

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.П. Будник, М.А. Солдатов, М.А. Кременная, Г.А. Хаишбашев

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

к выполнению лабораторных работ по инфракрасной спектроскопии
для студентов физического факультета
“Основы ИК-измерений карбоновых кислот”

Ростов-на-Дону

2014

Методические указания разработаны авторским коллективом в составе:

Старший научный сотрудник международного исследовательского центра Интеллектуальные материалы, кандидат химических наук (PhD)	А.П. Будник
---	-------------

Старший преподаватель кафедры физики наносистем и спектроскопии, кандидат физико-математических наук	М.А. Солдатов
--	---------------

Ассистент кафедры физики наносистем и спектроскопии	М.А. Кременная
--	----------------

Старший лаборант кафедры физики наносистем и спектроскопии	Г.А. Хаишбашев
---	----------------

Печатается в соответствии с решением кафедры физики наносистем и спектроскопии физического факультета ЮФУ, протокол № 22 от 07.10.2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Теоретическая часть	
1.1. Основы колебательной спектроскопии	5
1.2. Основы техники эксперимента	9
1.3. Регистрация и обработка спектров	12
2. Практическая часть	
2.1. Устройство Фурье-спектрометра (ФСМ-1202)	18
2.2. Измерение спектров пропускания	21
2.3. Измерение спектров отражения (МНПВО)	26
2.4. Основы техники пробоподготовки	29
3. Лабораторный практикум	
3.1. Лабораторная работа №1. Неизбежно измеряемые вещества	33
3.2. Лабораторная работа №2. Измерение спектров карбоновых кислот	38
Список литературы	48
Приложение. Форма протокола лабораторной работы	59

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум относится к основному профессиональному циклу Б3 направления 03.03.02 Физика, а также подготовки магистров направления 03.04.02 Физика по программе Наноразмерная структура материалов. Он призван познакомить студентов с основами современной спектроскопии, опираясь на материал таких дисциплин как «Физика твердого тела» и «Химия». Структура пособия предполагает самостоятельную работу студента над теоретической частью и знакомство с материалом практической части до начала лабораторной работы. Практические навыки подготовки образцов и проведения измерений формируются под руководством преподавателя в ходе выполнения лабораторной работы.

Термин «спектр» был введен Исааком Ньютоном при описании многоцветной полосы, наблюдаемой при разложении солнечного света треугольной призмой. Затем он стал относиться к графическому представлению распределения интенсивности света или энергии как функции частоты или длины волны. Совокупность всех частот электромагнитного излучения составляет *электромагнитный спектр*, который разделяют на диапазоны. Термин электромагнитный спектр также используется как характеристика распределения излученного и поглощенного электромагнитного излучения объектом (веществом).

Инфракрасное (ИК) излучение поглощается или излучается молекулами при изменении их колебательно-вращательного движения. В ИК-спектроскопии изучают картину поглощения ИК-излучения при прохождении его через вещество. Спектры содержат полосы поглощения или пропускания ИК-излучения образцом, которые соответствуют частотам колебаний групп атомов, соединенных разными видами химической связи. ИК-спектры позволяют определить симметрию и структуру молекул, идентифицировать вещество; измерение интенсивности полос в спектрах дает возможность осуществлять количественный анализ компонент в материале.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. ОСНОВЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ИК-спектроскопия основана на исследовании колебательных и вращательных переходов в молекулах. В первую очередь это энергетические переходы, при которых изменяются величина и направление электрического дипольного момента молекулы. Переходы между энергетическими состояниями в результате поглощения кванта энергии наблюдаются как полосы поглощения в спектре. Появление полос в молекулярных спектрах связано с тем, что энергетическое состояние молекулы определяется тремя факторами: (1) изменениями электронной структуры молекулы, (2) колебательными движениями атомов молекулы относительно друг друга, (3) вращением молекулы. Таким образом, энергию молекулы E можно приближенно представить в виде суммы электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

Каждая из входящих в выражение (1) энергий квантуется, причем $E_e \gg E_v \gg E_r$.

Рассмотрим двухатомную молекулу (Рис.1.1). В ней атомные ядра совершают малые колебания относительно положения равновесия. Этим колебаниям отвечает дискретный набор состояний и соответствующих им энергетических уровней (Рис.1.1). Чтобы колебание проявилось в ИК-области, необходимо изменение дипольного момента при колебании вдоль оси симметрии или перпендикулярно ей. При электрических дипольных взаимодействиях в чистом виде могут возбуждаться лишь вращательные движения. При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии, и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Такой спектр называется электронным; он имеет вид широких перекрывающихся полос в интервале 50–2500 нм (диапазоны от УФ до ближней ИК-области).

