  $\text{см}^{-1}$ ) и **колебания групп** (>1500  $\text{см}^{-1}$ ).

# 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:

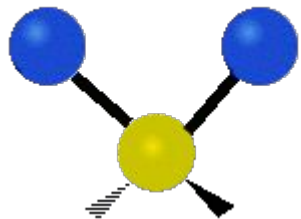
Проявляются колебания, приводящие к изменению дипольного момента молекулы.

Молекула

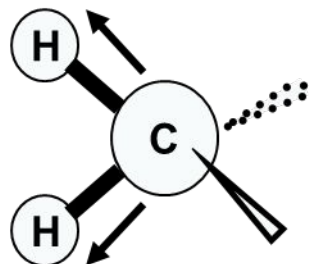
Степени  
свободы

Не линейная  
линейная

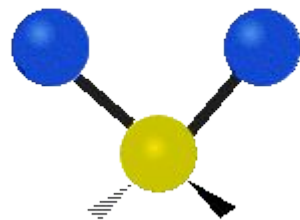
$3N - 6$   
 $3N - 5$



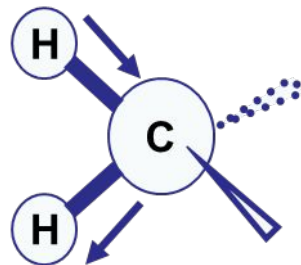
Валентное  
симметричное ( $\nu$   
(s))



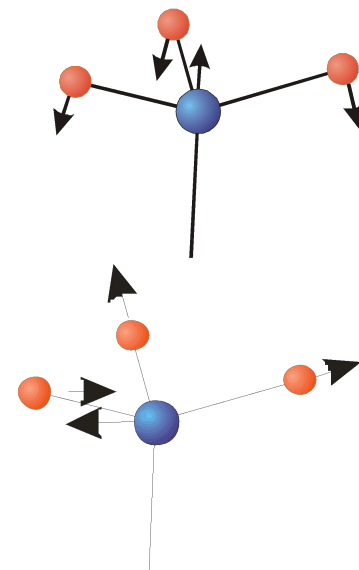
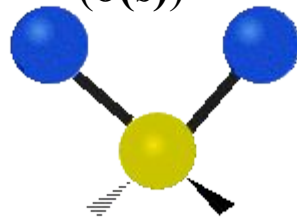
Деформационное  
симметричное  
( $\delta$ (s))



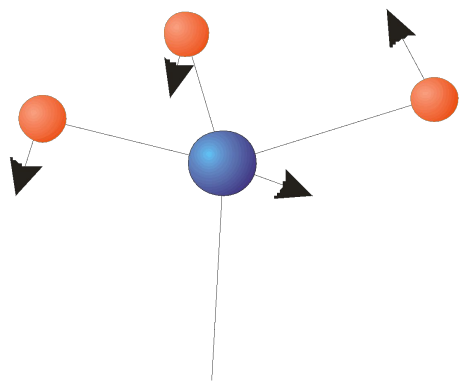
Валентное  
антисимметричное  
( $\nu$ (as),  $\nu$ (a))



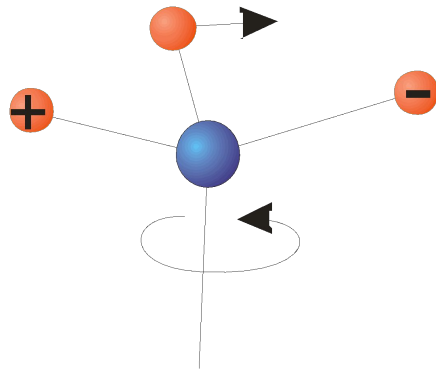
Деформационное  
антисимметричное  
( $\delta$ (as))



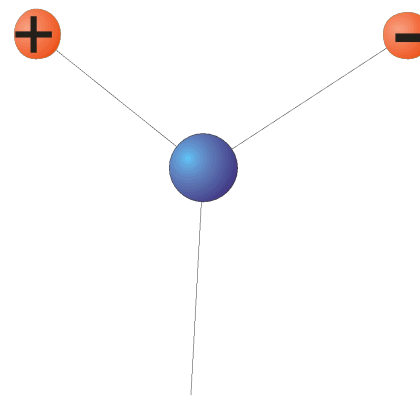
# ИК-спектроскопия. Деформационные Колебания



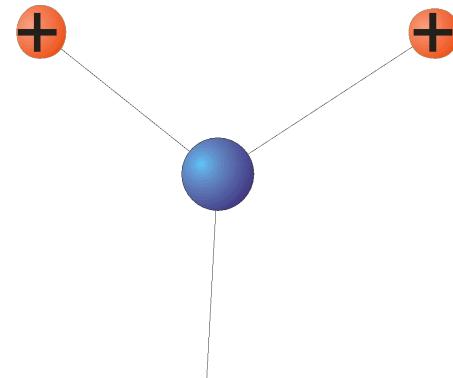
Маятниковое  
( $\rho$ )



Крутильное  
( $\tau$ )

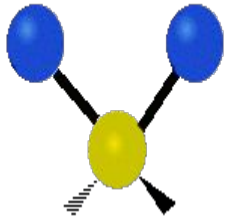


Крутильно-  
деформационное  
( $\tau$ )

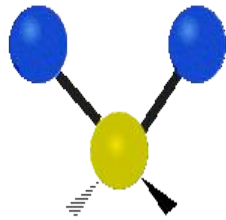


Деформационн-  
веерное  
( $\omega$ )

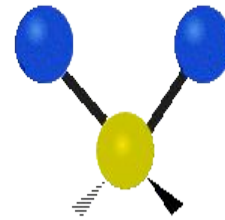
# Анимация колебаний



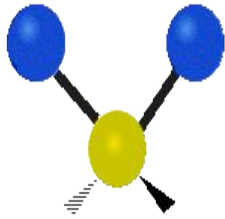
**Symmetrical stretching**



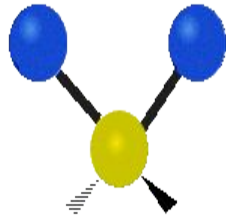
**Antisymmetrical stretching**



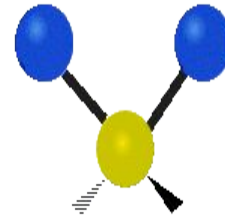
**Scissoring**



**Rocking**

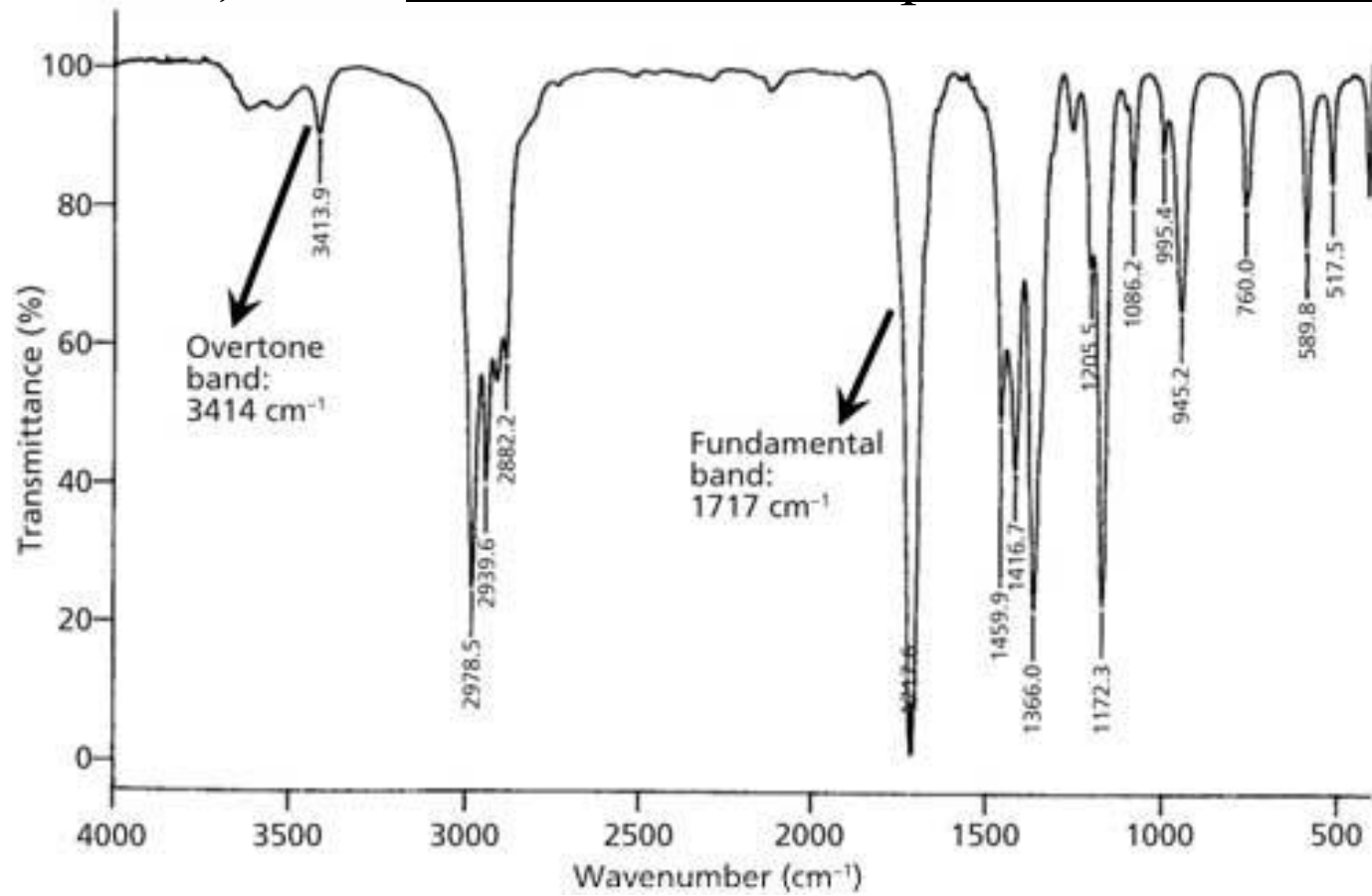


**Wagging**



**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 ( $\text{см}^{-1}$ ) или в микрометрах ( $\mu\text{м}$ ).
- **Процент % пропускания vs частота в волновых числах  $\bar{\nu}$  ( $\text{см}^{-1}$ )**

$$c = \lambda \nu$$

$\lambda$  = длина волны  
 $\nu$  = 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 %:

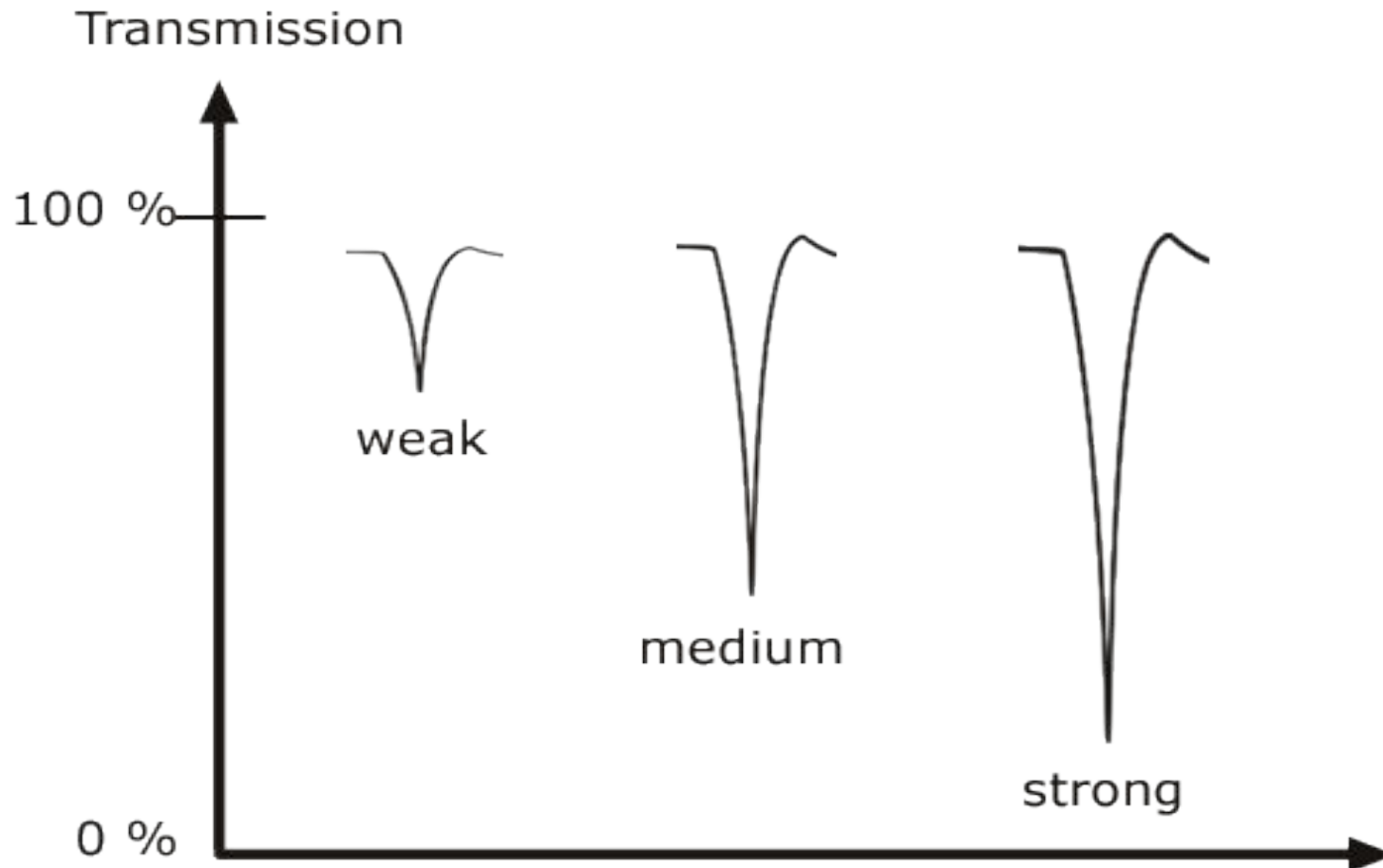
$$T = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \cdot 100$$

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

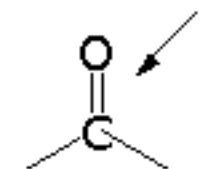
- По относительной интенсивности полос их можно разделить на сильные, средние и слабые. Сильные полосы занимают большую часть  $y$ -оси. Средние занимают до половины  $y$ -оси, а слабые покрывают  $1/3$  или меньше  $y$ -оси.



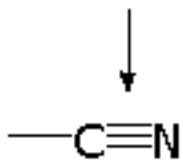
# Классификация ИК-полос

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

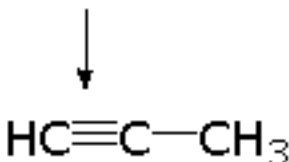
- Сильно полярные связи, как в карбонильной группе (C=O) приводят к сильным полосам.
- Средне полярные связи и ассиметричные связи вызывают средние полосы.
- Слабо полярные связи проявляются слабыми полосами или не проявляются вообще.



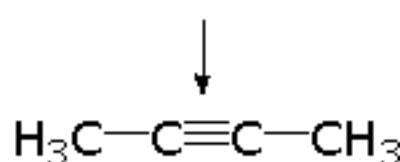
STRONG



MEDIUM



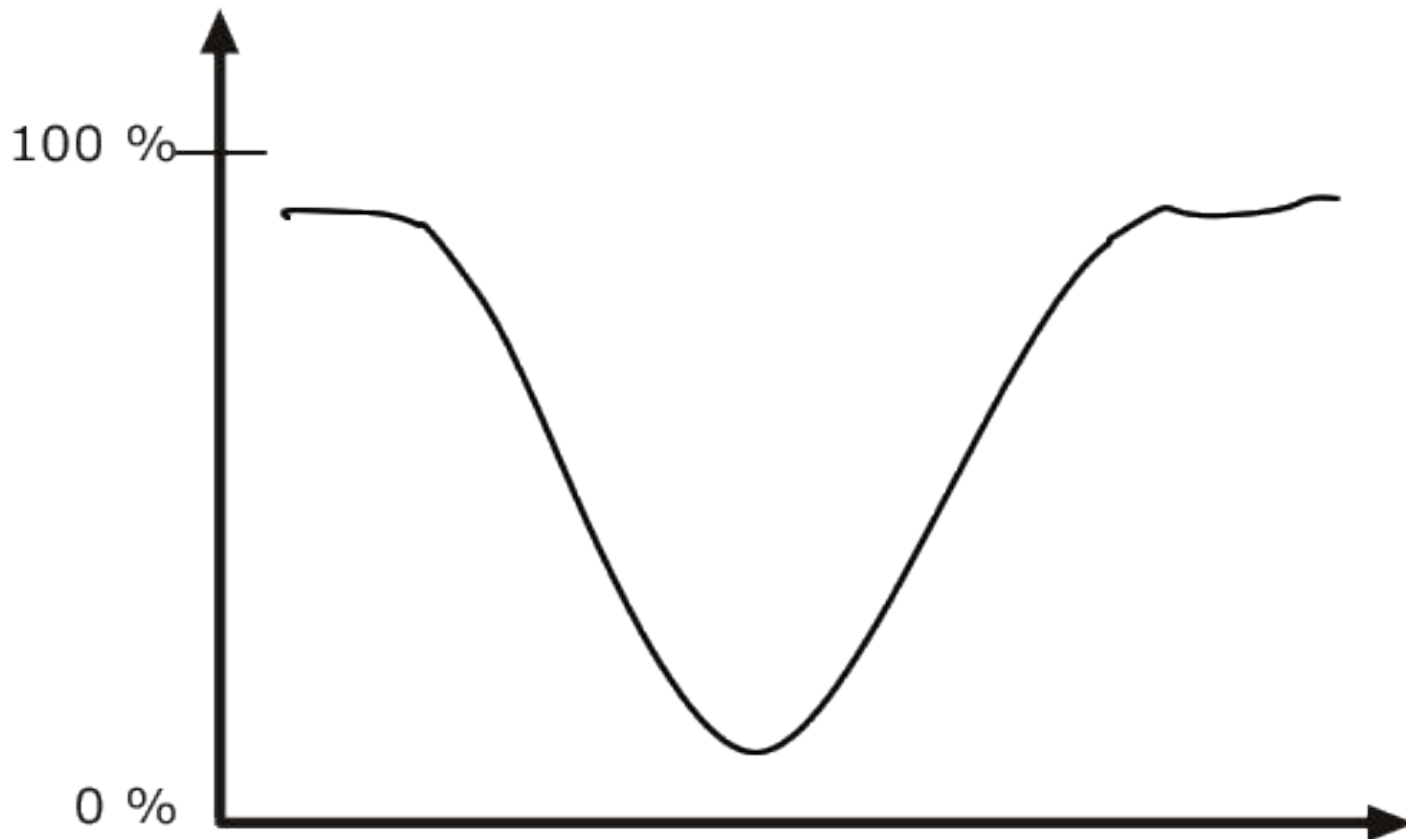
WEAK



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 ( $\text{cm}^{-1}$ )
------	----------------------------	--

*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.

