

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Цель работы: 1. Изучение физических явлений, лежащих в основе абсорбционной спектроскопии.

2. Изучение принципов работы дулучевых призмных инфракрасных спектрофотометров.

3. Изучение устройства и принципа действия спектрофотометра, отработка техники проведения измерений на ИК-спектрофотометре SPECORD 75IR.

Приборы и принадлежности: ИК-спектрофотометр SPECORD 75IR, кюветы для ИК-спектроскопии, полимерная пленка стандартного соединения.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

существует набор дискретных состояний, каждый из которых характеризуется своей энергией $E_1, E_2, E_3 \dots$. Изменение энергии атома или молекулы определяется соотношением:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar \omega ,$$

где ΔE - изменение энергии системы, E_2 и E_1 - энергии системы в конечном и начальном состояниях, \hbar - постоянная Планка, ω - частота излучения. Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния, то происходит поглощение энергии, при $E_1 > E_2$ энергия излучается. Первый случай соответствует спектрам поглощения (абсорбционным спектрам), второй - спектрам испускания (эмиссионным спектрам).

При рассмотрении энергетического состояния молекулы учитываются различные виды движения и взаимодействия как атомов, входящих в молекулу, так и молекулы в целом. При таком подходе полная энергия молекулы может быть представлена как сумма вращательной энергии (E_r), связанной с вращательным движением молекулы как целого, колебательной энергии атомов (E_v) и электронной энергии (E_e) обусловленной энергией электронных оболочек. Таким образом:

$$E = E_e + E_v + E_r.$$

При поглощении рентгеновского излучения происходит изменение энергетического состояния внутренних электронов атомов. Изменение энергии валентных электронов происходит под действием излучения в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Поглощение ИК-излучения вызывает изменение колебательного состояния молекул. Изменение вращательной энергии молекул происходит при поглощении микроволнового излучения.

Набор энергетических состояний принято представлять в виде системы уровней (см.рис.4.1). Каждому электронному состоянию соответствует свой набор колебательных уровней, а каждому колебательному уровню – свой набор вращательных состояний.

Колебательные уровни характеризуются квантовым числом v , вращательные уровни характеризуются квантовым числом J . При энергетических переходах нужно учитывать правила отбора для этих квантовых чисел:

$\Delta J = \pm 1$, Δv – любое. (Подробнее о правилах отбора смотри в лабораторной работе № 5.) Таким образом, чисто колебательных переходов не существует, т.к. при переходе из одного колебательного состояния в другое обязательно должно измениться вращательное состояние молекулы.

Следовательно, при поглощении молекулой ИК-излучения, мы должны наблюдать колебательно-вращательный спектр, состоящий из большого числа полос поглощения. Такие спектры наблюдаются у молекул, находящихся в газообразном состоянии при низком давлении (см. рис.4.2, кривая 1). При повышении давления, т.е. при уменьшении времени жизни молекулы в данном энергетическом состоянии, получаем две огибающих (рис.4.2, кривая 2), а при помещении в жидкую фазу, или при исследовании жидкостей, полоса поглощения представляет собой контур, максимум поглощения которого приходится на частоту чисто колебательного перехода (рис.4.2, кривая 3).