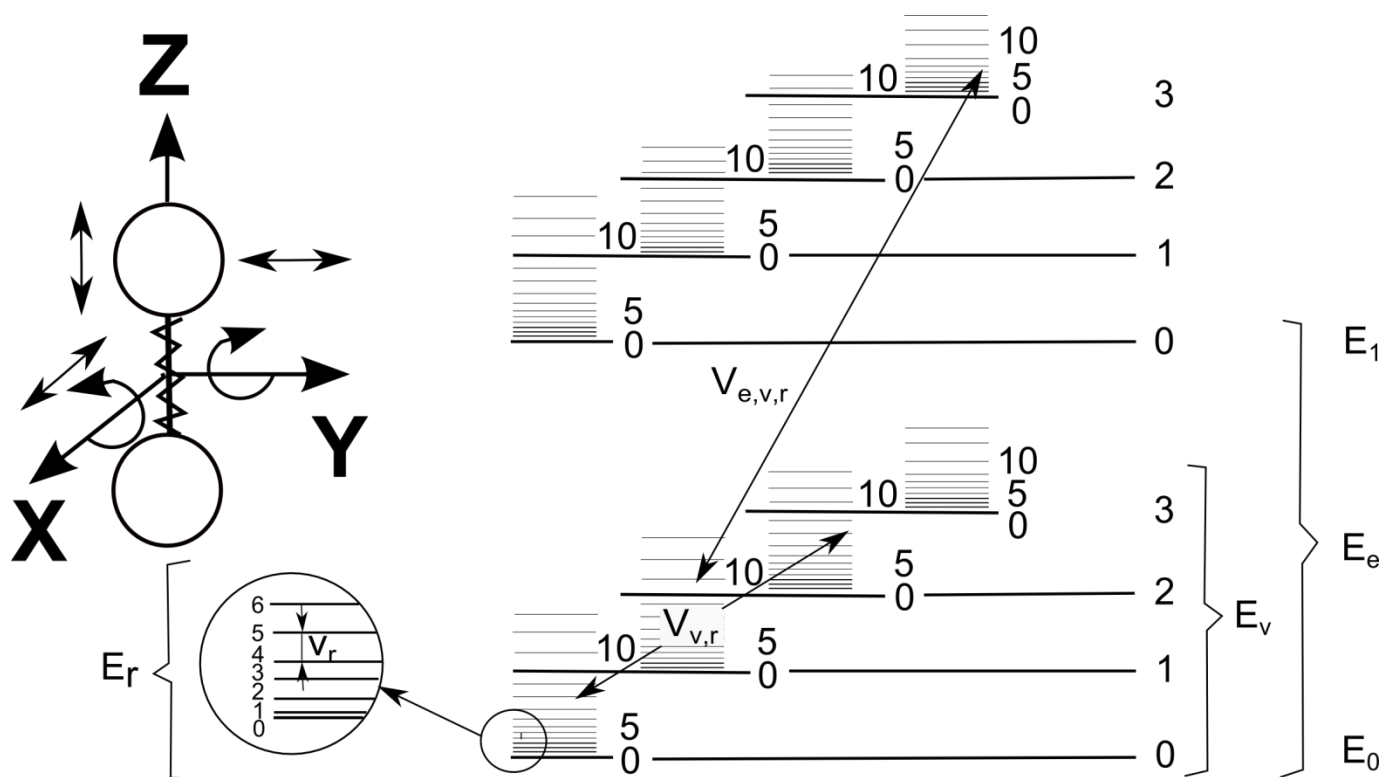


Рис. 1.1. Схема колебаний двухатомной молекулы и её энергетических уровней

Для реально колеблющихся молекул картина движения очень сложная, движение атомов определяется суперпозицией всех возможных колебаний. Молекула, состоящая из N атомов, имеет всего $3N$ степеней свободы движения. Их распределение между видами движения определяется симметрией молекулы, иными словами зависит от того, является молекула линейной или нет. Оба типа молекул имеют по 3 поступательных степени свободы, однако линейные молекулы имеют на одну вращательную степень свободы меньше, чем нелинейные. В итоге число колебательных степеней свободы определяется как $3N-5$ для линейных молекул, и как $3N-6$ для нелинейных. ИК-спектроскопия выступает условным стробоскопом, где роль подсветки основных колебаний молекулы играет частота поглощаемого излучения, и наблюдение ведется за изменением дипольного момента.

Основные типы колебаний молекулы называются *нормальными*. В случае нормальных колебаний атомы колеблются в одной фазе и с одинаковой частотой, и

строго говоря, происходят независимо друг от друга, без передачи энергии для возбуждения других колебаний. Каждое колебание атомов в молекуле может быть представлено как линейная комбинация нескольких нормальных колебаний. Нормальные колебания удобно рассмотреть на примерах нелинейной и линейной трехатомных молекул (Рис.1.2).

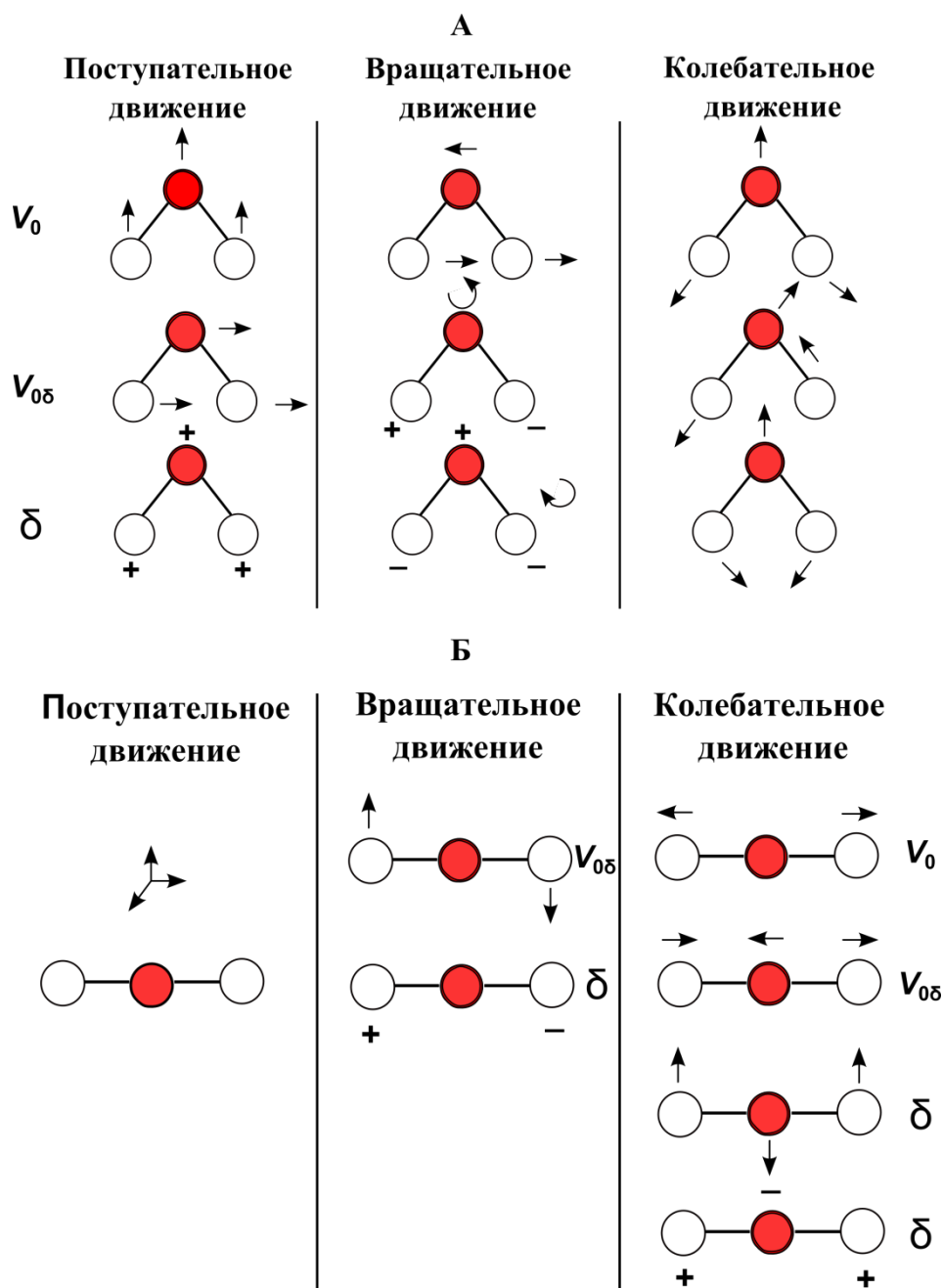


Рис.1.2. Движения нелинейной (А) и линейной (Б) трехатомных молекул

С точки зрения формы колебания различают:

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

В экспериментальном ИК-спектре число полос часто не совпадает с теоретическим. Причин этому несколько: из всех возможных колебаний молекулы при поглощении ИК-излучения возбуждаются лишь те, которые связаны с изменением дипольного момента; некоторые колебания являются вырожденными; появляются обертоны, а также сложные колебания, частоты которых равны линейным комбинациям частот различных валентных и деформационных колебаний.