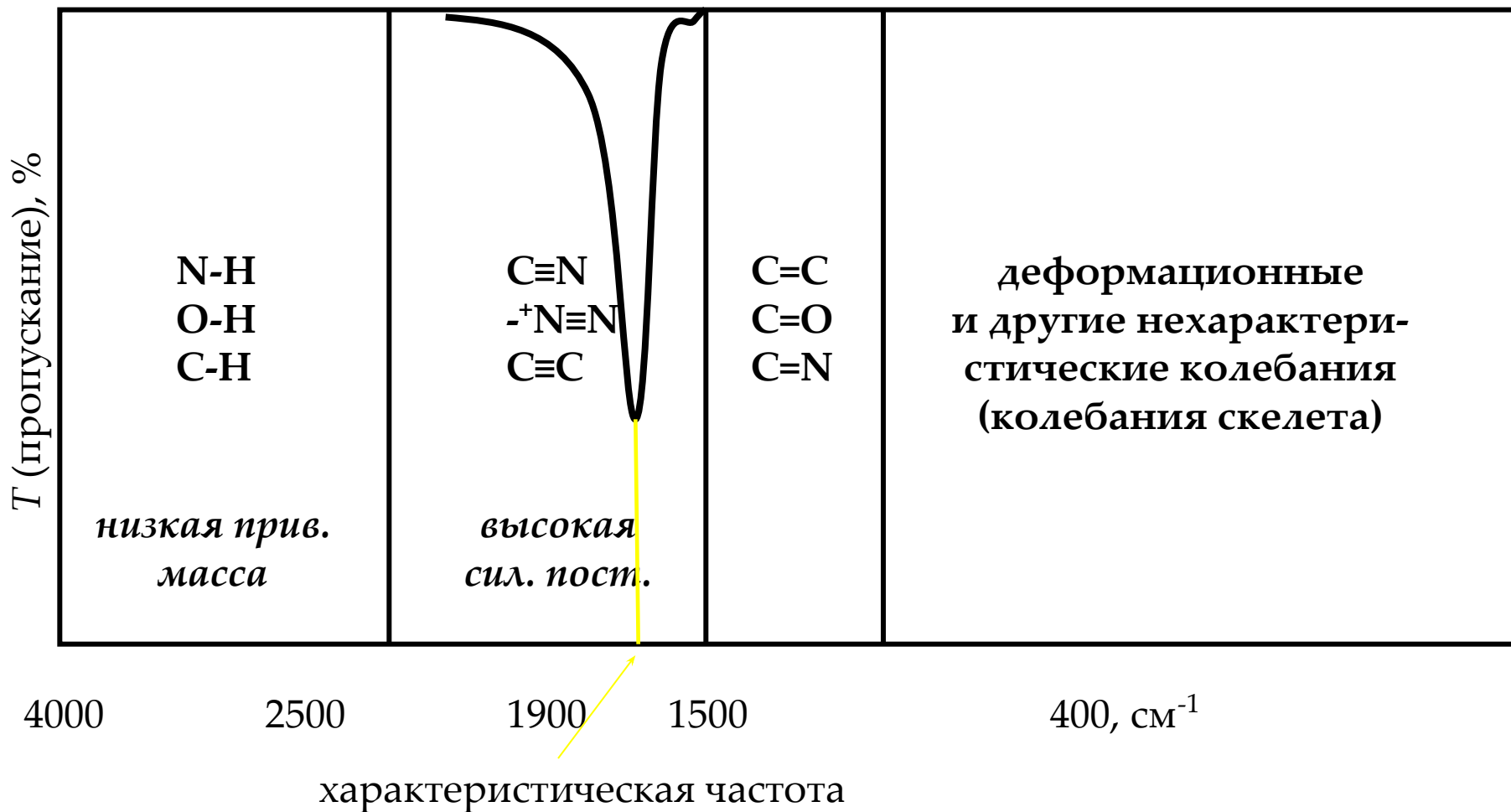


# Информация, получаемая из ИК спектра (для чего применяется ИК)

- 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.

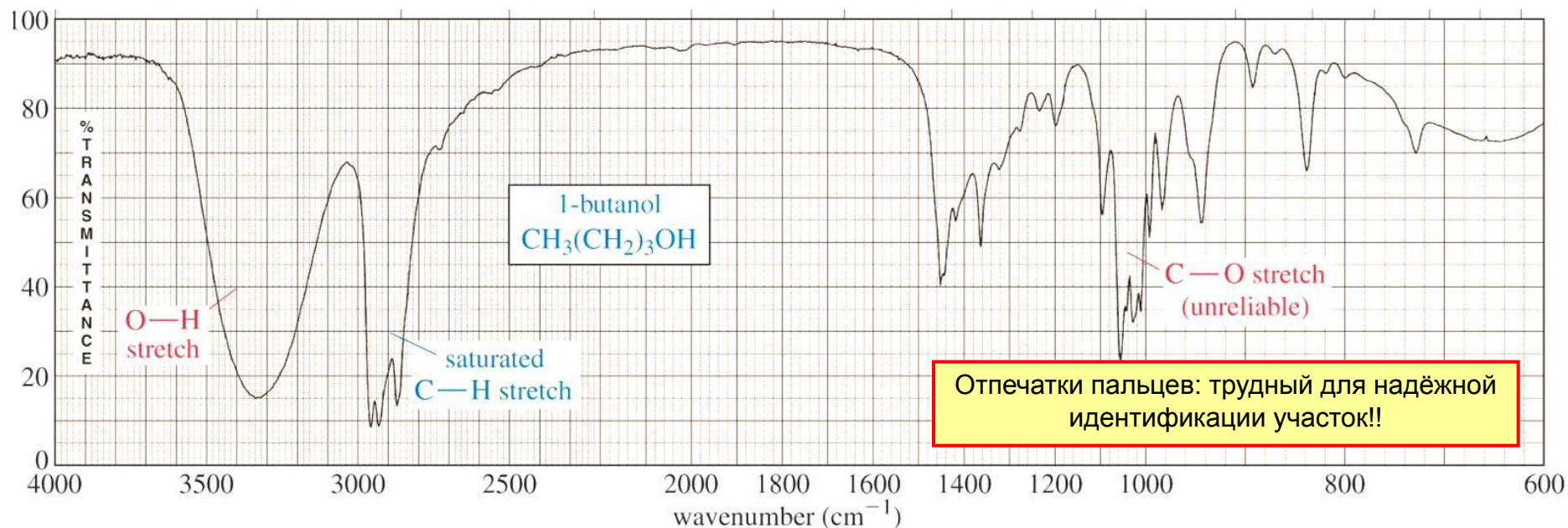
# Колебания в молекулах

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



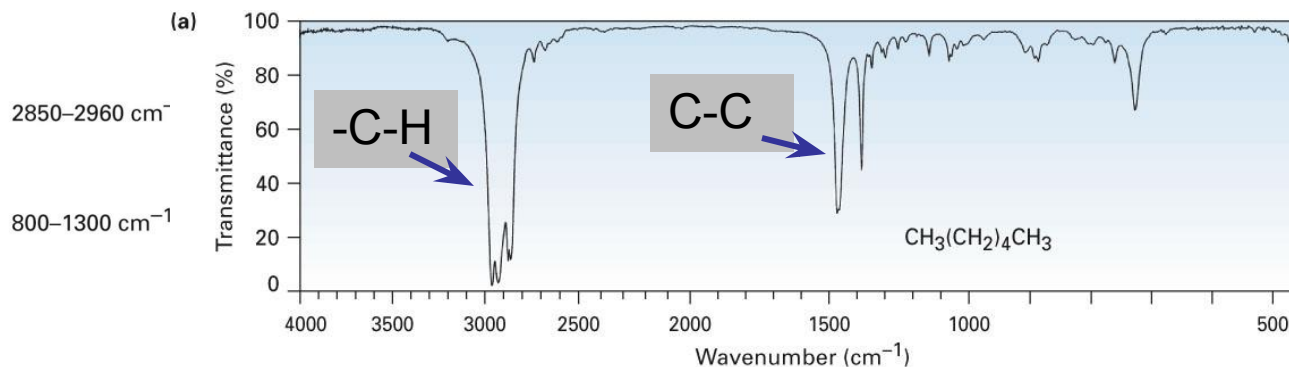
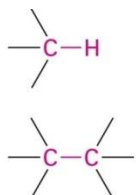
# Область «отпечатков пальцев»

- 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  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

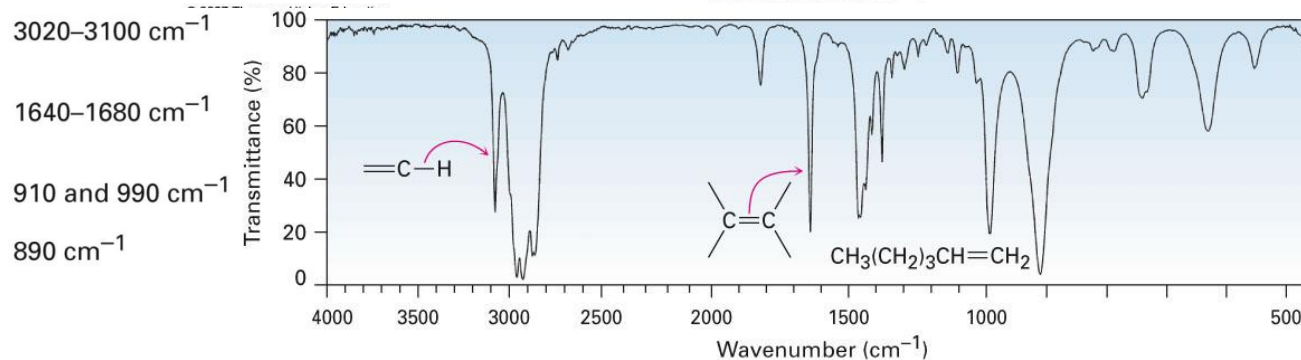
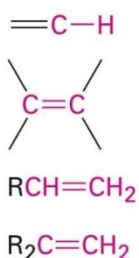


# Функциональные группы

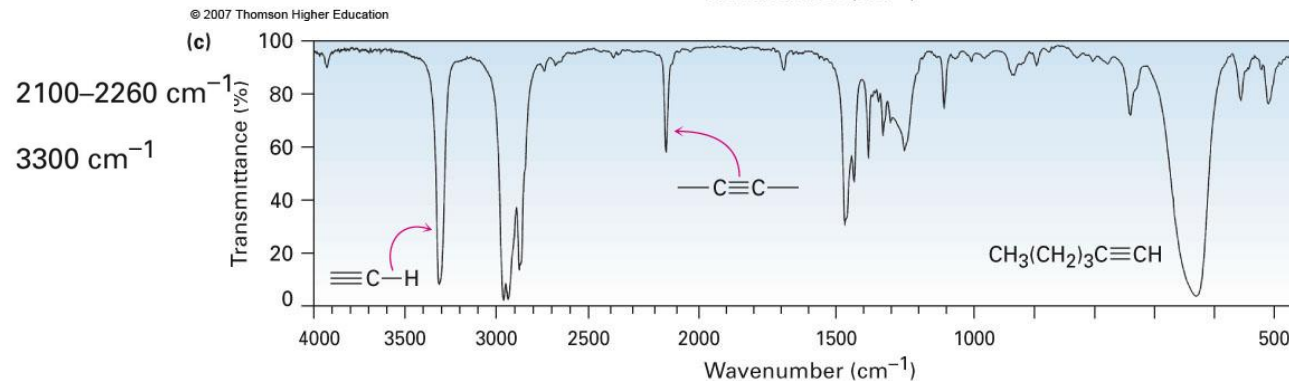
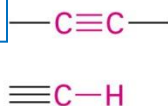
## Алканы



## Алкены



## Алкины



# Алкилгалиды:

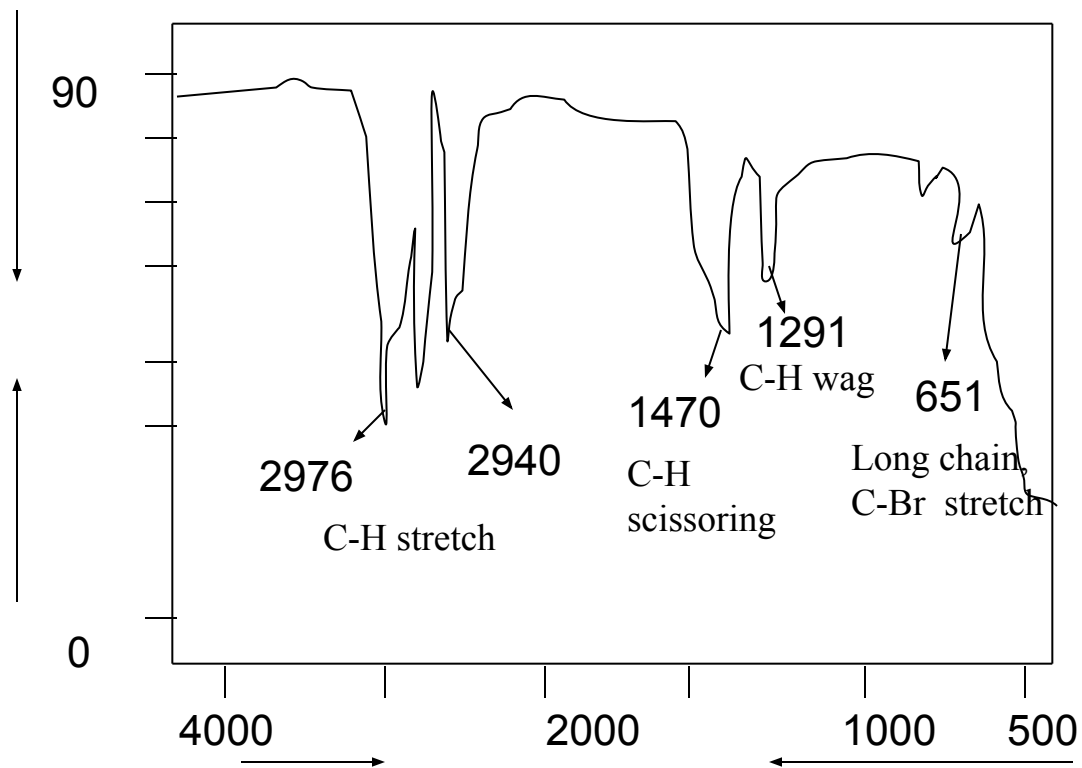
□ C–H (-CH<sub>2</sub>X) 1300-1150 см<sup>-1</sup>