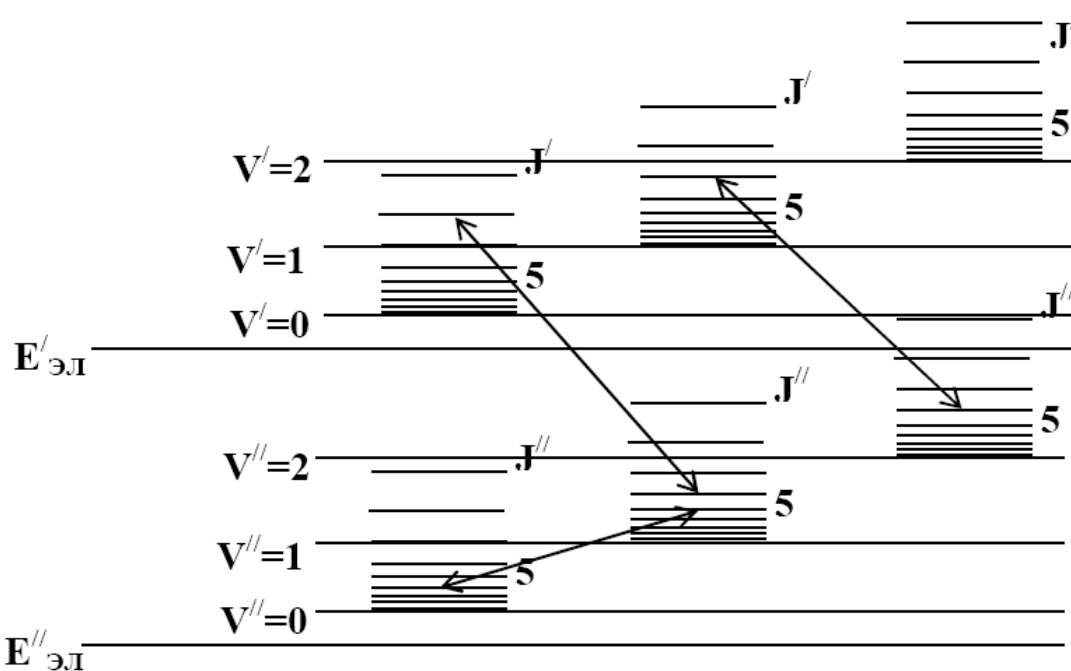


Рис.4.1 Схема энергетических состояний молекулы. Стрелками указаны возможные энергетические переходы.

Следовательно, при поглощении молекулой ИК-излучения, мы должны наблюдать колебательно-вращательный спектр, состоящий из большого числа полос поглощения. Такие спектры наблюдаются у молекул, находящихся в газообразном состоянии при низком давлении (см. рис.4.2, кривая 1). При повышении давления, т.е. при уменьшении времени жизни молекулы в данном энергетическом состоянии, получаем две огибающих (рис.4.2, кривая 2), а при помещении в жидкую фазу, или при исследовании жидкостей, полоса поглощения представляет собой контур, максимум поглощения которого приходится на частоту чисто колебательного перехода (рис.4.2, кривая 3).

При рассмотрении теории колебательных спектров следует помнить, что соответствующая полоса поглощения появится в спектре только для тех переходов, для которых происходит изменение собственного дипольного момента молекулы. Если такого изменения нет, то мы не будем наблюдать соответствующую полосу поглощения, а такой переход назовем **неактивным**. Рассмотрим это на простом примере молекулы CO_2 . Согласно нашим представлениям о строении этой молекулы, все атомы лежат на одной линии. В этом случае возможны три типа колебательных движений с разной частотой (см. рис.4.3). Два колебательных движения – вдоль линии, соединяющих атомы. Такие колебательные движения называются валентными колебаниями. В одном случае атомы кислорода могут двигаться в одну сторону (асимметричное валентное колебание). При этом расстояния между атомами кислорода и углерода будут разные в каждый данный момент времени и, следовательно, дипольный момент молекулы будет изменяться.

Такое колебание будет проявляться в ИК-спектре и давать полосу поглощения. В другом случае атомы кислорода будут двигаться в противоположные стороны от атома углерода (симметричное валентное колебание). При этом расстояния между атомами кислорода и углерода будут одинаковые в каждый данный момент времени и, следовательно, дипольный момент молекулы изменяться не будет. Такое колебание не проявится в ИК-спектре. Третий тип движения связан с движением атомов в плоскости. При этом изменяются углы между химическими связями (поэтому такой тип колебаний назвали деформационными колебаниями). При изменении углов между химическими связями обязательно происходит изменение дипольного момента молекулы, и такое колебание всегда проявляется в ИК-спектре.

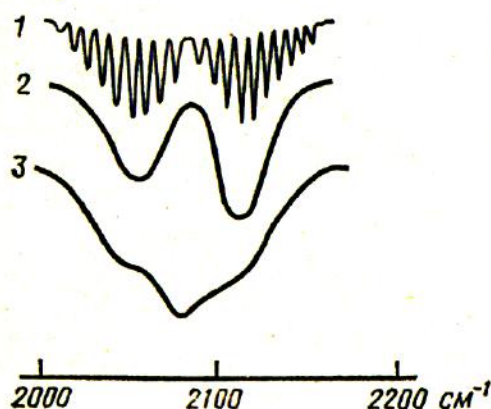


Рис. 4.2. Колебательно-вращательный спектр молекулы CO.