Если обертон или комбинационная полоса имеют такую же (или близкую) частоту колебаний, что и валентное колебание, тогда на данной частоте наблюдается двойной пик, связанный с явлением Ферми-резонанса.

Для понимания расположения валентных колебаний в частотном спектре, удобным является механистическое представление о молекуле как о колебательной системе из точечных масс и связей определенной жесткости. Тогда в соответствии с законом Гука, связь между двумя взаимодействующими массами m_1 и m_2 будет характеризоваться своим коэффициентом упругости k , а приведенная масса M такой системы будет иметь вид:

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

Выражение для частоты колебания двухатомной молекулы, объединяющее коэффициент упругости k и приведенную массу M можно записать в виде:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (3)$$

где c – скорость света.

Согласно формуле (3), при для системы одной приведенной массы, возрастание k приводит к увеличению частоты колебания. Это согласуется со спектральным распределением характерных частот колебаний разных типов двухатомных связей, приведенных на Рис.1.3. Наличие диапазонов поглощения определенных типов связей также позволяет судить о структуре вещества по его ИК-спектру.

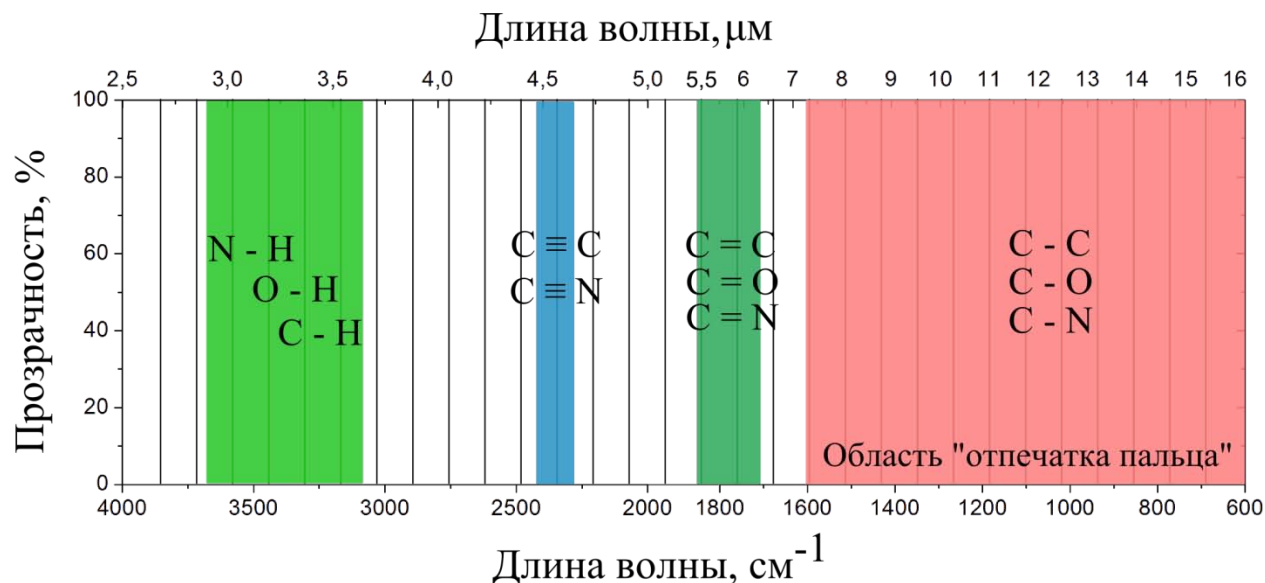


Рисунок 1.3. Расположение частот валентных колебаний разных типов связи

Как правило, соотношение колебательных частот веществ в различном агрегатном состоянии выглядит так $\nu_{\text{газ}} > \nu_{\text{жидк}} > \nu_{\text{тв}}$. То есть межмолекулярные взаимодействия в жидкой и твердой фазах снижают частоту колебаний.

1.2 ОСНОВЫ ТЕХНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Вращательные и колебательные спектры молекул регистрируют с помощью ИК-спектрометров, которые по принципу получения спектра разделяются на диспергирующие и недиспергирующие. К *диспергирующим* относятся сканирующие спектрометры, построенные на базе монохроматора. В качестве диспергирующего устройства применяют призмы (из монокристаллов KBr, NaCl и LiF для ИК-области

400–5000 см^{-1}) и дифракционные решетки. По схеме освещения могут быть одно- и двухлучевыми. В настоящее время вытесняются недиспергирующими приборами.

К *недиспергирующим* приборам относят ИК Фурье-спектрометры, в которых вместо монохроматора применяются интерферометры. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона. Рассмотрим принцип его действия на примере ИК Фурье-спектрометра ФСМ-1202 (подробно о нем в п.2), схема которого приведена на Рис.1.4. Структурно её можно разделить на оптический блок, основой которого является интерферометр, и электрический блок, предназначенный для обработки измеряемой информации и управления элементами оптического блока.