□ C–X 850-515 см<sup>-1</sup>

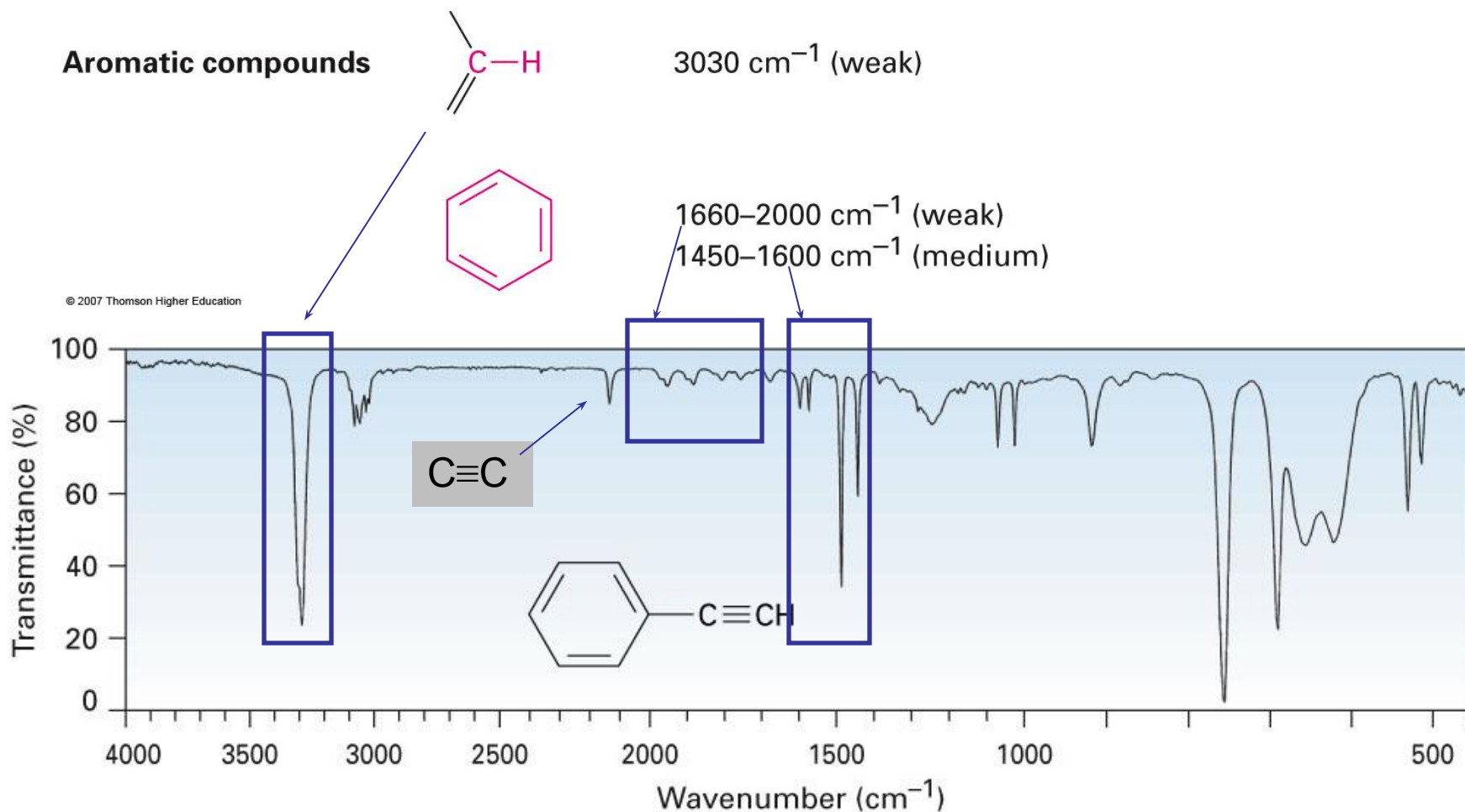
□ C–Cl 850-550 см<sup>-1</sup>

□ C–Br 690-515 см<sup>-1</sup>

Спектр 1- бром пропана



# Ароматика



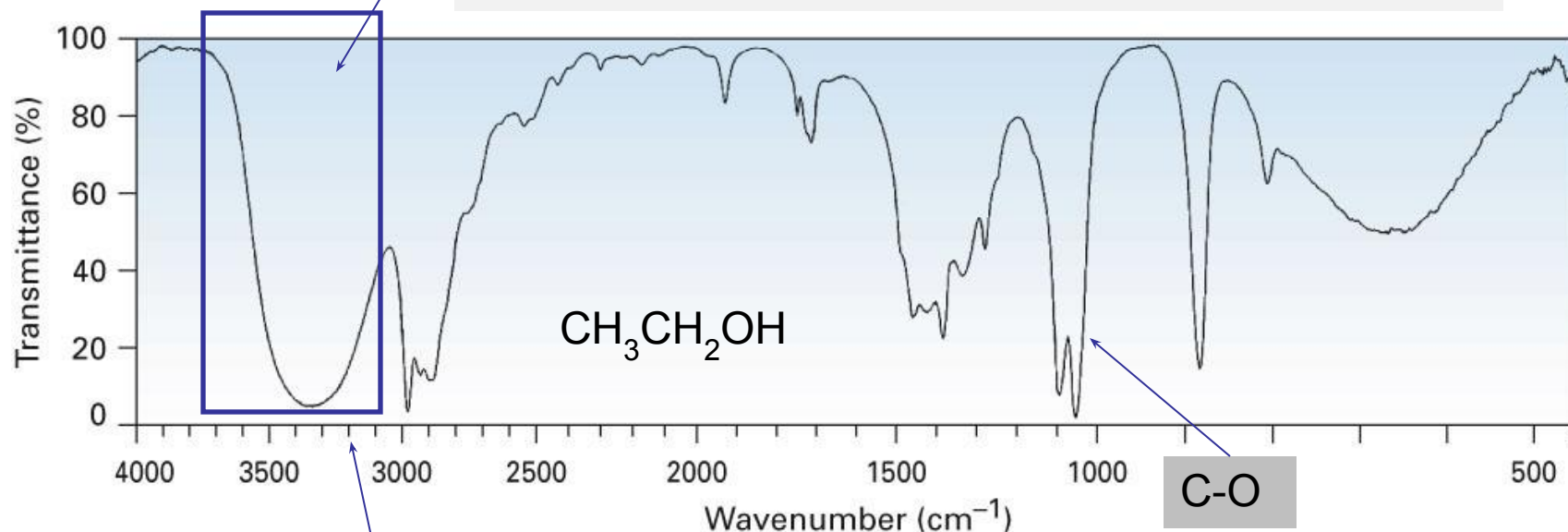
# Спирты и амины

## Alcohols

© 2007 Thomson Higher Education

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

O-H широкая полоса за счет водородных связей



© 2007 Thomson Higher Education

## Amines

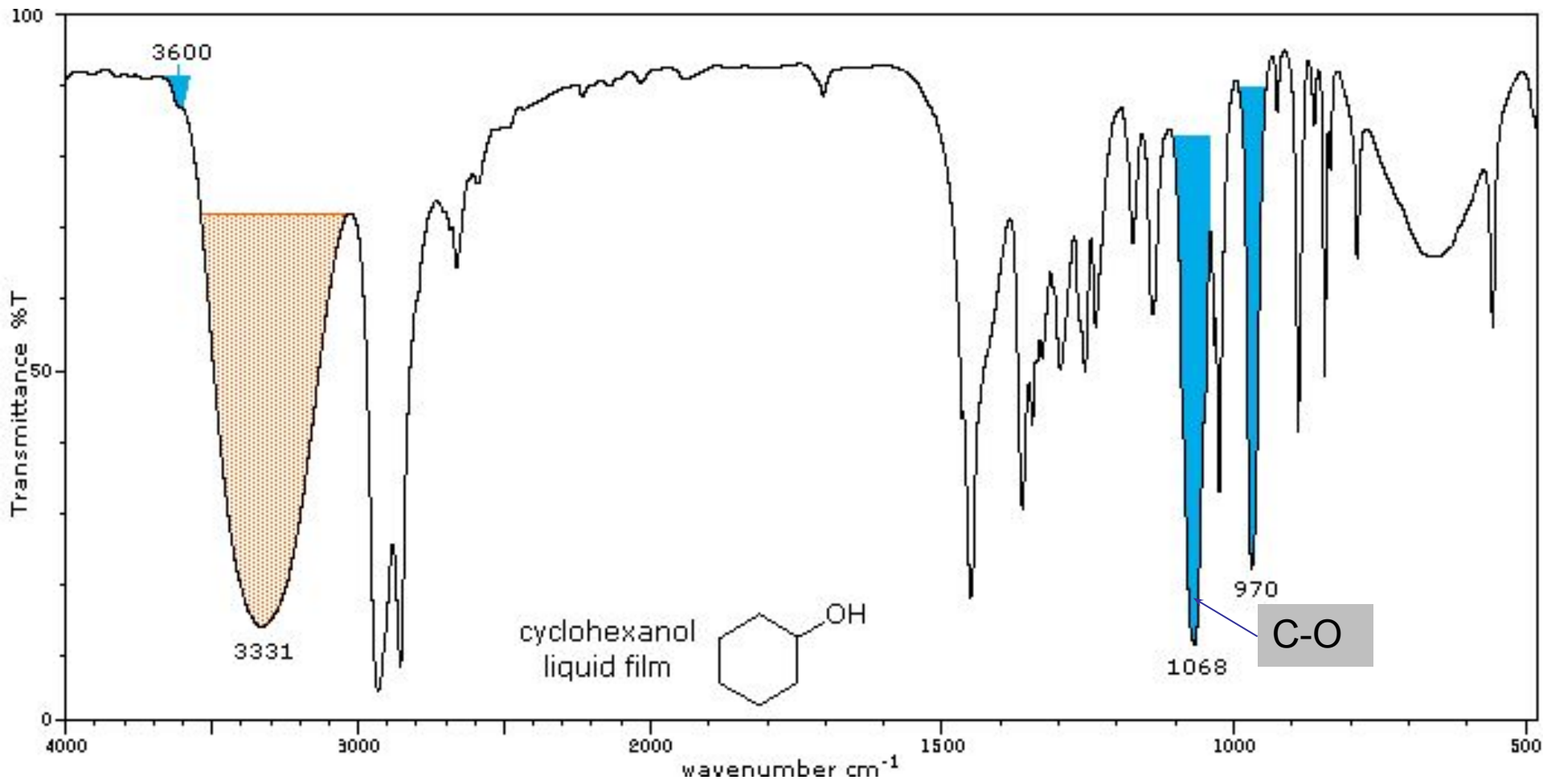
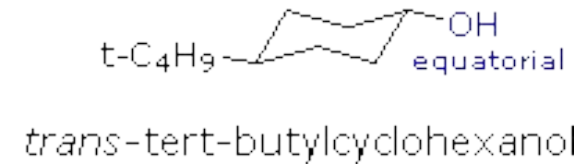
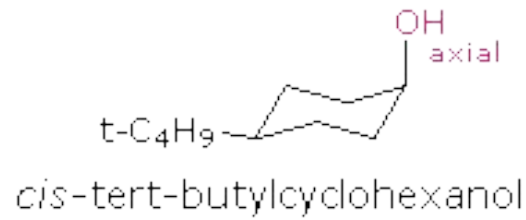
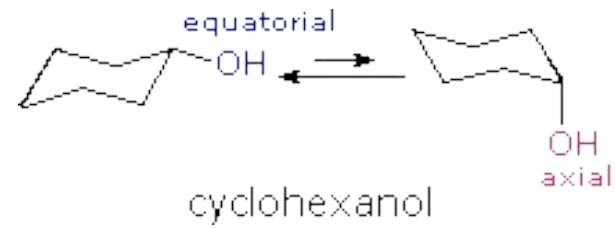
—N—H 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$  (sharp, medium intensity)

Сигнал амина схож с OH

N-H широкая полоса за счет водородных связей

© 20

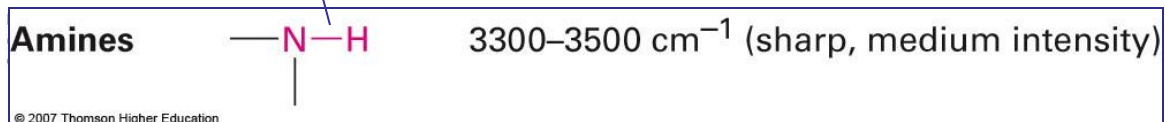
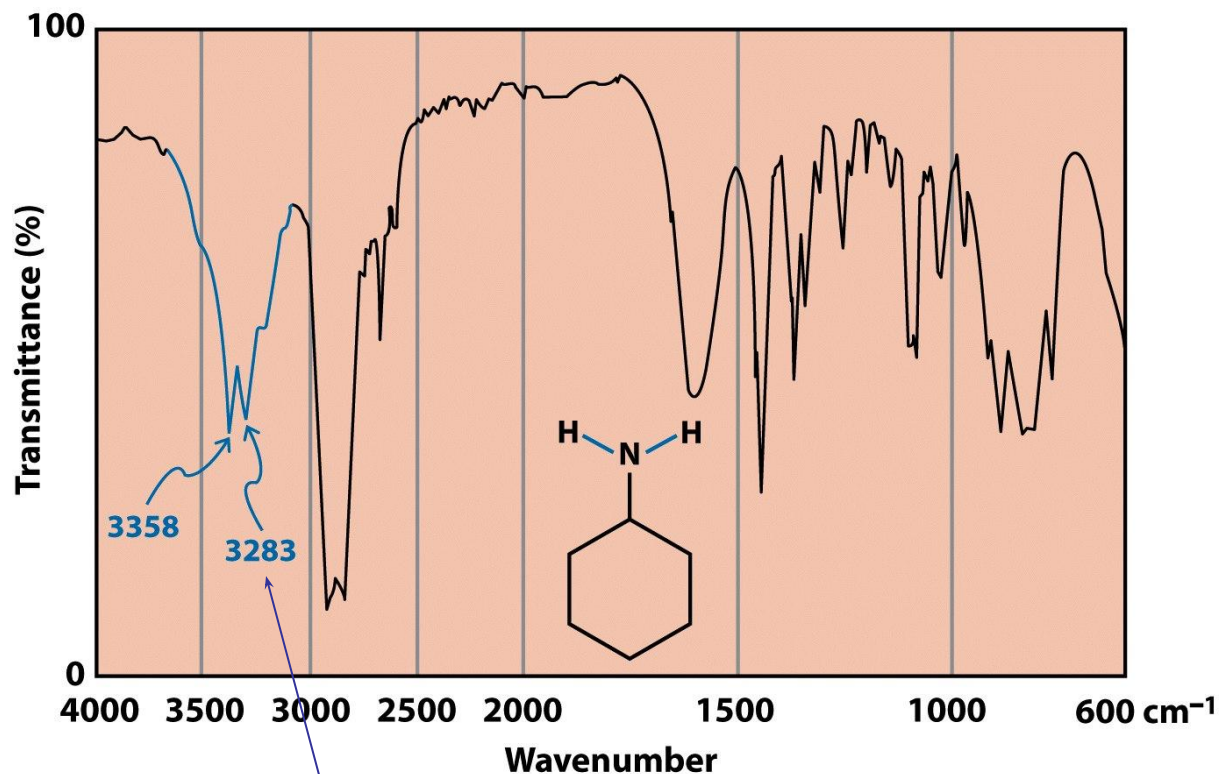
# Спирты





# АМИНЫ

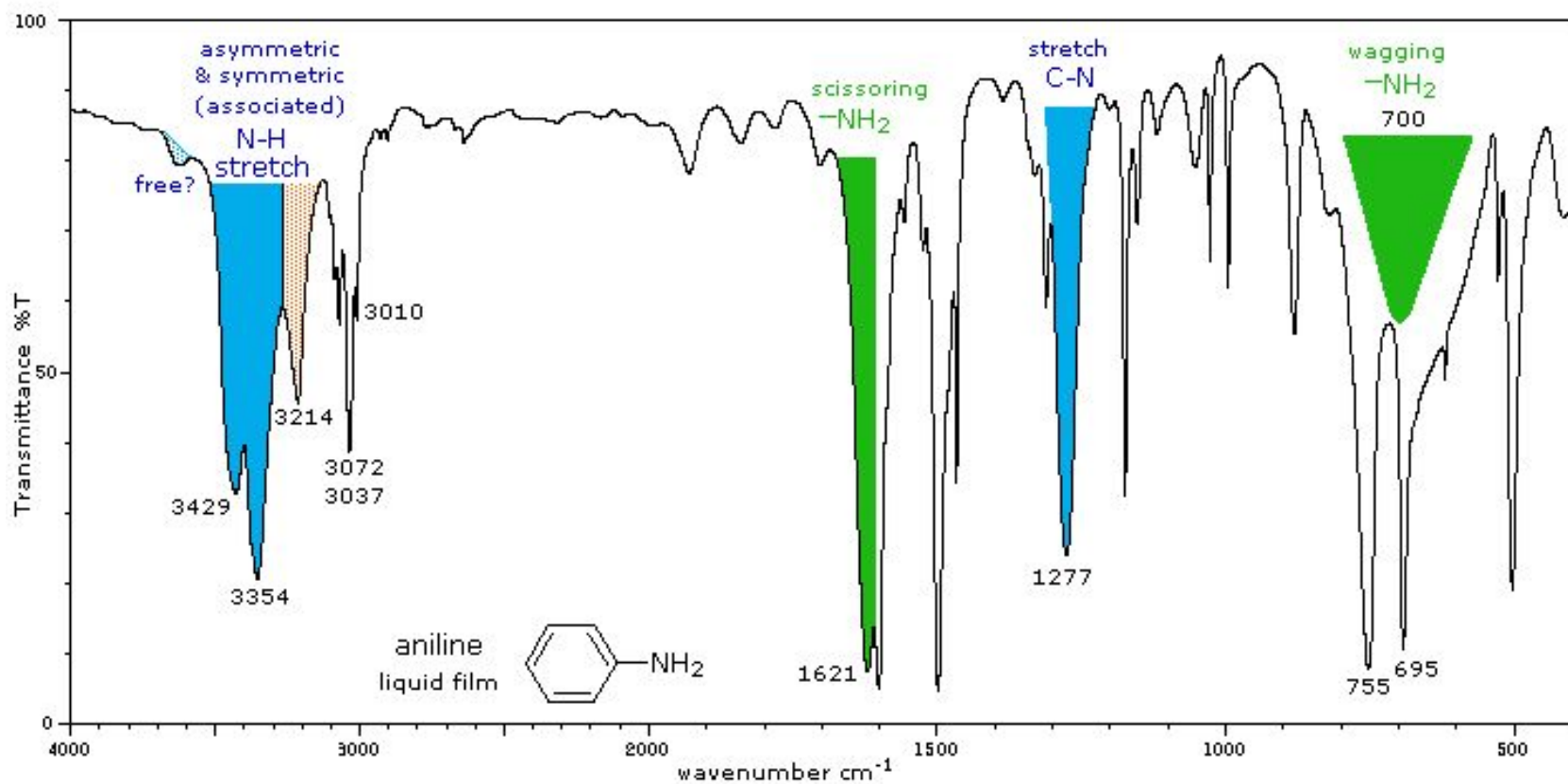
- У первичных и вторичных аминов в ИК характерная N-H полоса между  $3250$  и  $3500\text{ cm}^{-1}$ .
- Первичные амины показывают два пика, в то время как вторичные — только один.
- Первичные амины также дают полосу при  $1600\text{ cm}^{-1}$ .
- Третичные амины не дают ни одной из этих полос, ввиду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