1 - в газе при давлении 0,2 атм, 2 - в газовой смеси с N₂ при давлении 20 атм, 3 - растворенной в жидкости.

Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. По этому спектру можно с помощью таблиц и атласов спектров идентифицировать химическое соединение. Кроме того, в спектрах разных соединений можно выделить полосы поглощения, которые характерны для той или иной функциональной группы (гидроксильная группа, карбонильная группа и т.д.). Такие колебательные частоты называются характеристическими. Используя специальные корреляционные таблицы можно проводить по ИК-спектрам структурно-групповой анализ довольно сложных химических соединений.

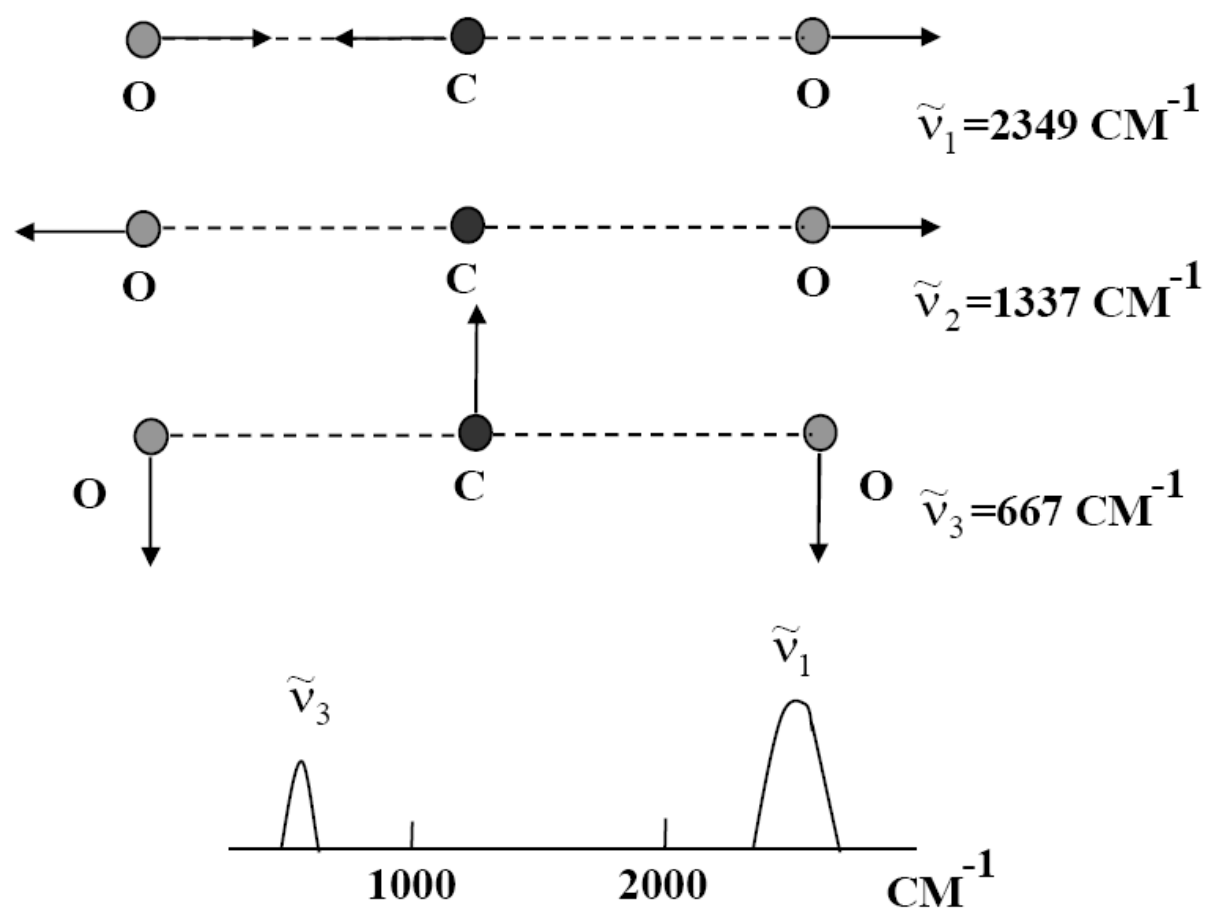


Рис.4.3 Формы колебаний и ИК-спектр молекулы CO_2 .