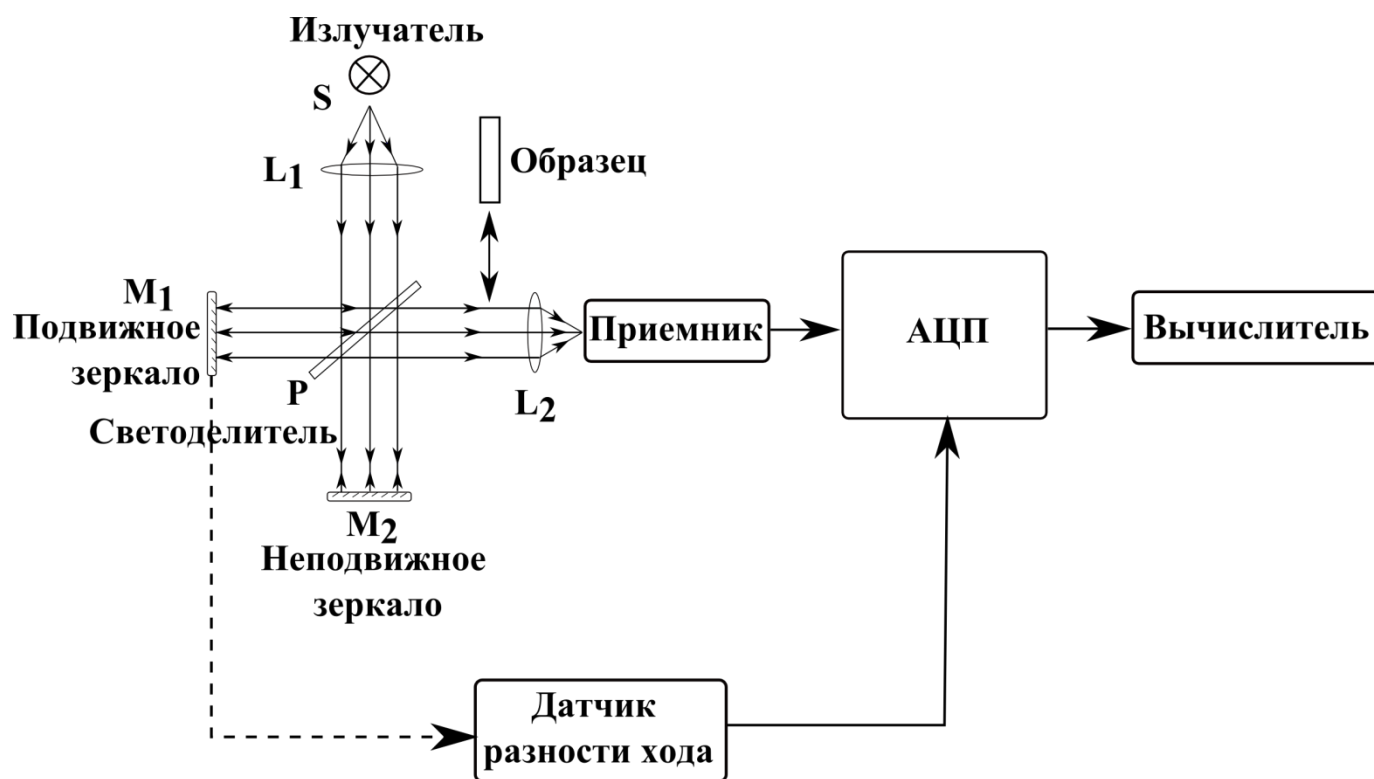


Рисунок 1.4. Принципиальная схема ИК Фурье-спектрометра (ФСМ-2012) с интерферометром Майкельсона

Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – *неподвижное* (M_2) и *подвижное* (M_1), которое может перемещаться с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном его фронтальной плоскости. Поток ИК-излучения от *источника* (S) преобразуется *линзой* (L_1) в параллельный пучок и затем разделяется на два луча с помощью *светоделителя* (P). Один луч попадает на *подвижное зеркало* (M_1), второй – на *неподвижное* (M_2). Оба пучка, отразившись от зеркал, возвращаются тем же оптическим путем на *светоделитель* (P). Эти лучи интерферируют благодаря приобретенной разности хода (следовательно, и разности фаз), величина которой меняется в зависимости от положения *подвижного зеркала* (M_1). В результате интерференции, интенсивность результирующего потока периодически меняется, или модулируется с частотой, которая зависит от частоты падающего излучения и смещения *подвижного зеркала* (M_1). Объединенный световой поток фокусируется *линзой* (L_2) на образце и поступает на *приемник* (D), преобразующий его в электрический сигнал, который оцифровывается на АЦП (аналого-цифровой преобразователь) и поступает на *Вычислитель* для обработки.

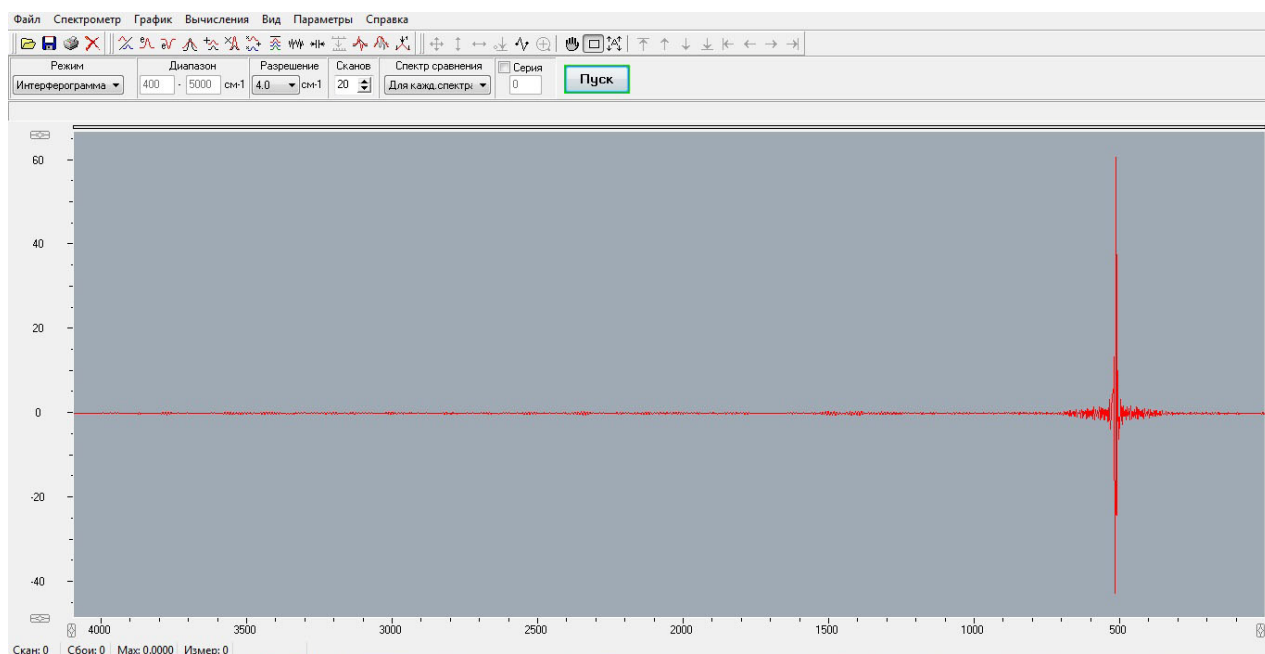


Рисунок 1.5. Интерферограмма полученная для бромида калия

В результирующей интерферограмме (Рис. 1.5) выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого света, где для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет перемещения *подвижного зеркала* (M_1).

Регистрируемая приемником интерферограмма представляет зависимость сигнала от оптической разности хода лучей и является функцией энергии источника (S), видоизмененной поглощением образца. Это так называемый Фурье-образ спектра, из которого спектр поглощения извлекается через преобразование Фурье. В современных спектрометрах снятие интерферограммы и её Фурье-преобразование производятся очень быстро ($\sim c$). Это преимущество Фурье-спектрометра называется выигрышем Фелжетта, и связано с тем, что любая точка интерферограммы содержит информацию о всей исследуемой спектральной области, и на приемник в каждый момент поступают сигналы, соответствующие всем частотам. Геометрический фактор или выигрыш Жакино является другим важным преимуществом. Отсутствие щелей и необходимости в фокусировке света позволяют всей энергии источника проходить через прибор, давая значительный выигрыш в светосиле. Разрешающая способность Фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода лучей (длине хода подвижного зеркала), что позволяет повышать разрешающую силу интерферометра без уменьшения светового потока лучистой энергии.