Полоса сходна с OH

N-H широкая полоса за счет водородных связей

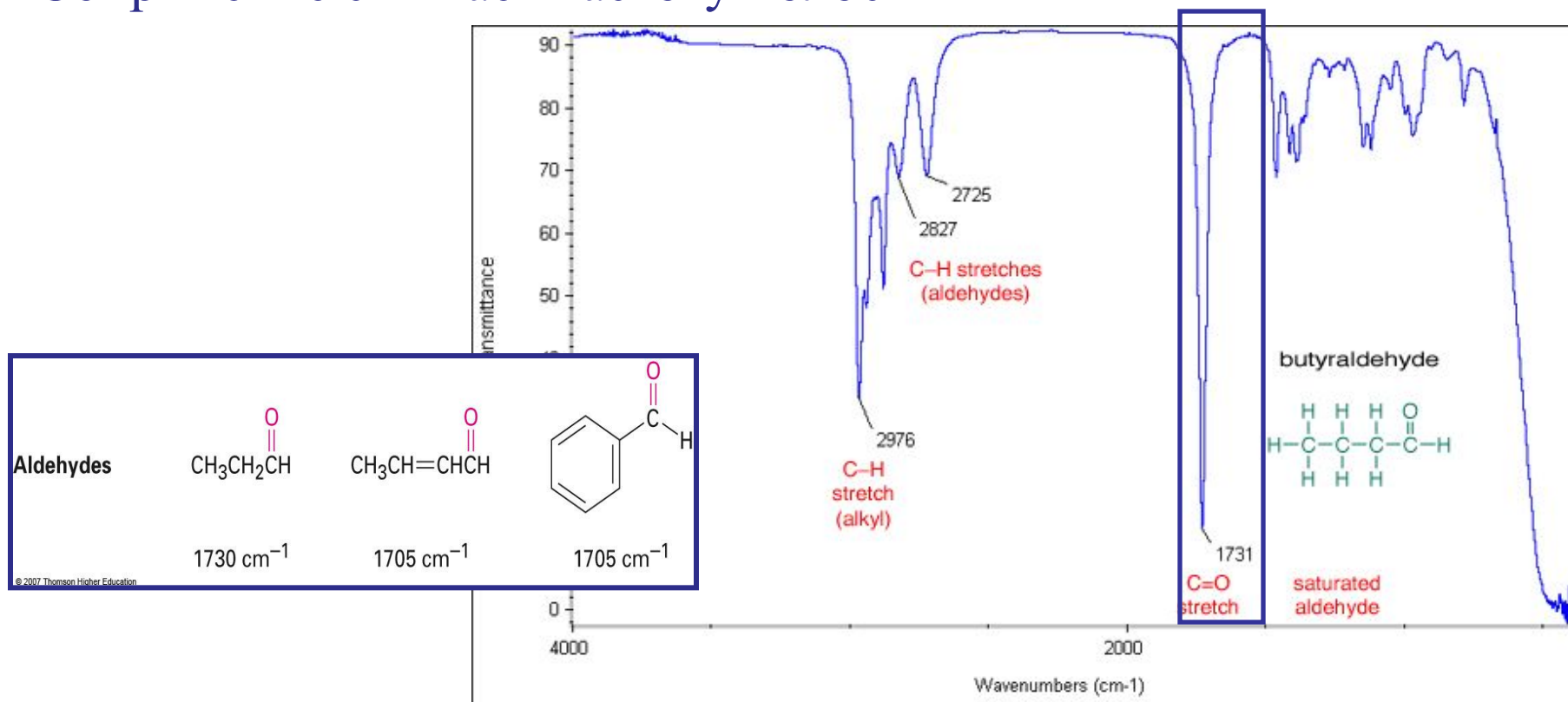
# Амины: примеры



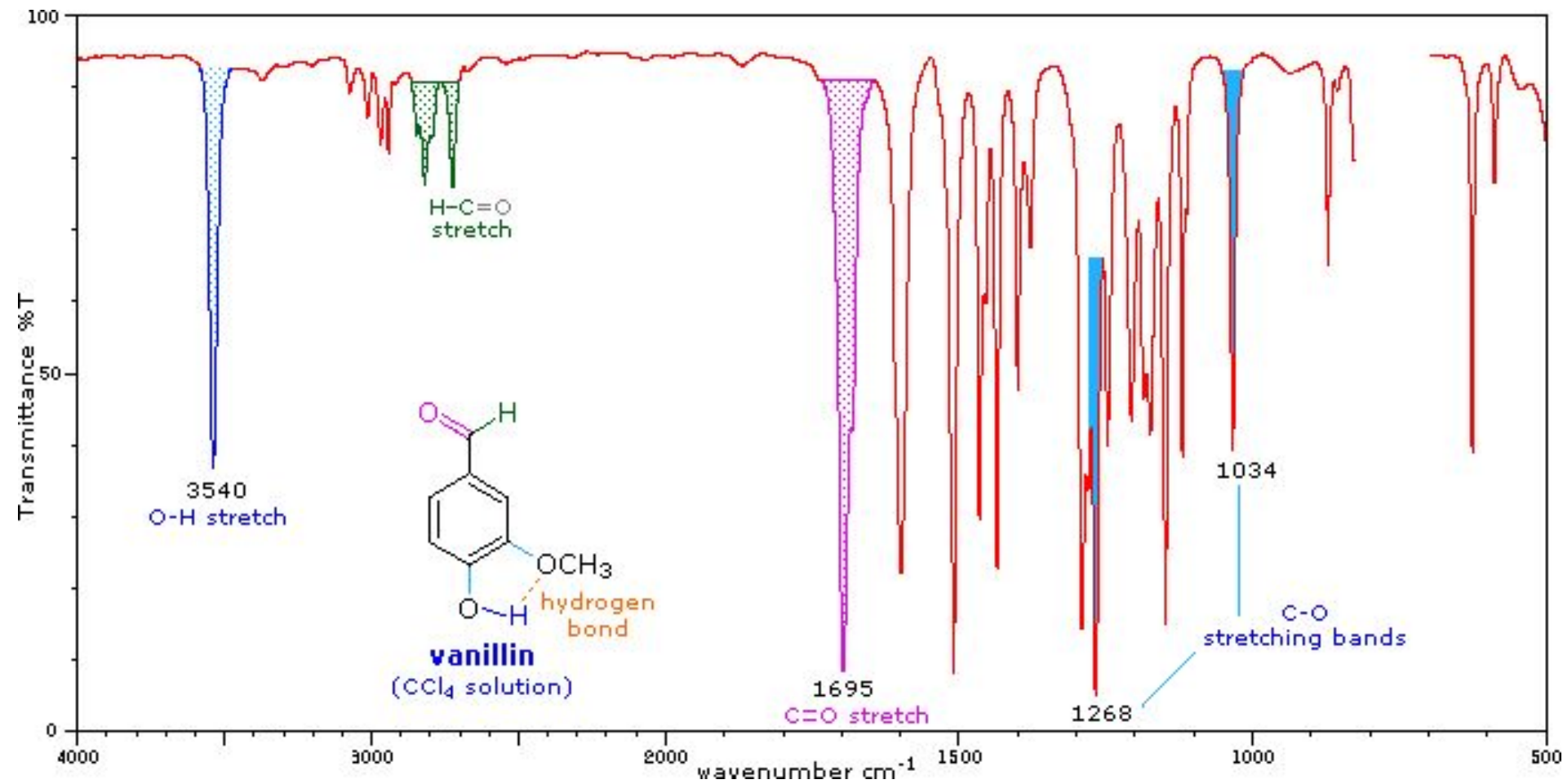
# Карбонильные соединения: C=O

## Альдегиды

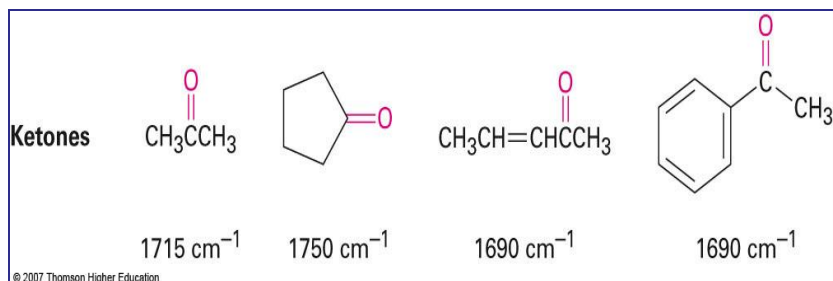
- Карбонильные соединения в целом:
- Сильный, узкий C=O пик между  $1670$  и  $1780\text{ cm}^{-1}$
- Сопряжение снижает частоту полос



# C=O: Альдегиды



# C=O: Кетоны



Сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом уменьшают частоты с 30 до 40 см<sup>-1</sup>.

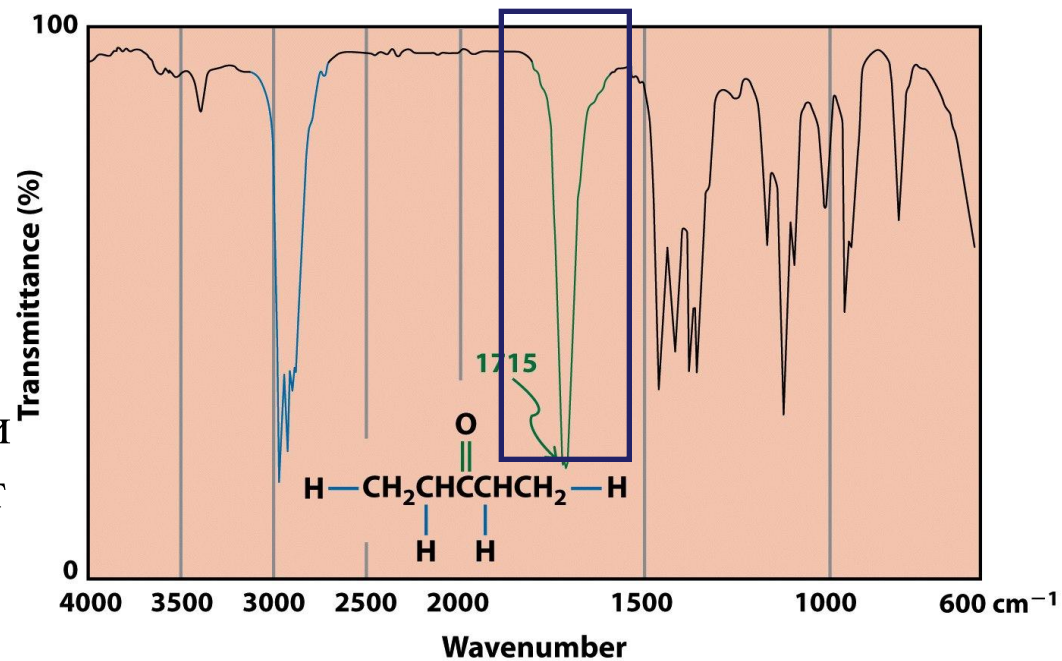
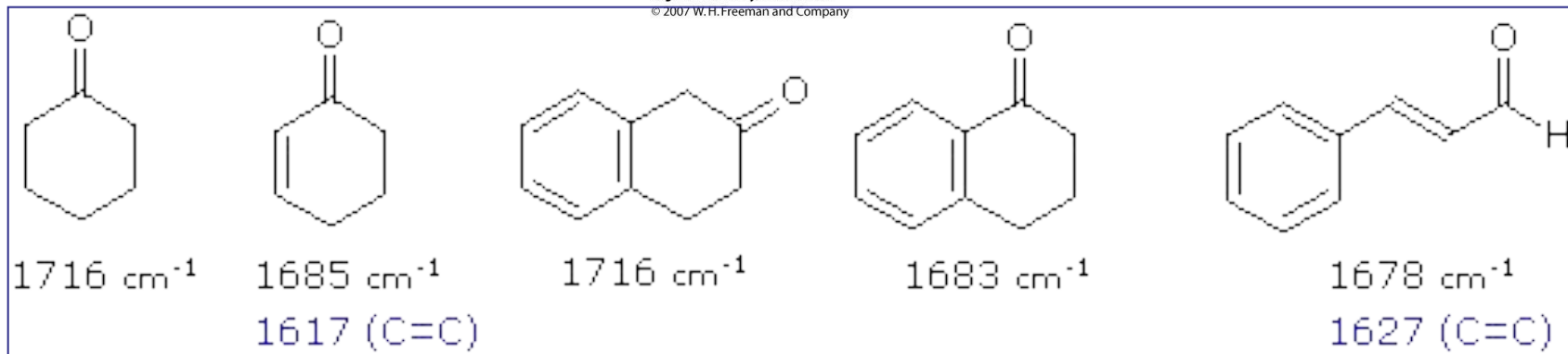
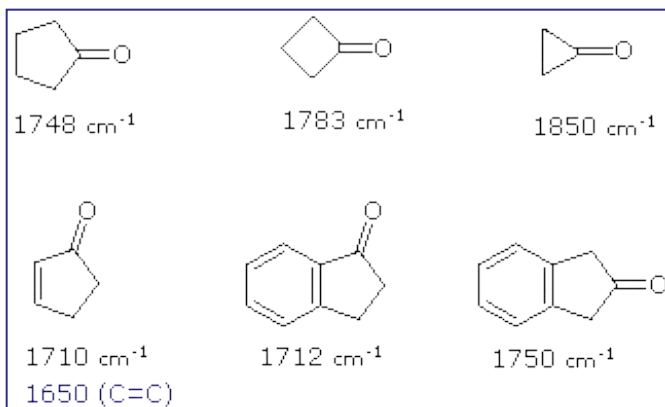


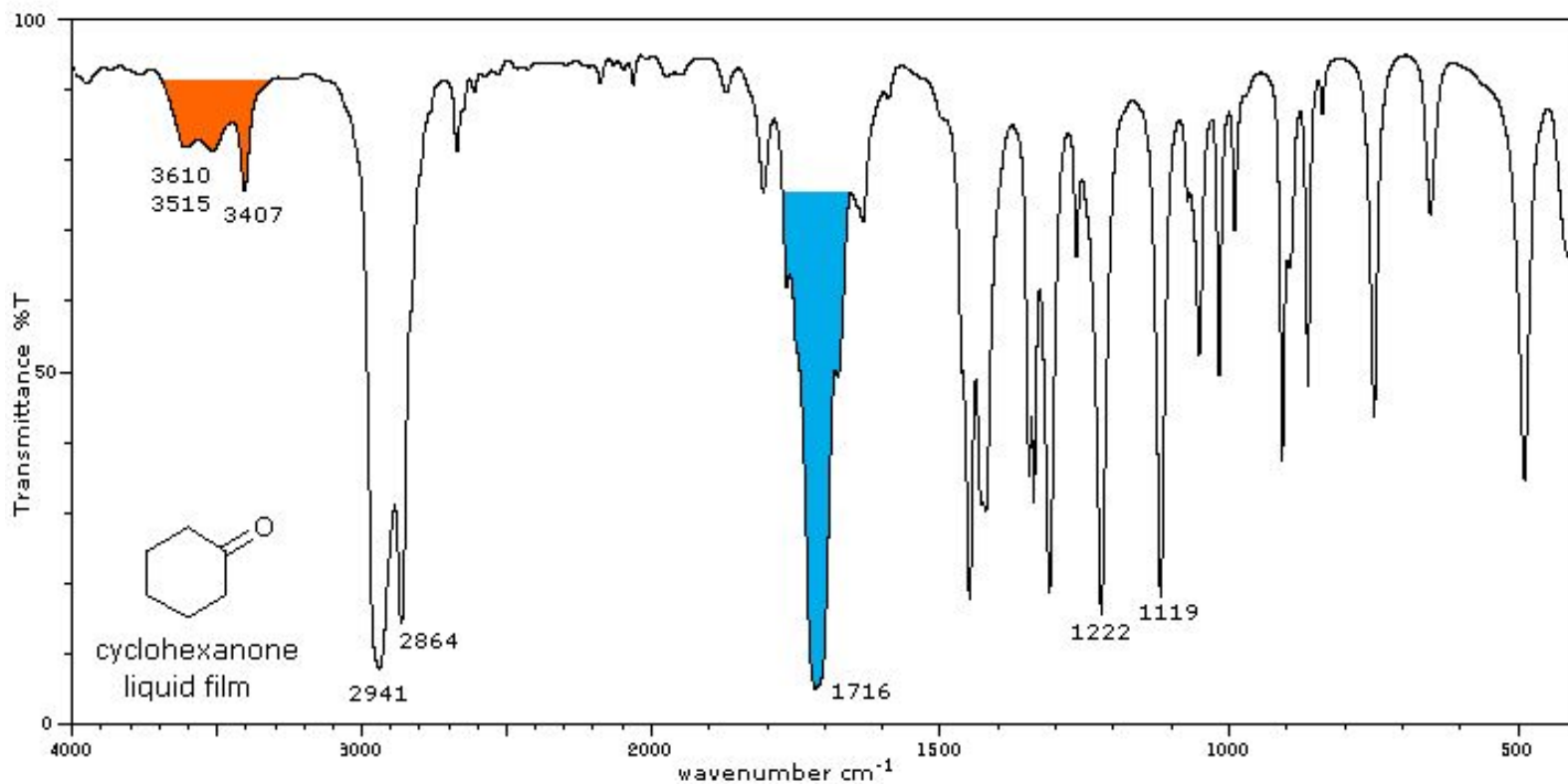
Figure 17-5  
Organic Chemistry, Fifth Edition  
© 2007 W. H. Freeman and Company