2. Законы светопоглощения и количественный анализ по спектрам поглощения

В основе количественного анализа по спектрам поглощения лежит закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot e^{-a_{\lambda} \cdot c \cdot d},$$

где $I_{0\lambda}$ - интенсивность света с длиной волны λ , падающего на вещество, I_{λ} - интенсивность света с длиной волны λ , прошедшего через вещество, a_{λ} - коэффициент поглощения для данной длины волны, c - концентрация вещества, d - толщина поглощающего слоя. Если концентрация вещества измеряется в моль/л, то размерность коэффициента поглощения л/(моль·см), т.к. толщину поглощающего слоя обычно выражают в см. Если концентрация вещества измеряется в г/см³, то размерность коэффициента поглощения – в см²/г.

Для практических целей удобней логарифмическая форма записи закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d,$$

где отношение $I_{\lambda}/I_{0\lambda}$ называется коэффициентом пропускания T , D - оптическая плотность (в последнее время наряду с буквой D для обозначения этой величины используется буква A), ε_{λ} - коэффициент молярной экстинкции для данной длины волны. Коэффициенты молярной экстинкции и поглощения связаны между собой следующим образом:

$$\varepsilon_{\lambda} = \lg(e) \cdot a_{\lambda} = 0,4343 \cdot a_{\lambda}.$$

Из логарифмической формы записи закона поглощения видно, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя. При постоянной толщине d оптическая плотность будет зависеть только от концентрации вещества, причем линейно. Угол наклона этой прямой будет определяться коэффициентом молярной экстинкции. Построив график зависимости оптической плотности от концентрации для какого-либо вещества, можно в дальнейшем проводить количественные измерения, т.е. определять концентрацию этого вещества, измеряя в эксперименте только оптическую плотность для данного образца.

На практике линейная зависимость оптической плотности от концентрации выполняется не всегда. Отклонения обычно связаны либо с наличием химических реакций, либо с сильным межмолекулярным взаимодействием,

влияющим на величину молярной экстинкции с увеличением концентрации. Кроме того, к отклонению от линейной зависимости оптической плотности от концентрации также могут приводить инструментальные ошибки, когда ширина полосы поглощения сравнима с выделяемыми щелью монохроматора спектральными участками. Наиболее существенны такие инструментальные искажения именно в ИК-области спектра. Поэтому количественный анализ на призмённых ИК-спектрофотометрах проводится по градуировочным графикам «Оптическая плотность» - «концентрация».

Точность количественных измерений резко падает, если измеряемое пропускание образца выходит за пределы 10-85% (оптическая плотность 0,07-1,00). Поэтому при большом поглощении необходимо уменьшить либо концентрацию вещества, либо толщину поглощающего слоя.

3. ОСНОВЫ ТЕХНИКИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Спектром поглощения (абсорбционным спектром) называется зависимость интенсивности света, прошедшего через вещество, от длины волны или частоты света. Практически такая схема получения спектров поглощения реализуется в однолучевых спектрофотометрах (рис. 4.4). От источника с известным спектральным распределением интенсивности $I_0(\lambda)$ свет попадает на образец известной толщины d . В результате взаимодействия с молекулами вещества, имеющими резонансные частоты поглощения в этой же области спектра, происходит поглощение падающего излучения, что приводит к уменьшению интенсивности на выходе до $I()$. В спектре прошедшего через монохроматор светового потока появляются минимумы или полосы поглощения (рис.4.5). Положение полос поглощения в спектре определяется структурой молекул, а интенсивность прошедшего света зависит от концентрации поглощающих молекул в образце и от толщины образца d (см. раздел 2).