1.3. РЕГИСТРАЦИЯ И ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ

ИК-спектры индивидуальны как для каждого химического соединения, так и для некоторых атомных группировок, потому используются для идентификации и качественного анализа химических соединений на наличие определенных атомных группировок. Метод ИК-спектроскопии также используется для изучения природы химических связей, для исследования симметрии молекул и ионов, для выявления межмолекулярного взаимодействия. Данные колебательной спектроскопии

позволяют правильно связать физические свойства с особенностями структуры и состава исследуемого вещества.

Закон Бугера связывает поглощение образца с его толщиной, описывая, что каждый слой равной толщины поглощает постоянную часть энергии излучения, проходящего через него (точен для однородного образца):

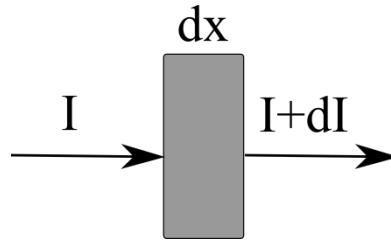


Рисунок 1.6

$$-\frac{dI}{dx} = \mu I \quad (4)$$

где I – интенсивность или энергия излучения;

x – единица толщины;

μ – константа пропорциональности, связанная с поглощательной способностью образца.

В интегральной форме это соотношение имеет вид:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu x \quad (5)$$

где I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего излучения.

Закон Бера связывает поглощение веществом монохроматического света и концентрацию частиц гомогенной среды. Согласно закону Бера поглощение света частицами вещества пропорционально их концентрации c :

$$-\frac{dI}{dc} = \mu_c I \quad (6)$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu_c c \quad (7)$$

Закон Бугера–Бера или **Бугера-Ламберта–Бера** является комбинацией выше приведенных соотношений:

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = \mu_{\text{хс}} c' = A \quad (8)$$

Для удобства концентрацию представляют в виде произведения двух коэффициентов: c – доли исследуемой составной части в образце и c' – концентрации образца в аналитическом растворе. Величина $\lg(I_0/I)$ обычно называется оптической плотностью A (или Abs), а константа μ – коэффициентом поглощения. Коэффициент пропускания T определяют как отношение I_0/I [отн. ед.] или как $100 I_0/I$ [%]. Уравнение (8) является основным в количественной спектрофотометрии.

Интерферограмма представляет собой зависимость регистрируемого сигнала $I(p)$ от оптической разности хода пучков в интерферометре p и содержит информацию о спектральном составе излучения.

Начнём обсуждение принципа формирования интерферограмм с рассмотрения монохроматической волны. Очевидно, что спектр монохроматического источника представляет собой функцию гаусса с максимумом интенсивности при определённой частоте ν_1 (Рисунок 1.7 А). Интенсивность монохроматической волны, прошедшей через интерферометр, будет зависеть от смещения зеркала по косинусоидальному закону (Рисунок 1.7 Б):

$$I(p) = S(\nu_1) \cos(2\pi\nu_1 p) \quad (9)$$

,где p – смещение зеркала.

Очевидно, что при изменении длины волны монохроматического источника, на спектре будет наблюдаться смещение максимума интенсивности (Рисунок 1.7 В,Д), а на интерферограмме изменится период косинуса (Рисунок 1.7 Г,Е). При одновременном рассмотрении трёх монохроматических источников (Рисунок 1.7 Ж) результирующая интерферограмма будет представлять собой сумму трёх косинусов

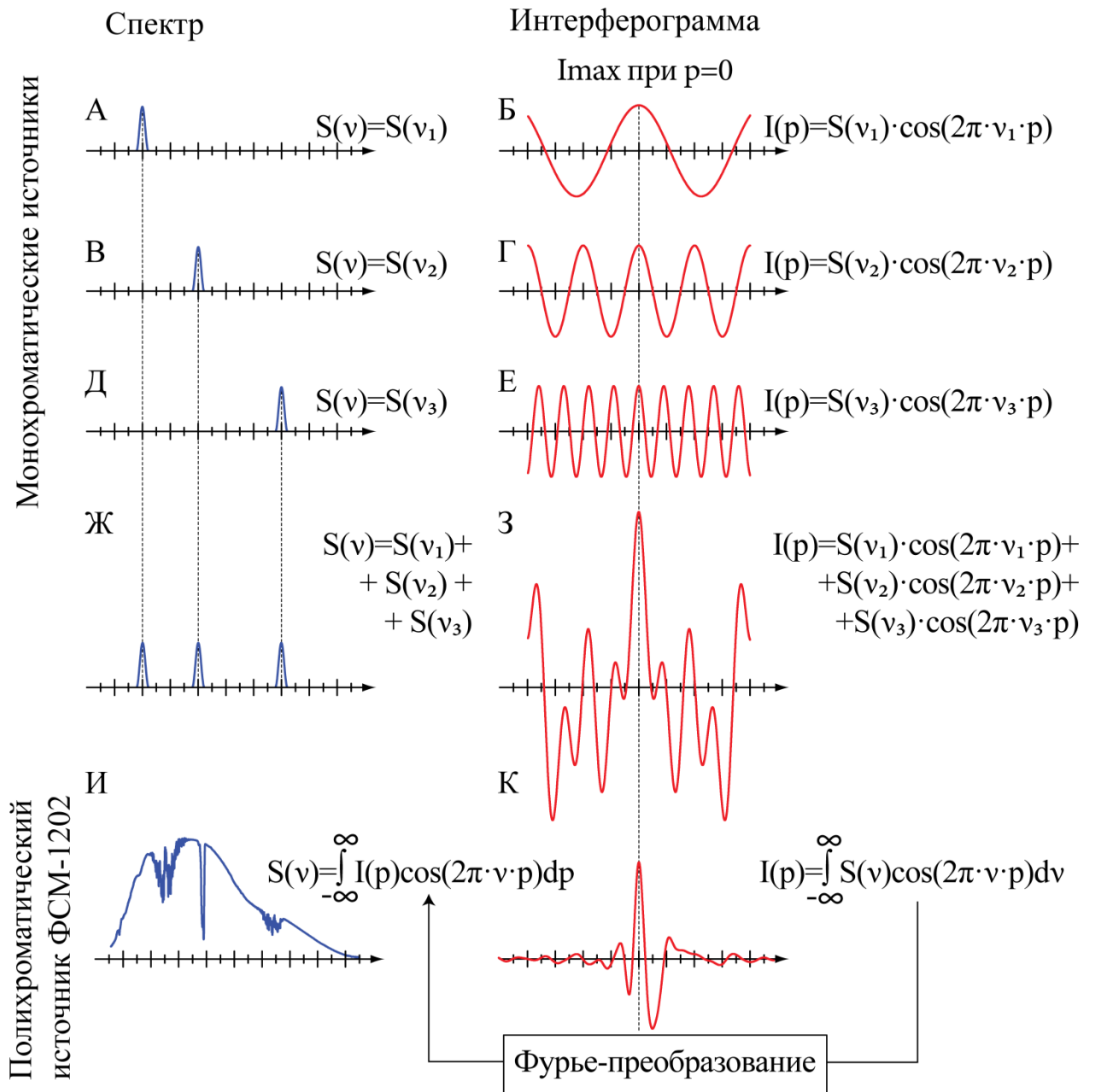


Рисунок 1.7 – Принцип формирования и обработки интерферограмм

(Рисунок 1.7 З). При переходе к рассмотрению полихроматических источников, имеем дело с суммой косинусоидальных волн (Рисунок 1.7 К):

$$I(p) = \int_{-\infty}^{\infty} S(v) \cos(2\pi v p) dv \quad (10)$$

Спектр интенсивности $S(v)$ получается с помощью обратного Фурье-преобразования интерферограммы по косинусам (Рисунок 1.7 И):