# C=O: Кетоны



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



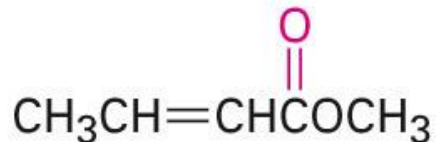
# C=O: Сложные эфиры

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

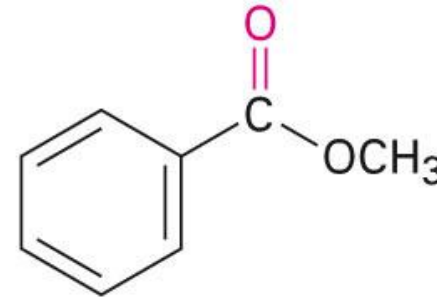
**Esters**



$1735\text{ cm}^{-1}$

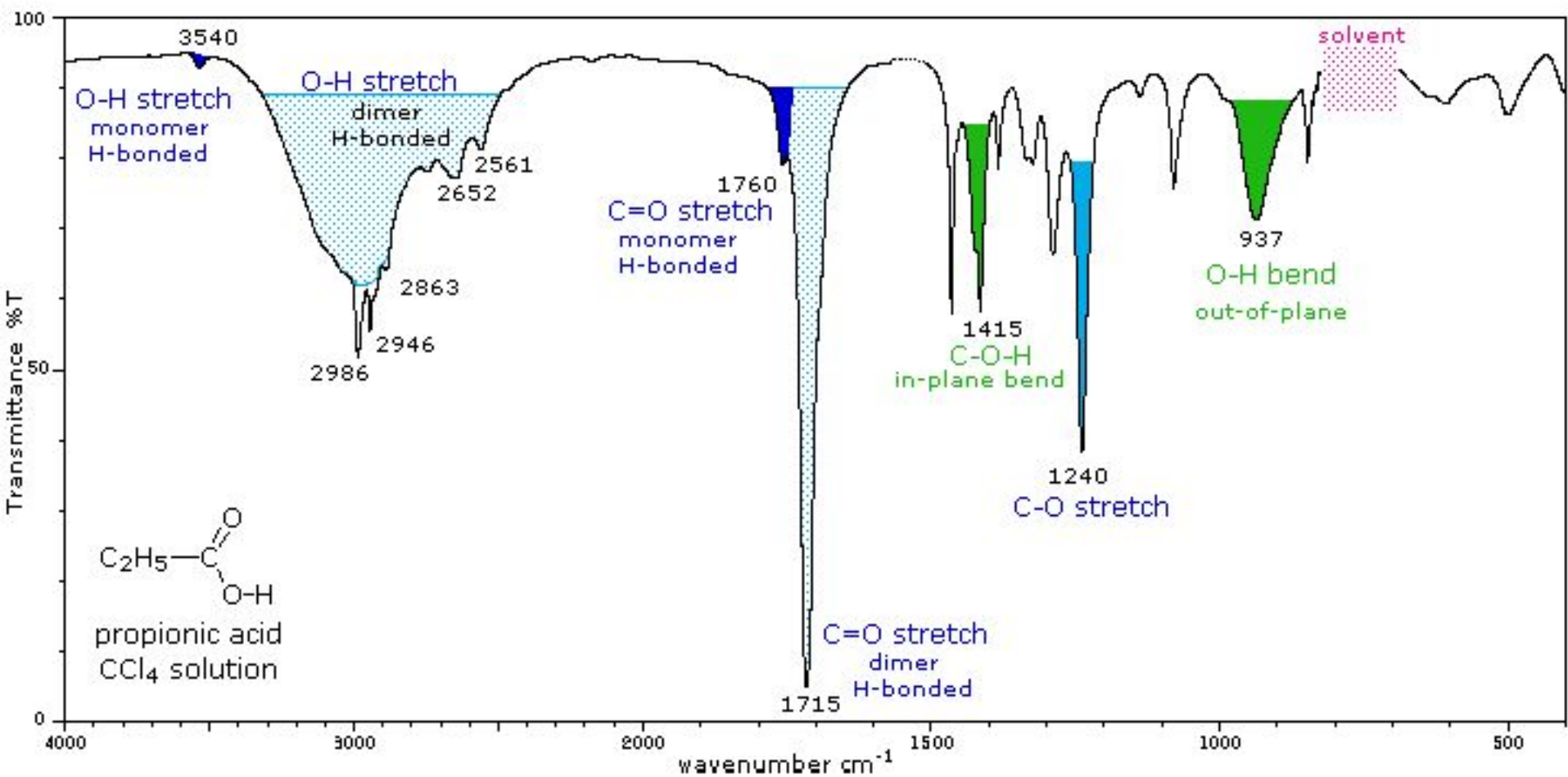


$1715\text{ cm}^{-1}$



$1715\text{ cm}^{-1}$

# Карбоновые кислоты

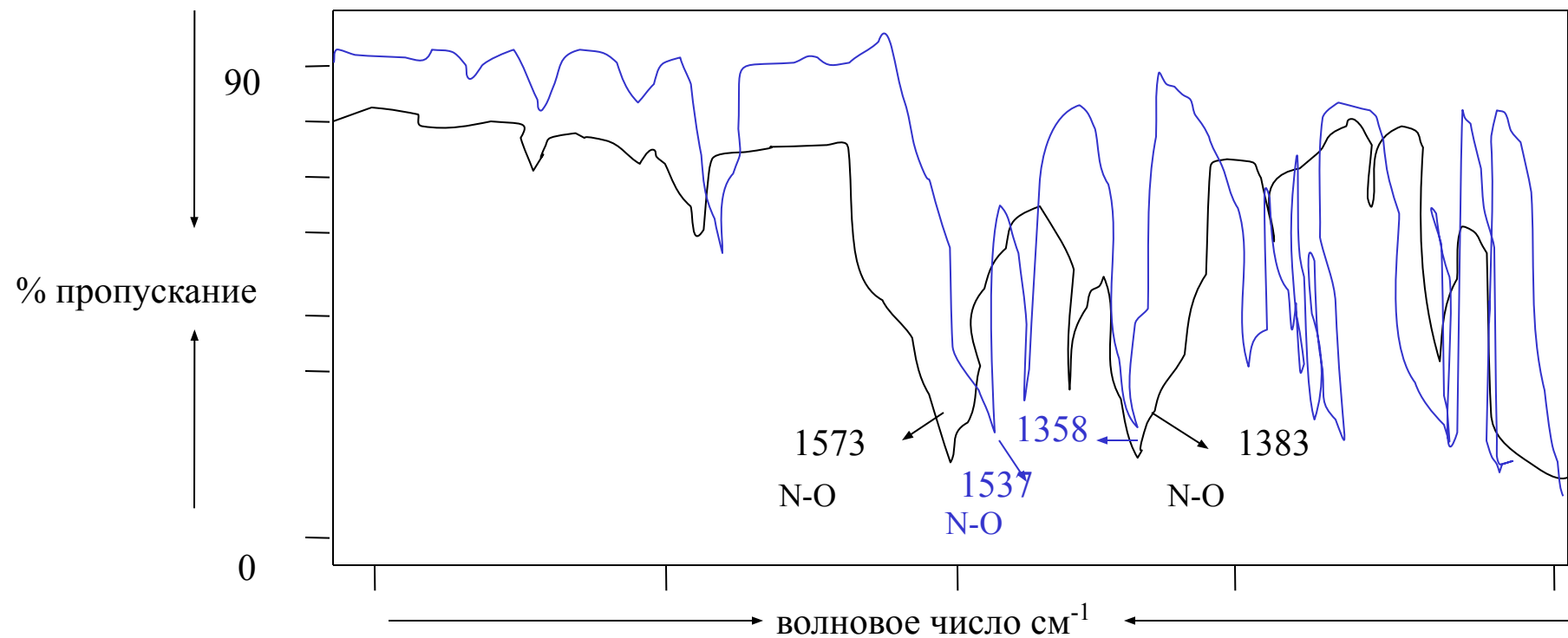




# Нитрогруппа

□ N–O ассиметричные колебания 1550-1475  $\text{cm}^{-1}$

□ N–O симметричные колебания 1360-1290  $\text{cm}^{-1}$



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

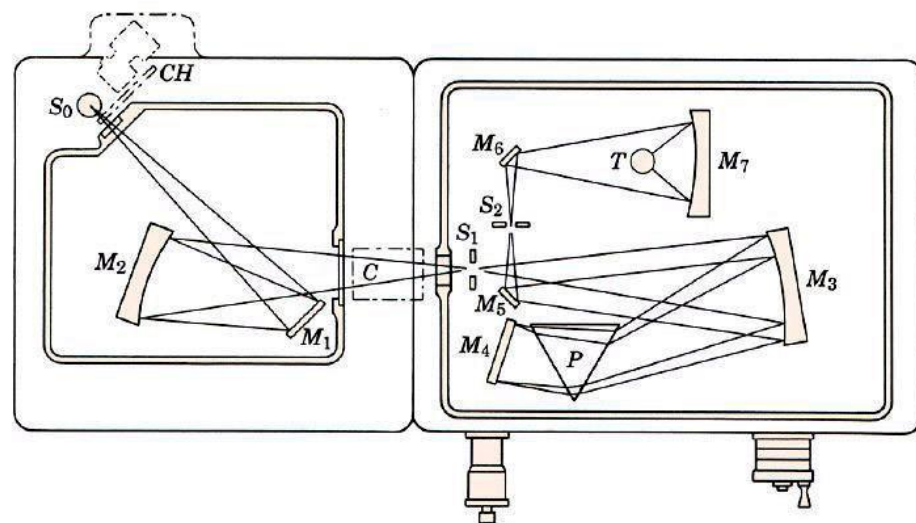
Источники- инертные твёрдые тела, которые нагреваются электрически до 1500 – 2200 К.

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)

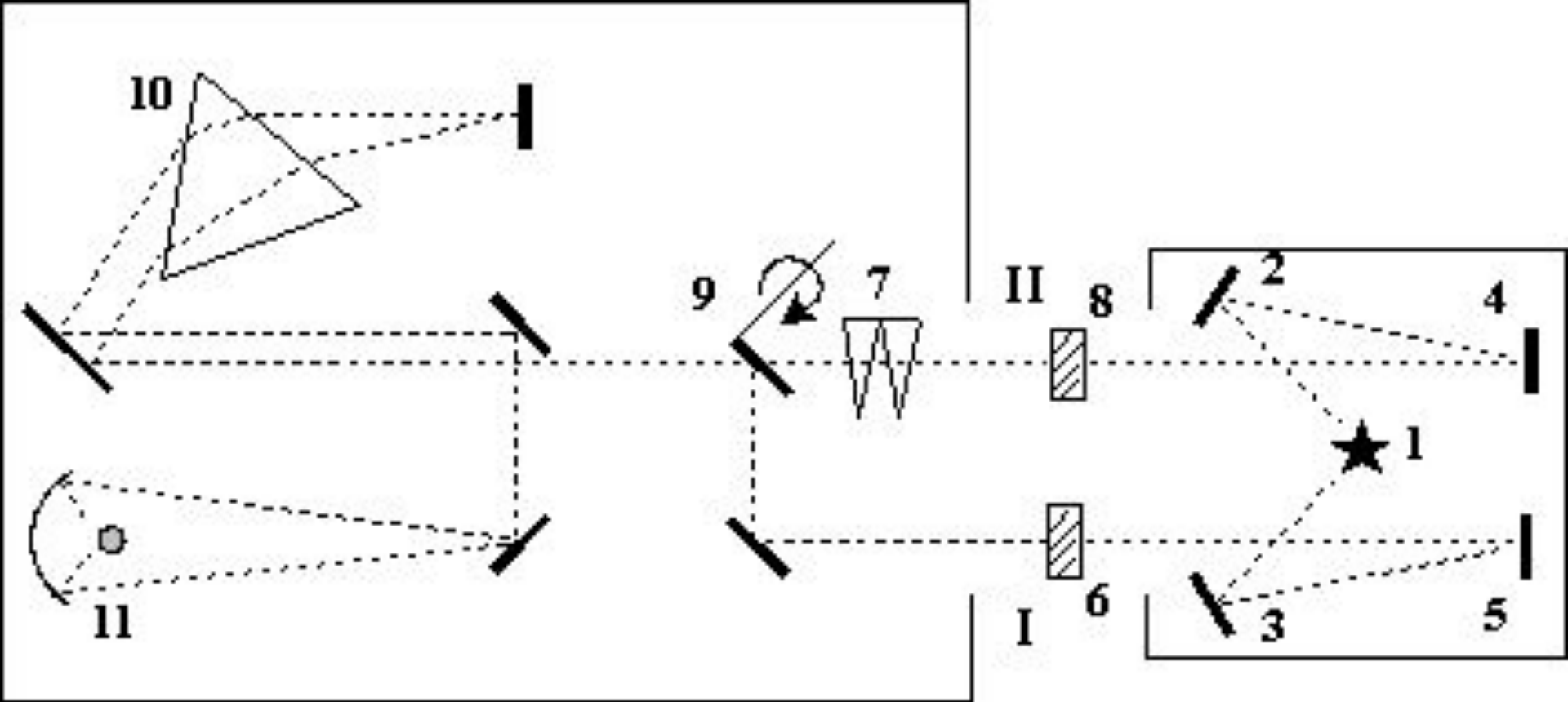
# ИК-спектроскопия. Приборы



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.

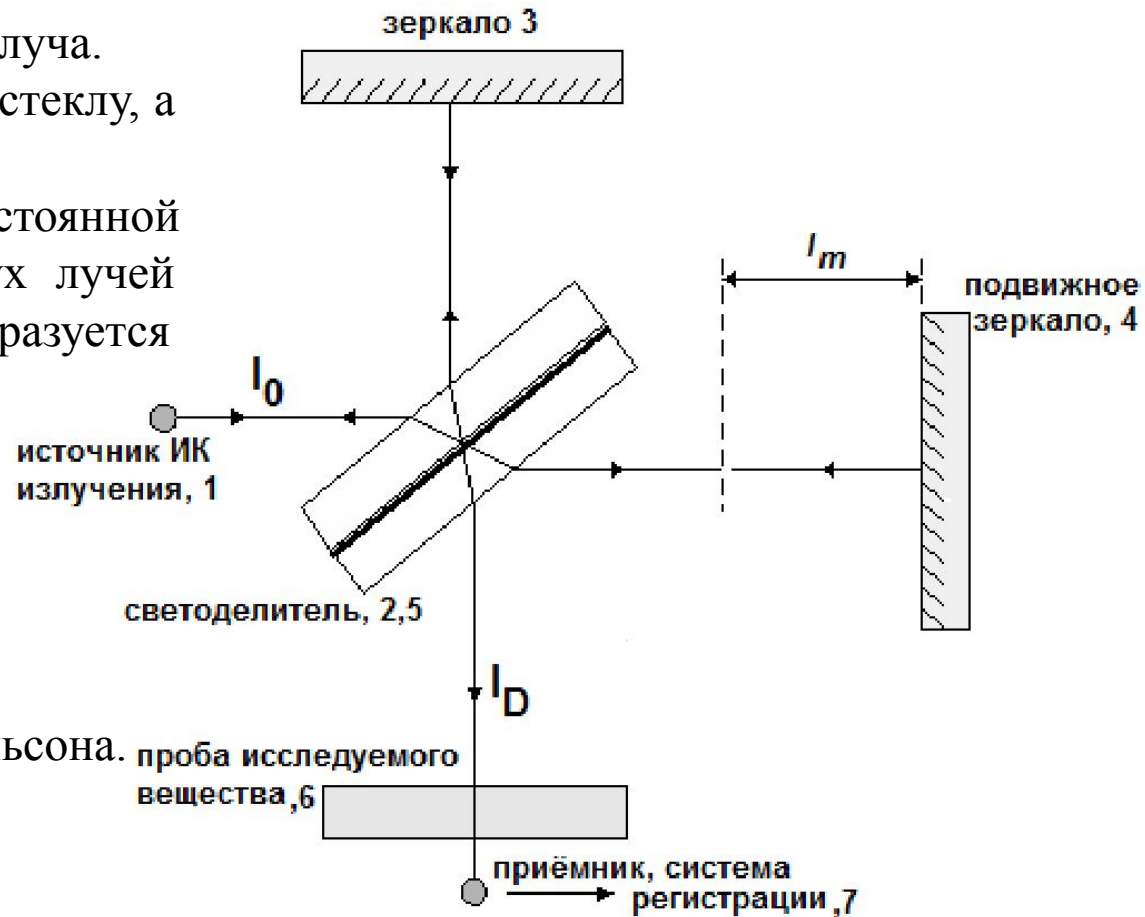


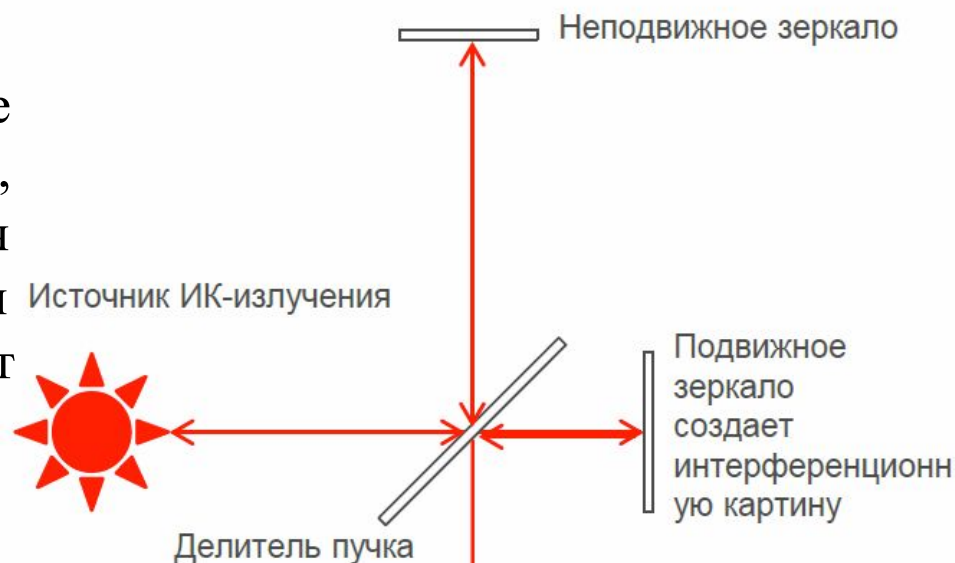
Рис. Схема интерферометра Майкельсона.