Принципиальная схема любого спектрального прибора (рис. 1.1) состоит из трех основных частей: осветительной I, спектральной (оптической) II, и приемно-регистрирующей III.

В осветительную часть входят источник света 1 и конденсорные линзы или зеркала 2, равномерно освещающие входную щель прибора 4. В кювете 3 устанавливается исследуемый и эталонный образец.

Спектральная часть (монохроматор) содержит входной объектив 5 и диспергирующую систему 6. Выходной объектив 7. В фокальной плоскости 8 устанавливается регистрирующее устройство 9.

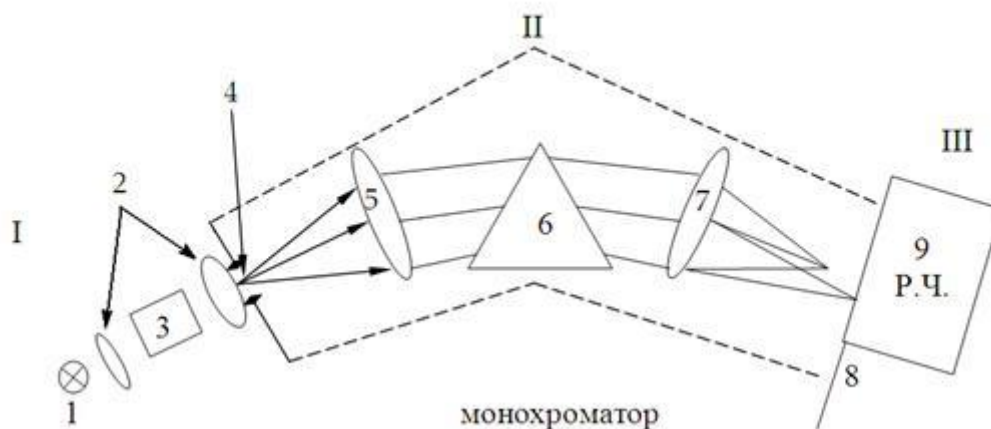


Рис. 4.4. Принципиальная схема спектрального прибора

Источники излучения. В молекулярной спектроскопии используются два типа источников излучения - тепловые и газоразрядные. Тепловые имеют непрерывный спектр, газонаполненные - линейчатый. В видимой и близкой ИК-областях применяются газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью, в коротковолновой и средней областях - штифт Нерста, силитовый стержень (глобар). Изготавливается он из карбида кремния, диаметр его равен 4 - 6 мм.; рабочее напряжение 35 - 50 В, сила тока 3 - 5 А, мощность излучения 150 - 250 Вт, температура 1200°C. Форма кривой распределения энергии силитового стержня близка к форме кривой излучения абсолютно черного тела.

Монокроматор - оптический прибор, позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Основным элементом монокроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционной решетки. Фокусирующими элементами служат зеркала, т.к. невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

Приемники излучения подразделяются на тепловые и фотоэлектрические. В ИК-областях спектра в качестве приемника применяются фотоэлементы, фотосопротивления, болометры. Принцип действия болометра заключается в изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при нагревании. Инфракрасное излучение, попадающее на болометр, вызывает слабый ток малого напряжения, который усиливается с помощью усилителя переменного тока с последующей записью спектральной кривой.

Регистрация спектров поглощения. Обычно спектр записывается с помощью самописца в координатах $k=f(\lambda)$ или $k=f(\nu)$. Спектрофотометры по способу записи разделяются на однолучевые и двухлучевые. Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически зарегистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых, жидких веществ в процентах пропускания в различном диапазоне частот. Так, например, спектрофотометр ИКС - 29 работает в интервале частот 4200 - 400 см⁻¹.

Градуировка обычно производится по эталонным спектрам (нормалям), волновые числа, максимумы, полосы поглощения которых точно известны

(например, полистирол). Спектрофотометры - оптические приборы, позволяющие измерить отношение интенсивности двух световых потоков в зависимости от длины волны. Для повышения качества регистрации спектра поглощения исследуемым веществом желательно устранить сигнал фона - поглощения атмосферными газами, окнами кюветы, где находится образец, и т.д. С этой целью в спектрофотометре используется двухлучевая схема, позволяющая компенсировать фоновый сигнал.