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(p) \cos(2\pi\nu p) dp \quad (11)$$

где ν – волновое число, которое часто используют вместо длины волны в ИК-спектроскопии. Волновое число равно обратной величине длины волны в вакууме ($\nu_{\text{см}^{-1}} = \frac{1}{\lambda_{\text{нм}}} * 10^7$) и выражается в обратных сантиметрах. Волновое число измеряют числом длин волн, укладывающихся в одном сантиметре (Рисунок 1.8).

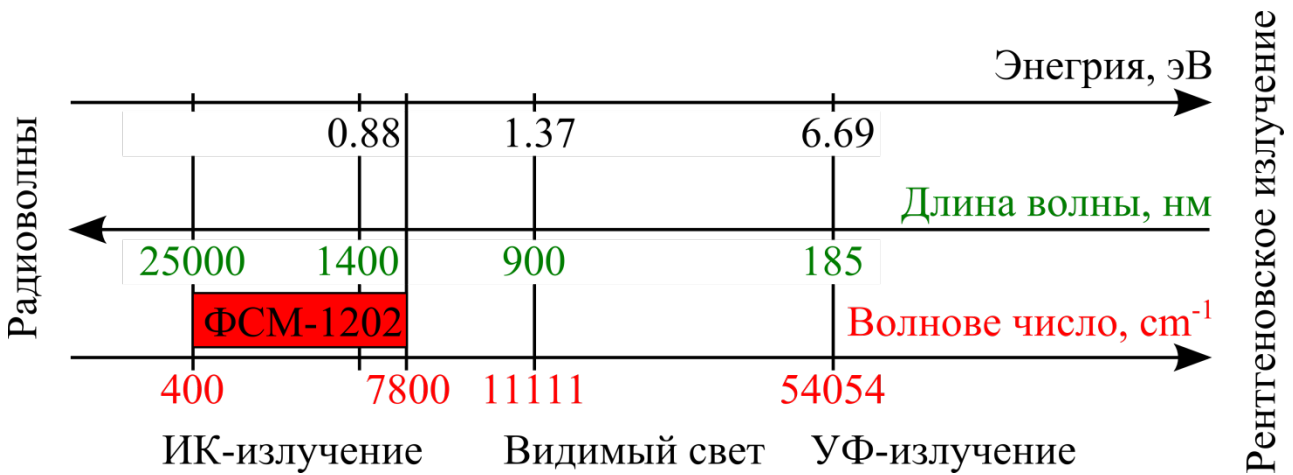


Рисунок 1.8. Рабочий диапазон ФСМ-1202 в электромагнитном спектре

Спектр пропускания рассчитывается как отношение спектра интенсивности излучения, прошедшего через образец $S(\nu)$, к спектру интенсивности излучения, падающего на образец $S_0(\nu)$

$$T(\nu) = \frac{S(\nu)}{S_0(\nu)} \quad (12)$$

и является характеристикой, зависящей только от свойств исследуемого образца, пропускание обычно выражают в %. Из величины пропускания можно определить оптическую плотность

$$A(\nu) = -\log T(\nu) \quad (13)$$

В химических приложениях оптическую плотность обычно рассчитывают как десятичный логарифм, в физических – как натуральный.

Если выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, то из величины пропускания может быть рассчитан показатель (коэффициент) поглощения μ из соотношения

$$T(\nu) = \exp(-\mu x) \quad (14)$$

Для образца в виде плоскопараллельной пластины, материал которой отличается от окружающей среды по коэффициенту преломления, показатель поглощения рассчитывают из соотношения, учитывающего многократные отражения от поверхности образца

$$T = \frac{(1 - R^2) \exp(-\mu d)}{1 - R^2 \exp(-2\mu d)} \quad (15)$$

где R – коэффициент отражения от поверхности образца.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. УСТРОЙСТВО ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА (ФСМ-1202)

Лабораторный ИК Фурье-спектрометр ФСМ-1202 (Рис.2.1) предназначен для регистрации оптических спектров в ИК-области, а также количественного анализа и контроля качества продукции в разных отраслях промышленности, осуществления экологического контроля и криминалистической экспертизы. Программный пакет обеспечивает управление инструментом, автоматическое измерение и сохранение спектров, математическую обработку результатов и их сравнение с базой данных. Основные технические характеристики ФСМ-1202 приведены в Таблице 2.1.

Рис.2.1. Внешний вид и основные блоки ИК Фурье-спектрометра ФСМ-1202



Таблица 2.1. Краткие технические данные ФСМ-1202

Характеристика	Значение
1. Рабочая область спектра, см^{-1}	400–5000
2. Спектральное разрешение, не более, см^{-1}	0,5
3. Абсолютная погрешность шкалы волновых чисел, не более, см^{-1}	$\pm 0,1$
4. Отклонение 100% линии пропускания от номинального значения (1950–2050 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1} , 20 сканов), не более, см^{-1}	$\pm 0,5$
5. Среднеквадратичное отклонение 100% линии пропускания от номинального значения (параметры как в п.4), не более, см^{-1}	0,025

В состав Фурье-спектрометра входят оптический блок и система обработки данных (Рис. 2.2). Оптический блок включает: модуль интерферометра, камеру объектива, кюветное отделение, камеру детектора. В состав системы обработки данных входят: персональный компьютер, принтер.