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

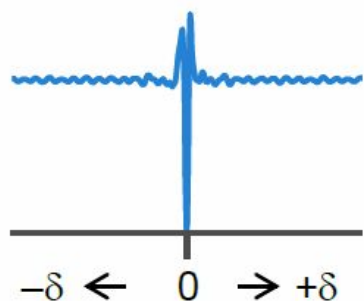
# Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

## 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.

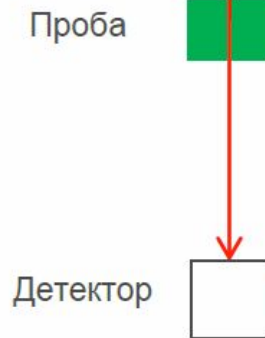
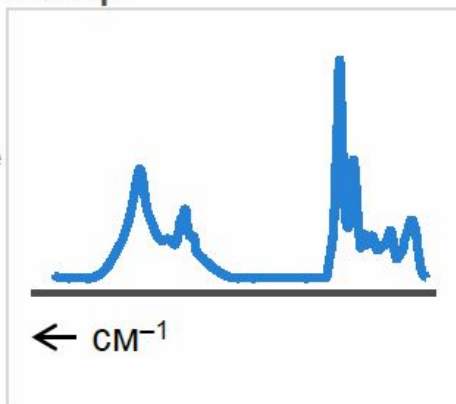


Интерферограмма



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)

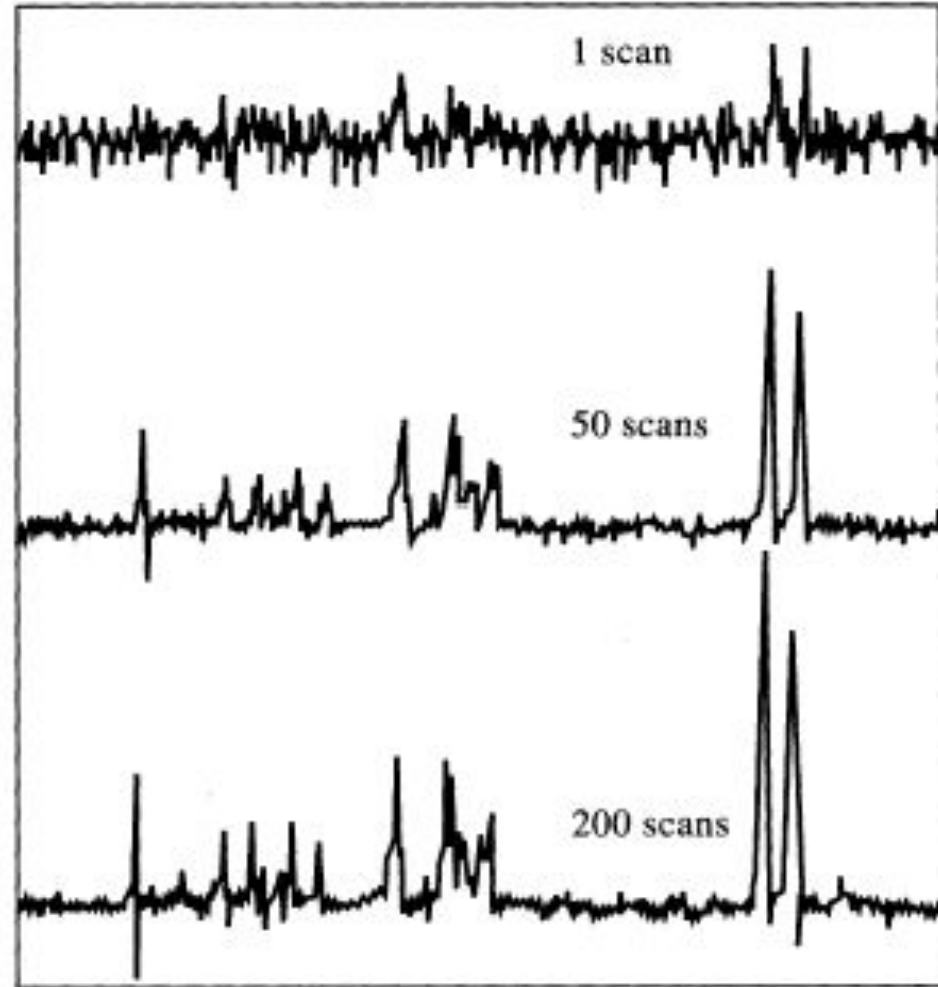
- Используется интерферометр.
- Имеет лучшую чувствительность.
- Сканирование образца занимает  $>1$  секунды.
- Записывается несколько сканов и производится их усреднение.
- Поддержка точной калибровки лазерным лучом.

# Улучшение S/N соотношения (сигнал к шуму)

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

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

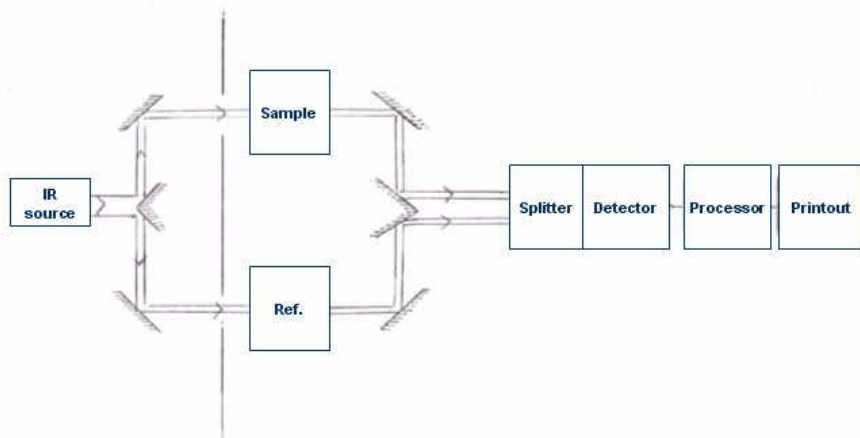
• n - ЧИСЛО СКАНОВ



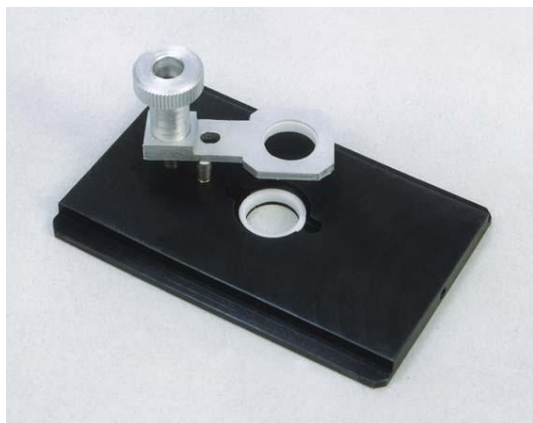
# Практические вопросы проведения ИК-анализа

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



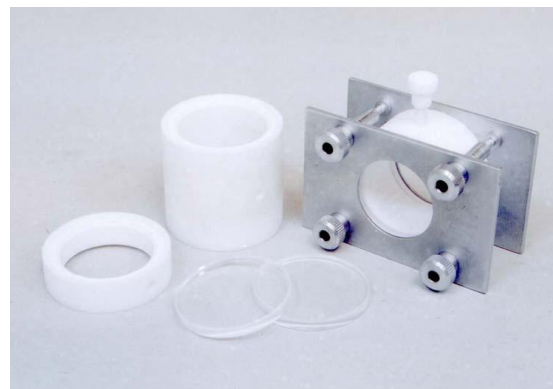
Держатель таблеток



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  
( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ )
- Растворитель не должен поглощать в интересующей части спектра  
(обычно используют  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ )
- Соляные пластины гигроскопичны и водорастворимы (**избегать  
воды!!!**)
- Специальные кюветы используются для влагосодержащих  
образцов ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{AgCl}$ )



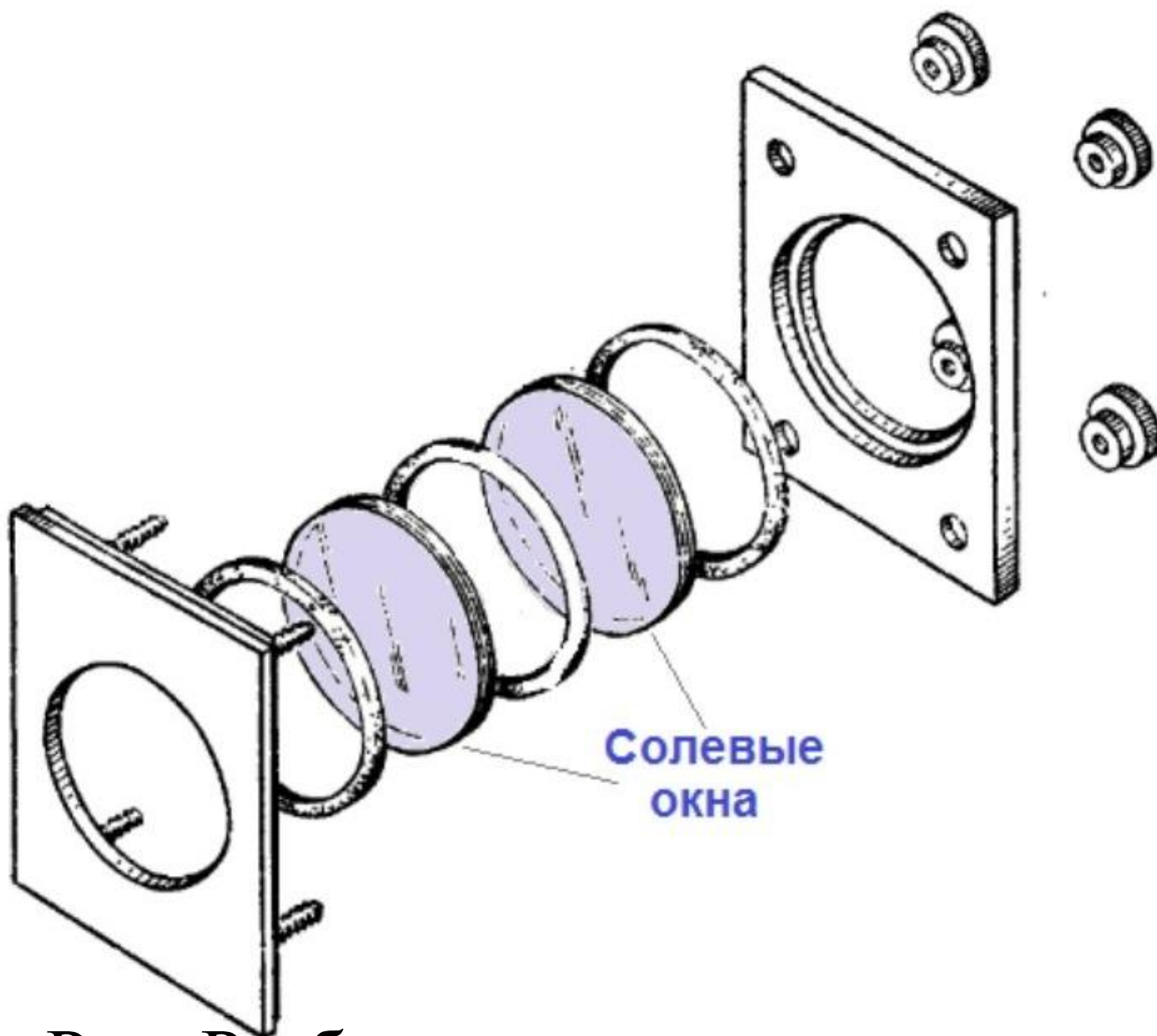


Рис. Разборная жидкостная кювета

# 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)

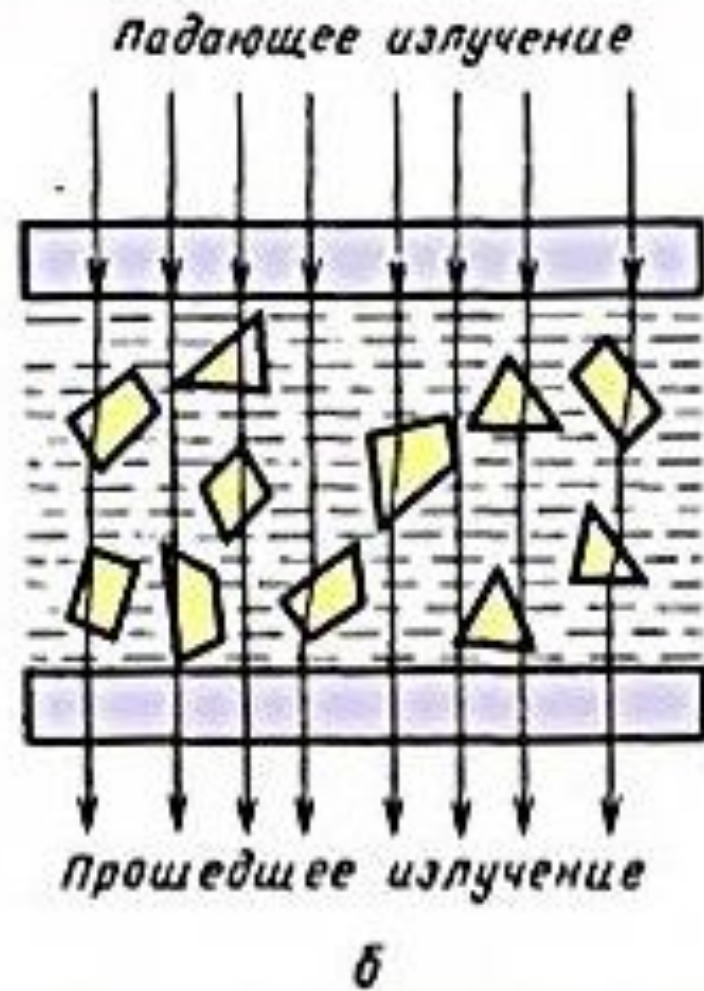
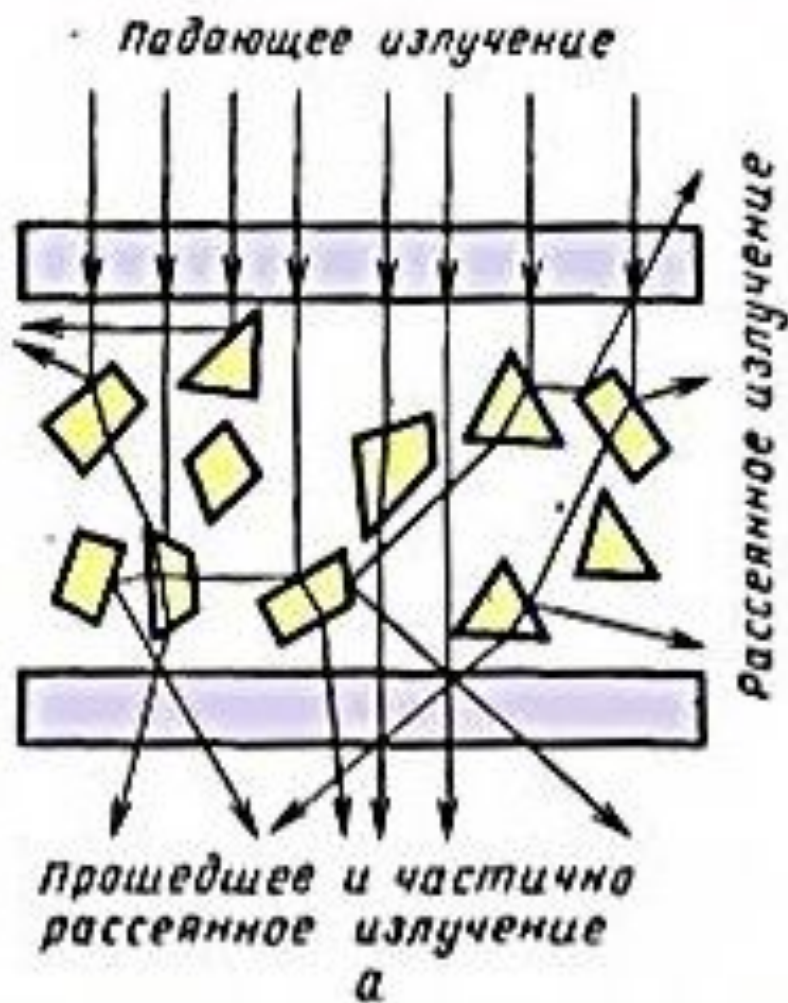


Рис. Прохождение света через рассеивающую среду: а) без иммерсионной жидкости, б) в присутствии иммерсионной жидкости (например, вазелинового масла).

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

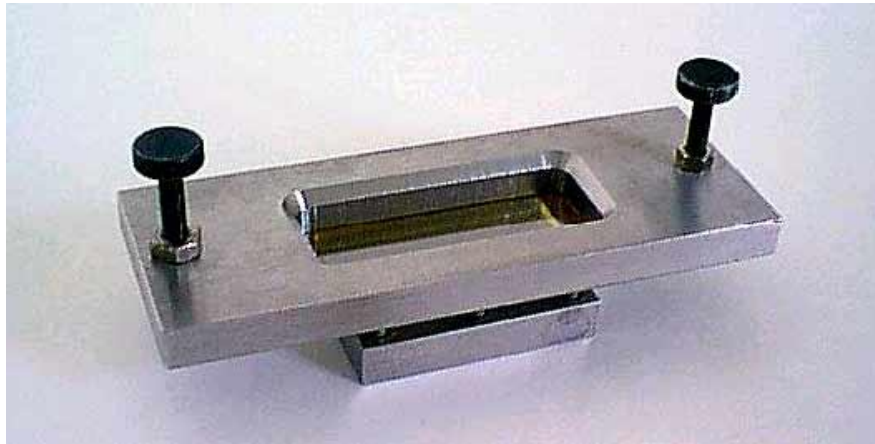
## **Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)**

- 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  $\text{AgCl}$ , KRS-5,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Ge}$  или  $\text{Si}$ .
- 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