На рис. 4.5 приведена принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра.

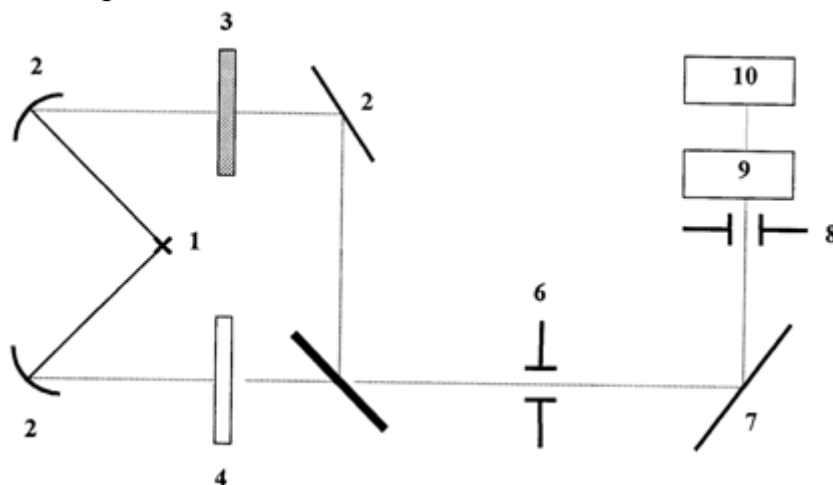


Рис. 4.5. Принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра

ИК-излучение от источника 1 делится на два пучка системой зеркал 2. Рабочий пучок проходит через кювету с образцом 3, а пучок сравнения - через компенсатор фона 4. С помощью дискomodлятора 5 пучки попеременно направляются на входную щель монохроматора 6 и через нее - на дифракционную решетку 7, которая разлагает излучение в спектр и направляет его на выходную щель 8. Монохроматическое изображение щели попадает на приемник - висмутовый болометр 9. В отсутствии исследуемого образца интенсивности рабочего пучка и пучка сравнения одинаковы, в приемнике сигналы от этих пучков вычитаются; на выходе сигнал отсутствует. При поглощении рабочего пучка исследуемым веществом на приемник попадают лучи различной интенсивности, в результате чего в приемнике возникает переменный сигнал. После усиления и преобразования сигнала приводится в движение перо самописца 10.

При медленном повороте решетки щель 8 последовательно вырезает узкие участки спектра, и на ленте самописца вычерчивается кривая зависимости пропускания от длины волны.

Спектрофотометр SPECORD 75IR автоматически регистрирует инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$. В спектрофотометре используется двухлучевая схема по принципу оптического дифференцирования. Принципиальная схема данного спектрофотометра приведена на рис. 4.6. Исходящие из источника излучения лучи, которые направляются

цилиндрическими зеркалами (2,3,4,5) в виде двух взаимно параллельных пучков в отверстия диафрагмы корректировки (6) и измерительной диафрагмы (7) перед самыми входными окошками кюветного отсека, дают у выходных окошек этого отсека два идентичных изображения излучающей площади.