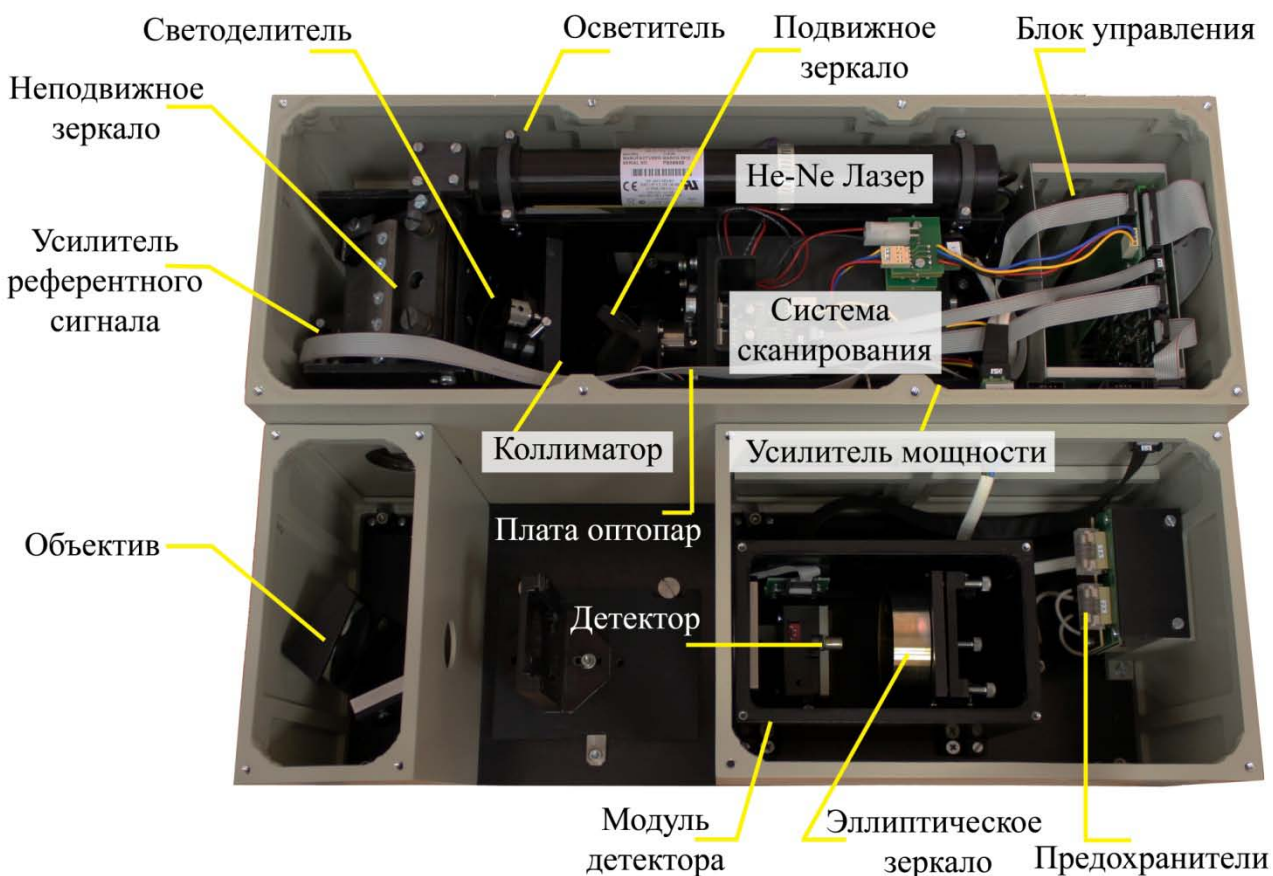


Рис.2.2. Схема внутреннего устройства ФСМ-1202

Модуль интерферометра включает осветитель с ИК-излучателем, двухлучевой интерферометр Майкельсона, блок управления спектрометром и блок питания. Для предотвращения попадания пыли и уменьшения содержания влаги модуль выполнен герметичным, в его стенках имеются специальные окна для передачи ИК-излучения.

В качестве зеркал в плечах двухлучевого интерферометра использованы ретрорефлекторы в виде уголковых отражателей. Для неподвижного зеркала предусмотрена возможность юстировки. Сменный светоделитель в оправе закреплен под углом 30° к оси светового пучка. Параллельное перемещение подвижного зеркала интерферометра обеспечивается использованием прецизионного подшипника скольжения и осуществляется с помощью линейного электродвигателя. Границы перемещения подвижного зеркала контролируются оптопарами.

Для точного отсчета оптической разности хода имеется вспомогательный референтный канал, использующий в качестве источника гелий-неоновый лазер, излучение которого регистрируется после прохождения через тот же интерферометр. Поскольку длина волны излучения лазера составляет $\lambda_0 = 0,6328$ мкм, референтный сигнал представляет собой серию импульсов, соответствующих изменению оптической разности хода на $\lambda_0/2 = 0,3164$ мкм. Импульсы референтного канала используются для запуска АЦП (Рис.1.3).

Осветитель с ИК-излучателем расположен вблизи задней стенки камеры. Его излучение коллимируется внеосевым параболическим зеркалом и в виде параллельного пучка попадает на вход интерферометра. Параллельный пучок с выхода интерферометра с помощью параболического зеркала через окно направляется в камеру объектива, и далее в кюветное отделение.

Для регистрации сигнала используется неселективный пироэлектрический ИК детектор. Он заключен в герметическом модуле вместе с эллиптическим зеркалом для фокусировки ИК излучения на детекторе и предусилителем системы

регистрации. Сигнал детектора усиливается усилителем с программируемым коэффициентом усиления и подается на вход АЦП. Управление процессом получения интерферограммы и обработки полученных данных осуществляется компьютером через USB-порт.

Блок управления предназначен для усиления и фильтрации электрического сигнала, поступающего с предусилителя детектора, установки режимов работы усилителя, а также управлением сканированием подвижного зеркала интерферометра и другими исполнительными устройствами спектрометра.

Для управления ИК Фурье-спектрометром как универсальным устройством используется программа ***FSpec***, которая обеспечивает: получение интерферограмм; преобразование интерферограмм в спектр с использованием фазовой коррекции методом Мерца и аподизацию вида $A(x)=\cos^2(\pi x/2x_{max})$; организацию спектральной базы данных на внешних носителях информации и работу с ней; первичную обработку и преобразование спектров; представление данных в графическом виде на экране монитора или принтере; тестирование и настройку Фурье-спектрометра.

2.2. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ

Измерение спектров осуществляется с помощью программы ***FSpec***. После запуска программы ***FSpec*** выводится её окно (Рис.2.3), в верхней части которого находится *главное меню* 1. Панель 2 – *измерения* используется для установки параметров и выполнения измерения спектра, панель 3 – *команды*, содержащая быстрые кнопки для дублирования основных команд меню. Для визуального контроля за тем, какие данные загружены в память компьютера, удобно вызывать вспомогательное окно 4 – *данные* (*ctrl+l*), содержащее название каждого спектра и указывающее цвет соответствующей линии на графике. Панель 5 – *вычисления* позволяет производить математические операции со спектрами. В нижней части

главного окна находится 6 строка состояния программы, показывающая основные параметры работы прибора.