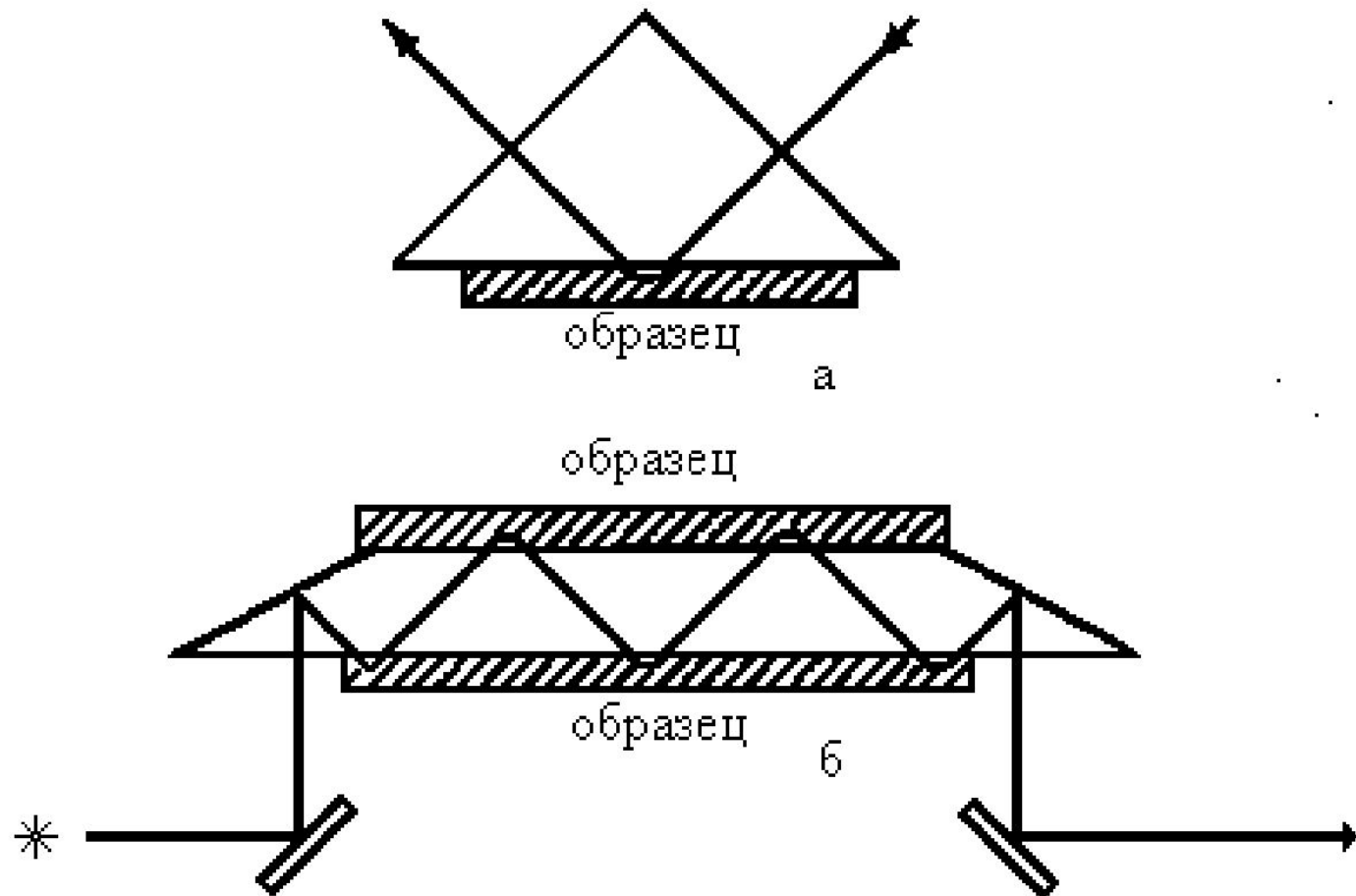


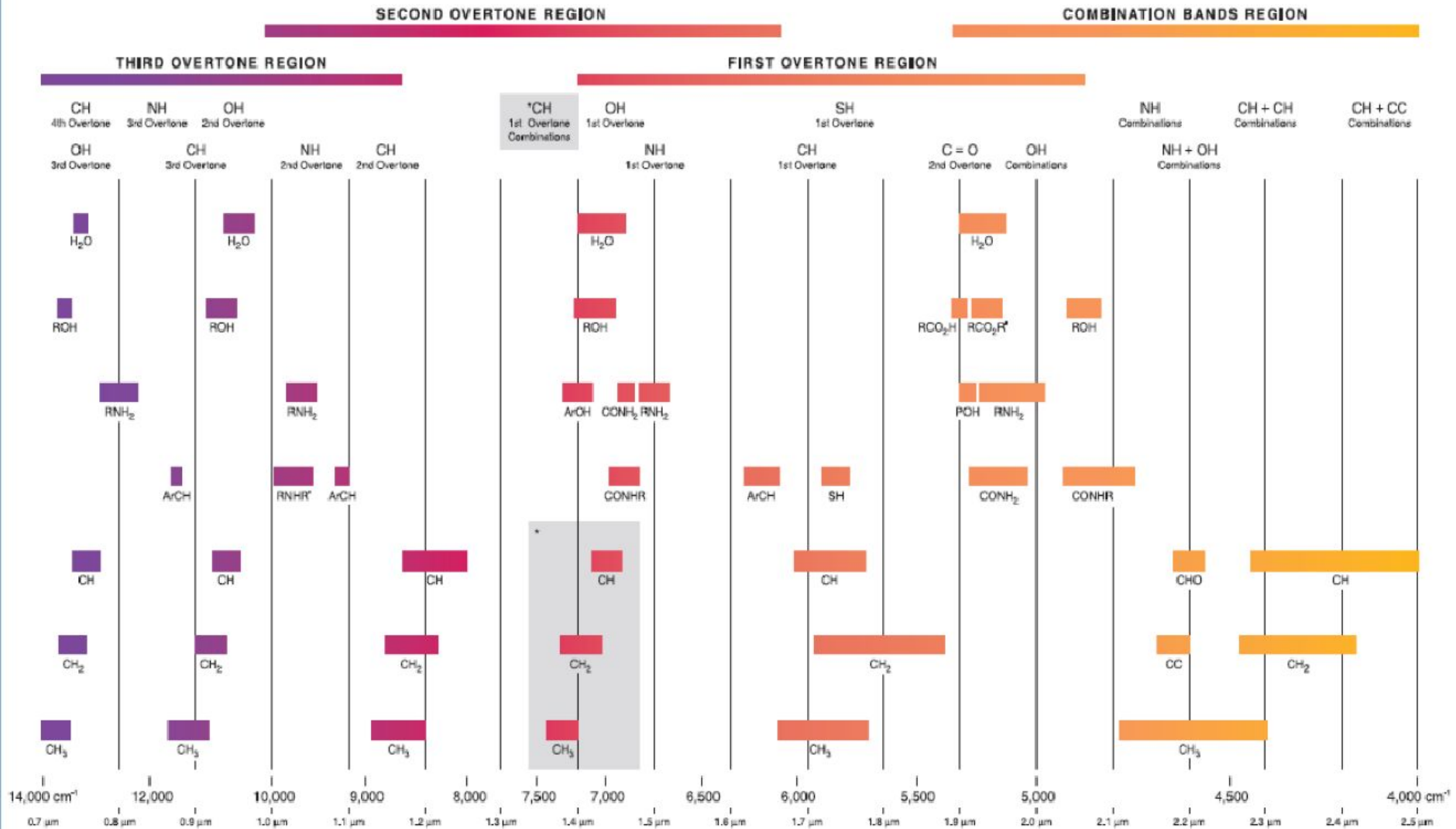
Рис. Принципиальные схемы приставок однократного (а) и многократного (б) отражения

# Спектроскопия в ближней инфракрасной области

- Ближний ИК (NIR) заключён между верхним пределом видимого света 770 нм и 2500 нм ( $13,000$  до  $4000$   $\text{см}^{-1}$ ). 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  $1700$ - $3000$   $\text{см}^{-1}$ .
- 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

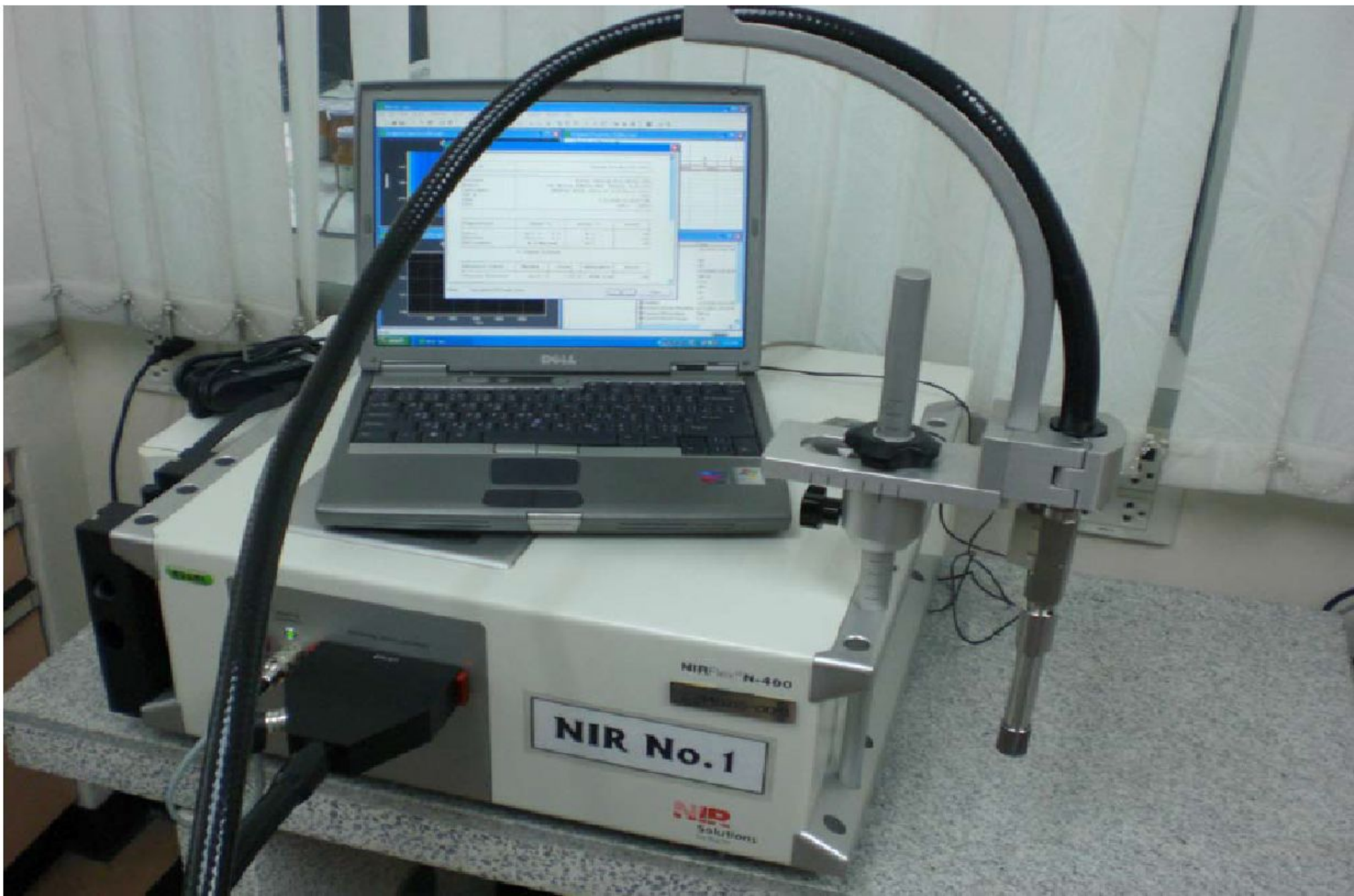


Свет в БИК (14000-4000 см<sup>-1</sup>) может возбуждать обертона или составные колебания

# 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,  $\text{CaF}_2$ )
- 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



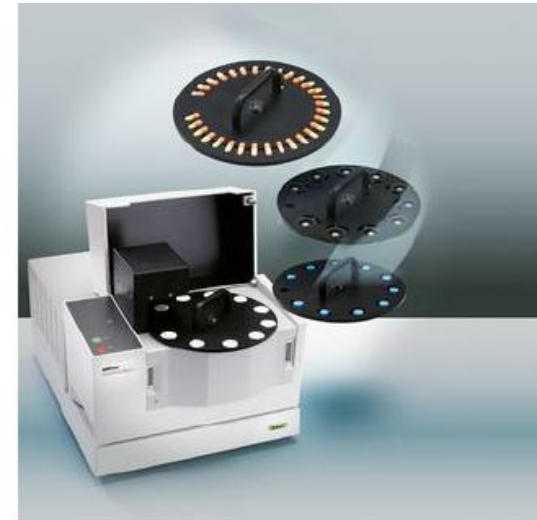
# Измерения с использованием NIR



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.

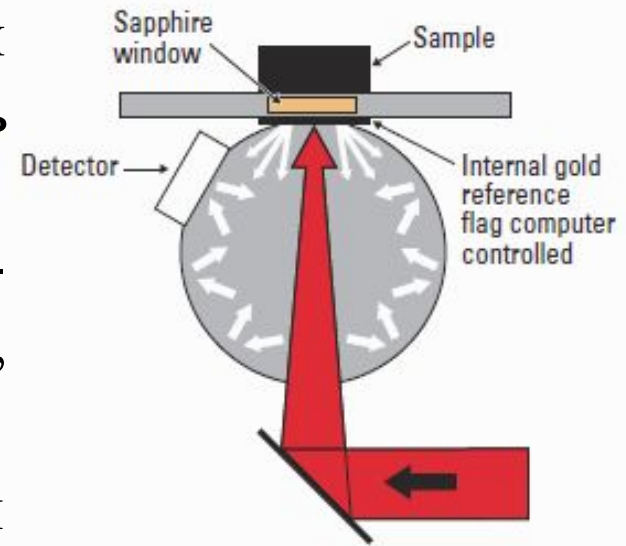
- В ближнем ИК диффузное отражение является мощным методом для анализа твёрдых веществ с грубой поверхностью, мелких частиц и порошков. В отличие от средней ИК-области в ближней ИК практически прозрачен кварц и даже стекло, что значительно облегчает съём образцов.
- Диффузные измерения отражательной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

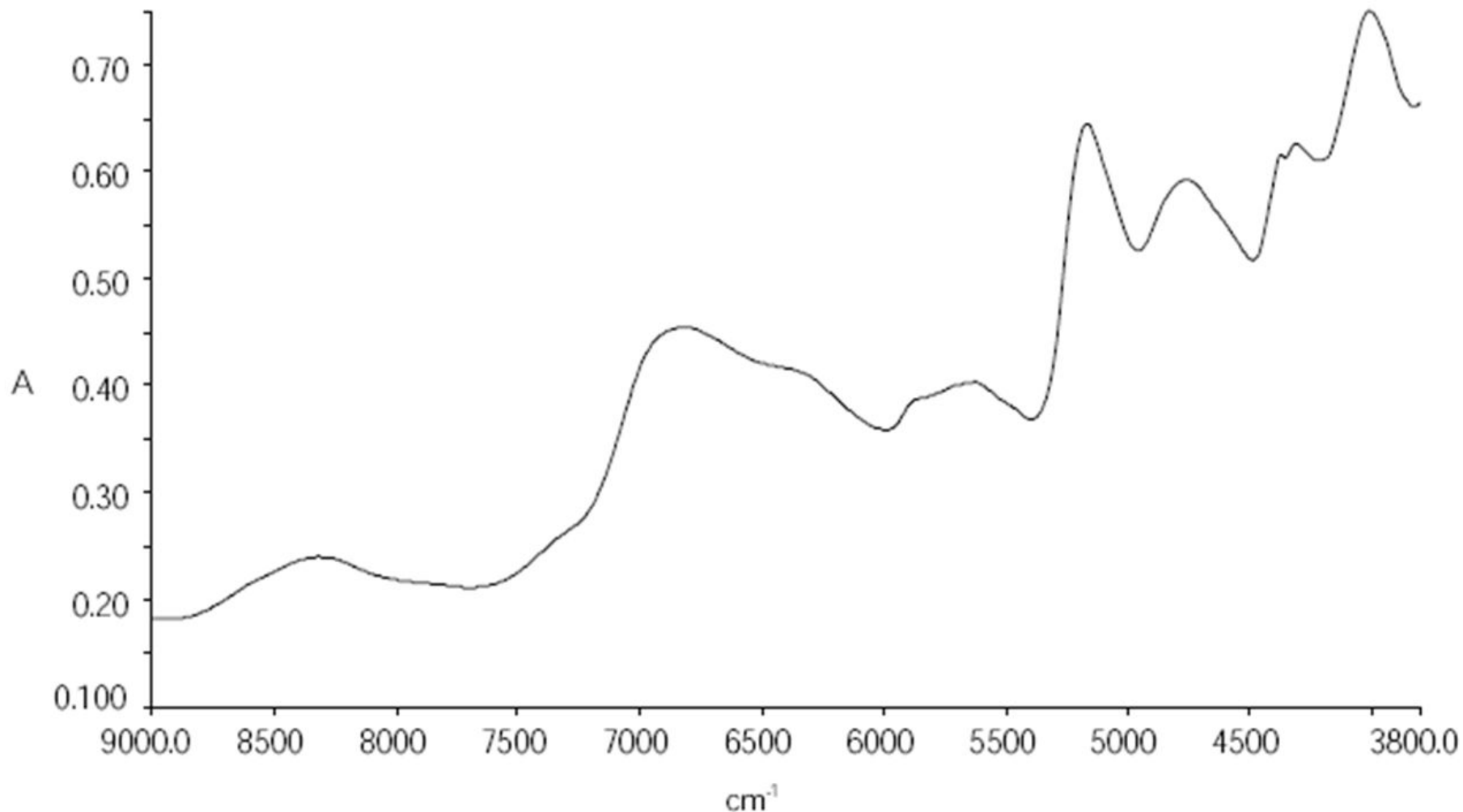




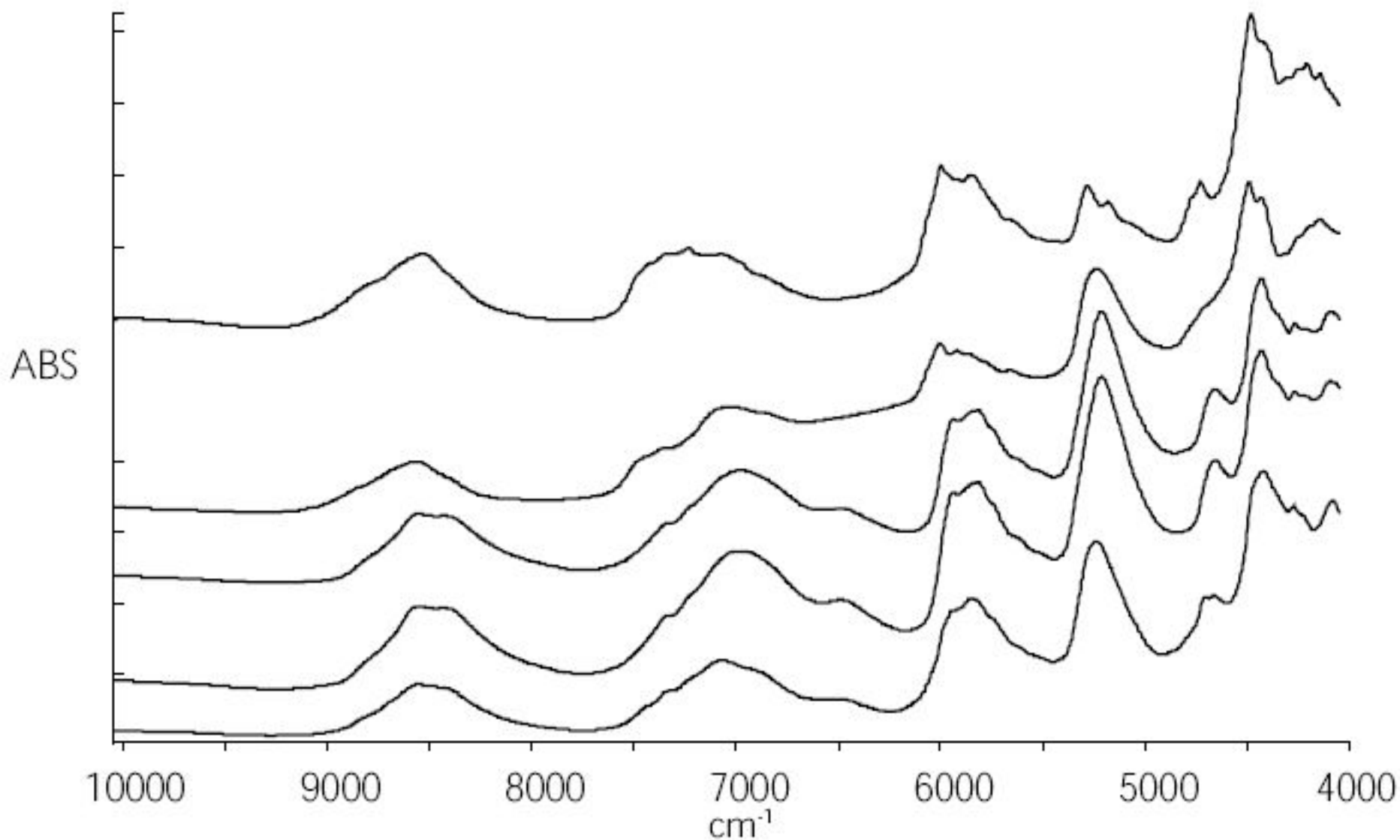
# Качественный анализ в NIR

- 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).