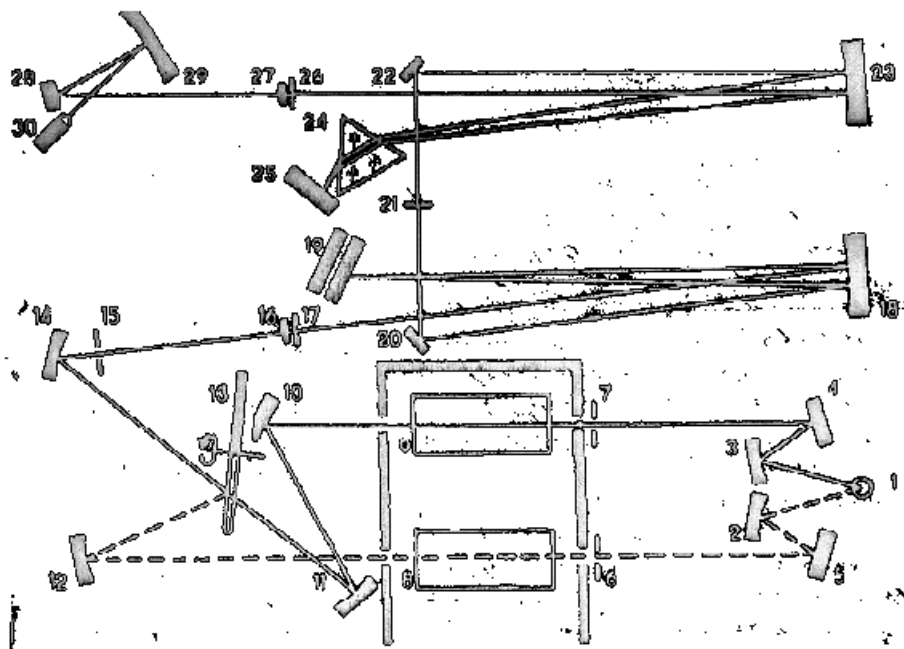


Рис. 4.6. Схема спектрофотометра SPECORD 75IR

Зеркала (10,11,12) направляют эти изображения на зеркальный модулятор (13) представляющий собой плоское полукруглое зеркало, вращающееся вокруг перпендикулярной к отражающей плоскости оси со скоростью 750 об/мин. Сложный монохроматор выделяет из сплошного спектра исходящего из источника излучения интересующий в данный момент монохроматический компонент. Вогнутое зеркало (18) направляет прошедшие через апертурную диафрагму (15), бромисто-калиевую линзу (16) и входную щель (17) лучи в виде параллельного пучка на находящуюся в рабочем положении дифракционную решетку (19). В диапазоне волновых чисел $4000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ работает решётка с 162 штрихами на 1 мм, а в диапазоне $1200-400 \text{ см}^{-1}$ - 54 штриха на 1 мм. Прошедшие через промежуточную щель (21) в призмennую часть монохроматора лучи направляются отклоняющим зеркалом (22) на вогнутое (23). Затем они в виде параллельного пучка пронизывают дважды бромисто-калиевую призму (24). В плоскости выходной щели образуется изображение входной.

При исследовании в ИК-области спектры пропускания обычно представляют в виде зависимости интенсивности прошедшего света от волнового числа, а не от длины волны. Волновое число связано с длиной волны следующим образом:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda ,$$

причем длина волны должна измеряться в см, а волновое число в см⁻¹. Использование в спектроскопии волнового числа связано с тем, что энергия светового кванта прямо пропорциональна волновому числу

$$E = hc\tilde{\nu}$$

Одна из основных особенностей техники ИК-спектроскопии состоит в том, что стекло и кварц в средней ИК-области спектра не прозрачны. Поэтому вместо линзовых объективов используются зеркальные, а в качестве призм и окон разного назначения используются кристаллы таких солей, как *NaCl*, *KBr*, *CsI*, *LiF* и т.д., которые отличаются главным образом границей пропускания в ИК-области. Гигроскопичность и растворимость в воде кристаллов большинства солей вызывает большие затруднения при работе с водными растворами. Для получения ИК-спектров поглощения необходим источник ИК-излучения с непрерывным спектром. Для этих целей наиболее удобны нагретые твердые тела с температурой 12000С и выше. Распределение интенсивности в спектре испускания таких тел приближается к излучению абсолютно черного тела. В ИК-спектрофотометрах в качестве источника используется штифт Глобара (или просто "глобар"), изготовленный из карбида кремния (силита), через который для нагрева до температуры 1200-14000С пропускается электрический ток. Максимум интенсивности излучения глобара приходится на область 5000-5500 см⁻¹ (1,8-2 мкм), а в области 600 см⁻¹ (16,7 мкм) интенсивность излучения снижается примерно в 600 раз. В качестве приемника ИК-излучения используется болометр. Принцип его работы основан на изменении электрического сопротивления тонкой пленки висмута (0,1-1 мкм) при тепловом воздействии ИК-излучения. Из-за недостаточно высокой чувствительности тепловых приемников ИК-излучения, и в частности болометров, измерения ИК-спектров ведутся при довольно широких щелях (они в несколько раз больше ширины нормальной щели). Поэтому разрешающая способность призмных ИК-спектрофотометров существенно ниже теоретической.

I. Градуировка спектрофотометра Specord 75IR с помощью эталонного спектра полипропилена

При установке диаграммной бумаги на барабан самописца могут происходить некоторые ее смещения относительно меток, что приводит к ошибке в определении волнового числа по диаграммной бумаге. Такие ошибки могут возникать и из-за приборных погрешностей, определяемых конструкцией прибора. Чтобы исключить эти неточности в определении волнового числа, необходимо произвести градуировку прибора. В данной работе градуировка производится по спектру полипропилена. Как было установлено, положение в спектре некоторых полос поглощения не зависит от способа получения, времени хранения и других факторов. Эталонный спектр полипропилена и положение полос поглощения приведены в Приложении 1 (см. таблицу). Допустимые отклонения положения полос поглощения полипропилена для Specord 75IR следующие:
четкие средней интенсивности 1160, 1000, 970, 840 см^{-1} ,
интенсивные при 1370 см^{-1} ,
слабые в при 1176, 900 см^{-1} .

Порядок выполнения:

1. Поместить полипропиленовую пленку в канал образца.
2. Вставить фломастер в перо самописца, стараясь, чтобы он был перпендикулярен поверхности бумаги.
3. Провести регистрацию спектра полипропилена.

Обработка результатов:

1. Составить таблицу положения полос поглощения полипропилена, полученных на приборе и сравнить с табличными значениями.
2. Если разница между полученными на приборе и табличными значениями превышает допустимые отклонения для данного интервала волновых чисел, необходимо построить градуировочный график, по одной оси которого будут отложены табличные значения, а по другой оси – полученные на приборе. При обработке последующих спектров необходимо будет пользоваться градуировочным графиком для определения истинных волновых чисел.

II. Определение толщины образца (кюветы)

При проведении количественного анализа по закону Бугера-Ламберта-Бера необходимо знать длину пути света в образце. При исследовании жидкостей или растворов используются кюветы, состоящие из двух толстых пластин, сделанных из прозрачного в ИК-области материала *NaCl*. Между пластинами имеется небольшой зазор, который обеспечивает прокладка из фольги (алюминиевой или свинцовой). Величина этого зазора и определяет толщину кюветы *d*. При прохождении света через пустую кювету, вследствие интерференции лучей, прошедших и дважды отразившихся от внутренних поверхностей кюветы, на кривой пропускания появляются слабые максимумы и минимумы. Для определения толщины кюветы можно воспользоваться формулой

$$h = \frac{1}{2} \frac{m_2 - m_1}{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1},$$

где m_1 и m_2 - номера, а $\tilde{\nu}_1 \sim 1$ и $\tilde{\nu}_2 \sim 2$ волновые числа двух любых максимумов в интерференционной картине.

Порядок выполнения:

1. Поместить пустую кювету в канал образца.
2. Произвести регистрацию спектра кюветы.

Обработка результатов:

1. Пронумеровать интерференционные максимумы в спектре пустой кюветы в области 3000 - 700 см⁻¹.
2. Провести вычисления толщины кюветы по формуле, взяв не менее пяти разных комбинаций интерференционных максимумов.
3. Усреднить полученные результаты и вычислить погрешность.

Оформление результатов

В отчете должны быть представлены:

1. Градуировочный график (если он необходим).
2. Расчеты толщины кювет.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются однолучевые спектрофотометры от двухлучевых?
2. Почему в спектрах поглощения жидкостей не наблюдается вращательной структуры?
3. Что такое валентные и деформационные колебания?
4. Какие типы колебаний в молекулах не проявляются в ИК-спектрах поглощения?
5. Выведите формулу для расчета толщины кюветы.
6. Сформулируйте закон светопоглощения.
7. В каких случаях наблюдается отклонение от линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией?
8. Что такое волновое число и почему в спектроскопии принято пользоваться этим понятием?