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

$\tau_k$  - 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

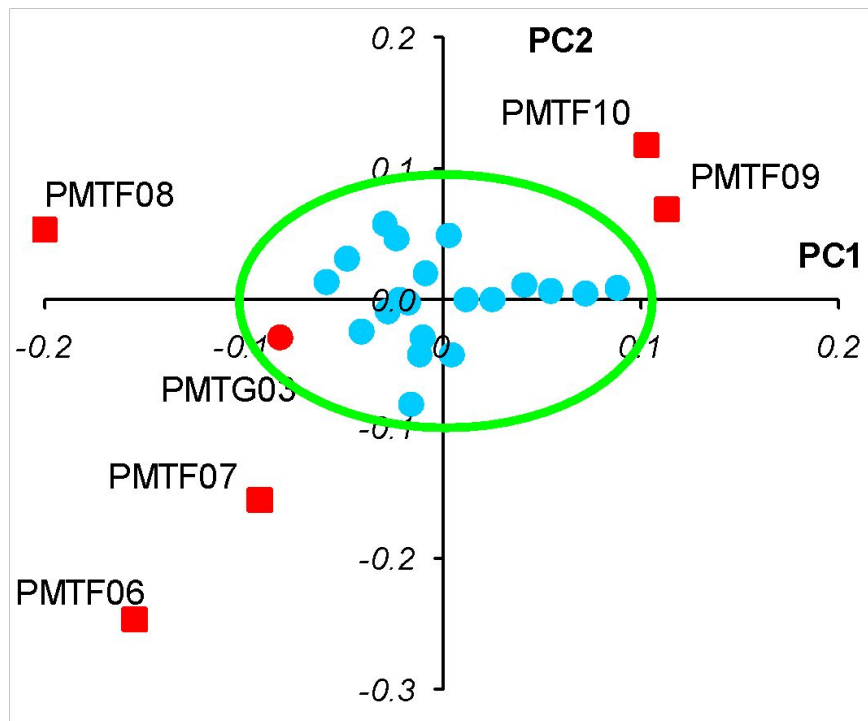
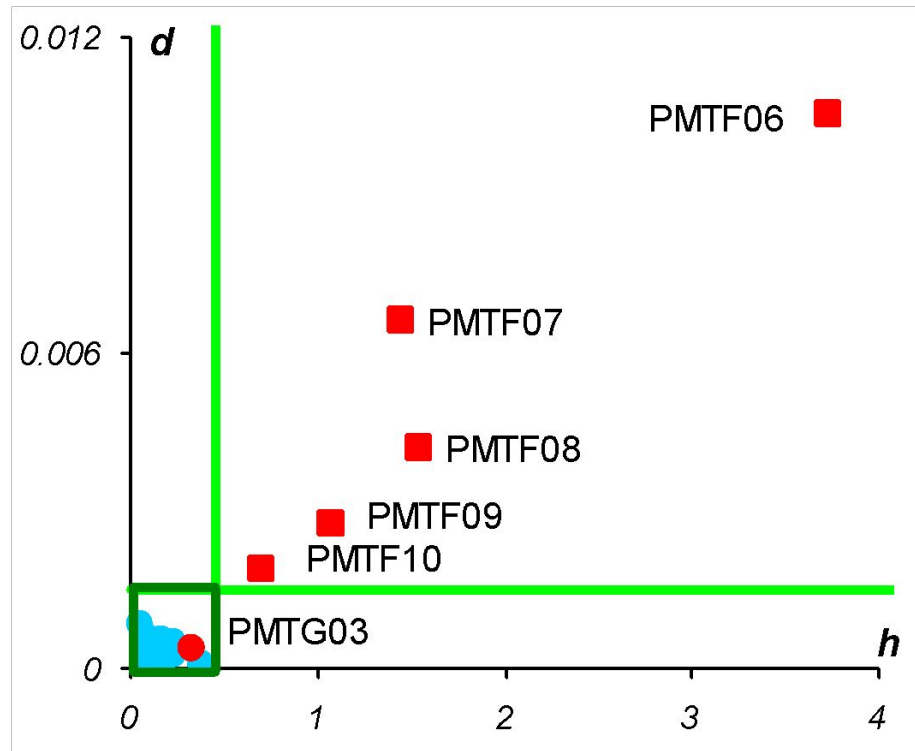
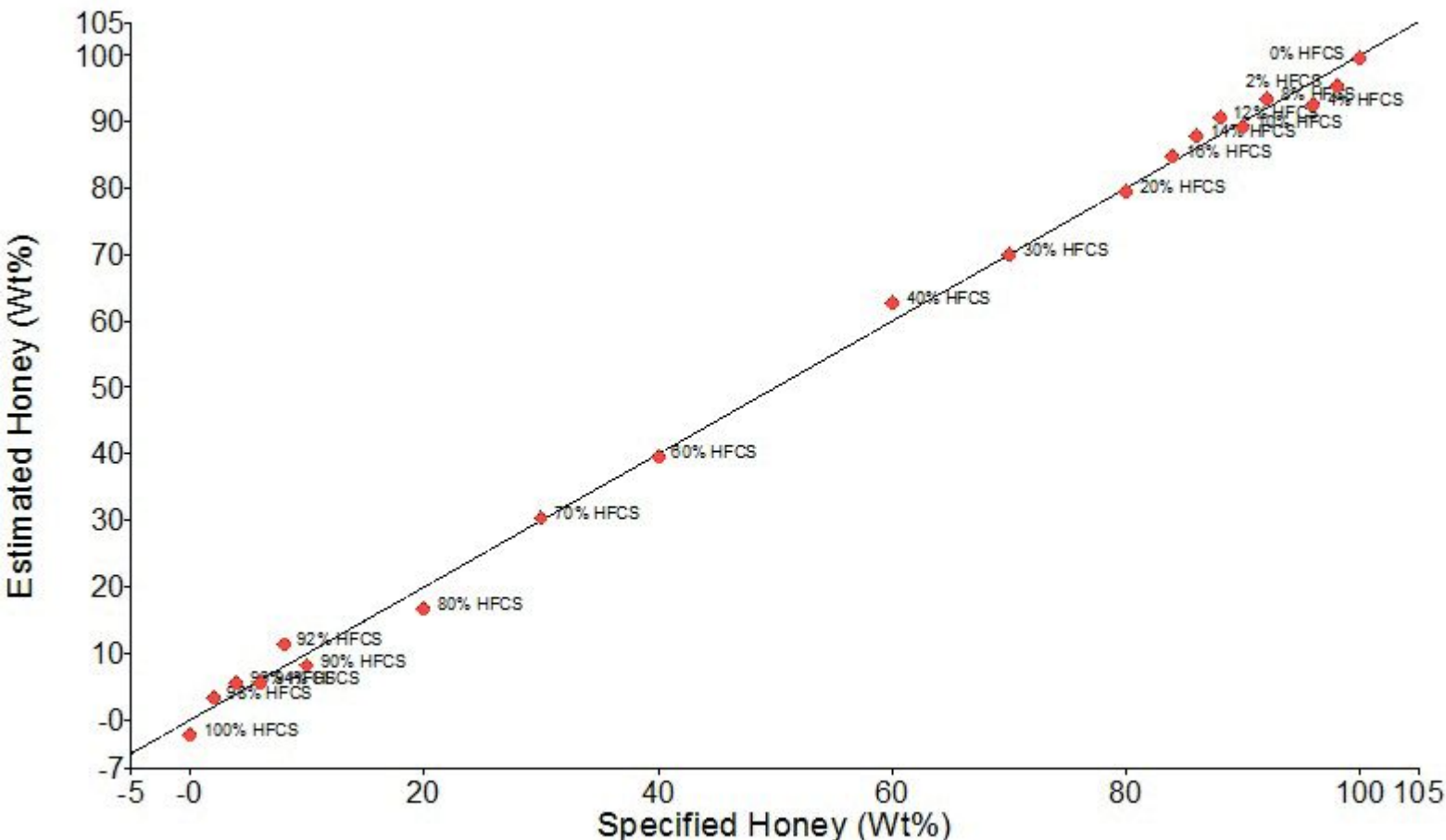


График счетов на плоскости главных компонент. Область подлинных обозначена эллипсом



Классификация методом SIMCA компонент. Область подлинных обозначена квадратом

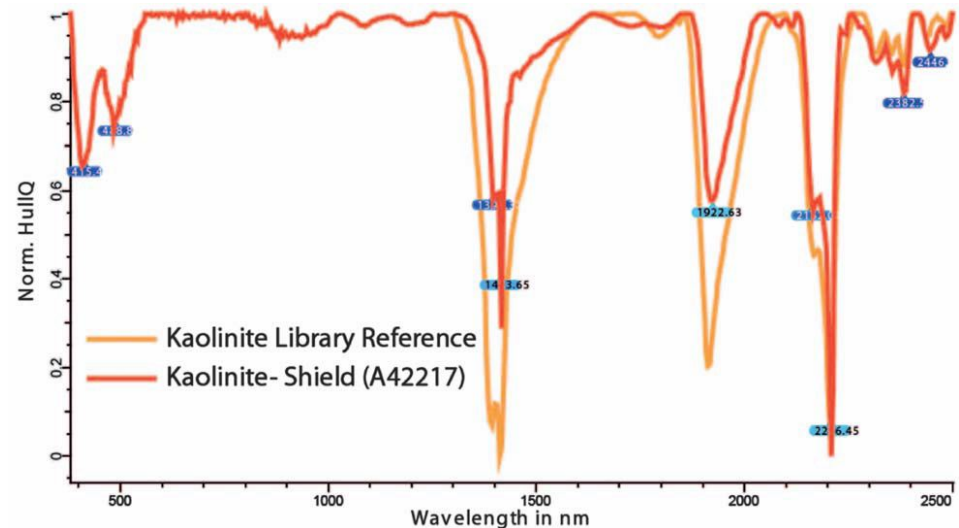
# Входной контроль пищевого сырья с помощью БИК



- 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

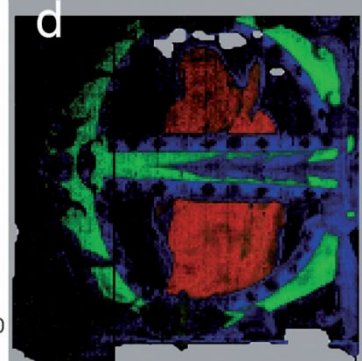
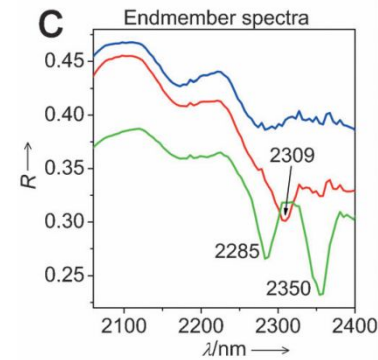
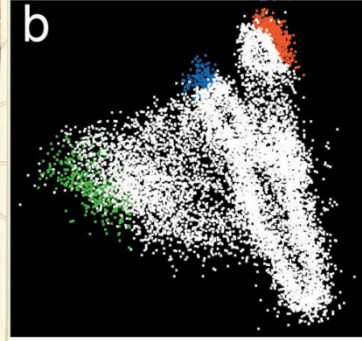


- Дать оценку, достаточно ли картины прочны для погрузочно-разгрузочных работ и транспортировки невооруженным глазом нелегко, а отбор образцов для оценки такого состояния с них не желателен. Обычно холсты делают из природных волокон, которые различаются по стойкости к влажности, температуре и кислотности. 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.

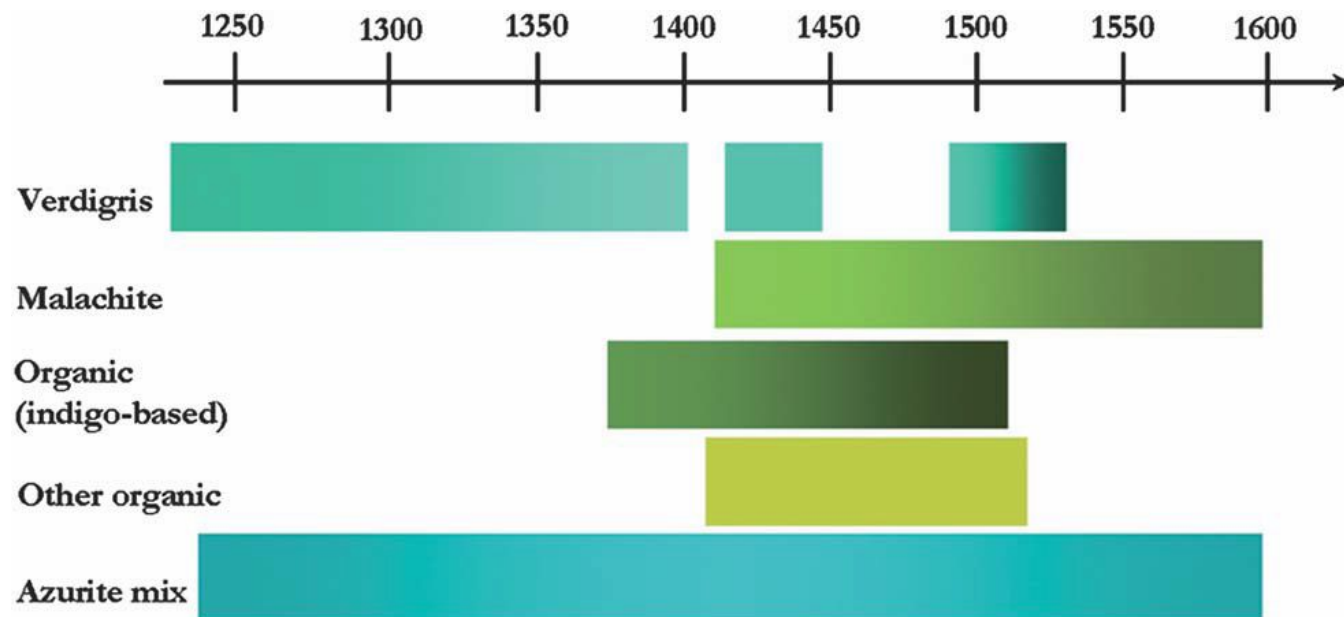
# Ближний ИК и средневековое искусство

- 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

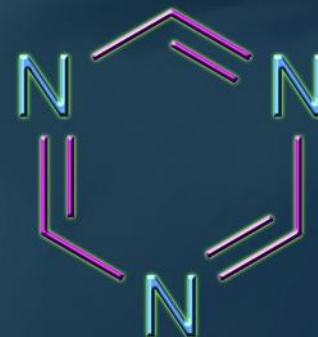
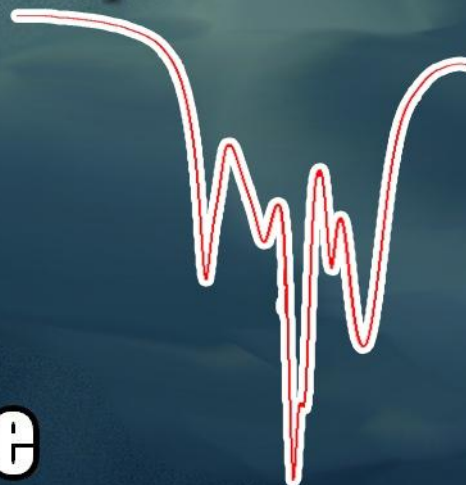
- В исследовании рассматривалось использование зелёных пигментов и смесей в рукописных иллюстрациях в 31 рукописей и 23 рукописных заметок в коллекциях музея Фицуильяма в Кембридже. Анализ проводился с использованием ближней ИК спектроскопии.
- Ярь-медянка (*verdigris*, ацетат меди) была основным зелёным 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](https://vk.com/chemzone)

[vk.com/chemzone](https://vk.com/chemzone)