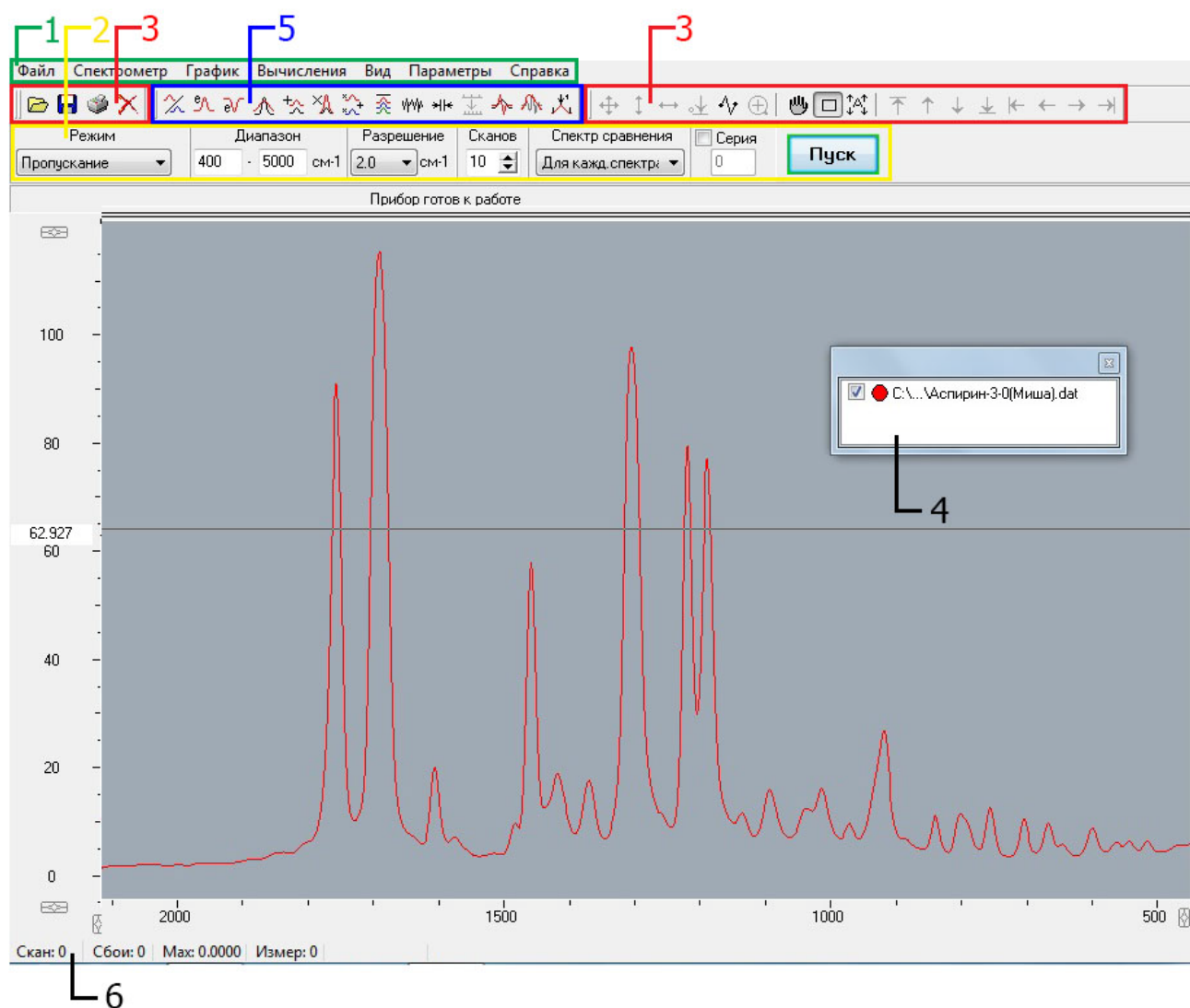


Рис. 2.3. Общий вид окна программы *FSpec*

При включении сканирования спектрометра доступ к командам программы и другим приложениям приостанавливается до окончания сканирования. При отключении питания или при поломке прибора включение сканирования приведет к «зависанию» компьютера на время 1–3 мин, после чего программа выдаст сообщение о неполадках.

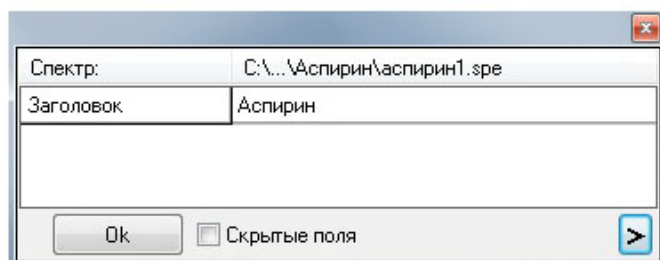
Прежде, чем начать измерение, необходимо выбрать режим и значение основных параметров. Имеется три режима измерений: *пропускание*, *интенсивность* и *интерферограмма*. Режим и значения основных параметров (спектральное разрешение, спектральный диапазон, число сканов) устанавливаются в панели **Измерения** (Рис. 2.4). После загрузки программы устанавливаются значения параметров, сохраненные в предыдущем сеансе.

Режим Пропускание ▼	Диапазон 400 - 5000 см-1	Разрешение 2.0 см-1 ▼	Сканов 10 ▲▼	Спектр сравнения Для кажд. спектра ▼	<input type="checkbox"/> Серия 0	Пуск
------------------------	-----------------------------	--------------------------	-----------------	---	-------------------------------------	------

Рис. 2.4. Панель Измерения программы *FSpec*

При измерении спектра пропускания рассчитывается отношение спектров интенсивности излучения, прошедшего через образец, к спектру интенсивности падающего на образец, так называемый спектр сравнения. Таким образом можно получить собственно спектры пропускания, когда спектр сравнения снимают при отсутствии образца в канале, или спектр относительного пропускания, когда спектр сравнения снимают, установив в канале образец сравнения, например, пустую кювету или кювету с растворителем.

Процесс получения спектра пропускания состоит из 2-х этапов. Измерение начинается нажатием кнопки **Пуск**. Если в панели **Параметры эксперимента** установлен флажок *Запрашивать образец*, то перед началом сканирования будет выведен запрос «Установите образец сравнения». После этого необходимо освободить канал от образцов или установить образец сравнения и нажать кнопку **ОК**. Далее программа выводит запрос «Установите измеряемый образец». Необходимо установить измеряемый образец и нажать кнопку **ОК**. После завершения сканирования для заполнения выводится окно *паспорта* в краткой или длинной форме (Рис. 2.5).



Спектр:	C:\...\Аспирин\аспирин1.spe
Заголовок	Аспирин
<input type="button" value="Ok"/> <input type="checkbox"/> Скрытые поля	



Спектр:	C:\...\Аспирин\аспирин1.spe
Заголовок	Аспирин
Тип данных	Пропускание
Разрешение	3.845
Лаборатория	КФНС
Оператор	Иванов Иван
Собственность	ЮФУ
Дата	03.10.2014
Время	17:21:53
Марка прибора	ФСМ 1202
Описание образца	Аспирин в КВг 1/300
Процедура измерения	Пропускание
Толщина образца	1 мм
Давление в образце	
Температура	Комнатная
Образец сравнения	Воздух
Обработка данных	Перевод в поглощение
Число сканов	10
<input type="button" value="Ok"/> <input type="checkbox"/> Скрытые поля	

Рис. 2.5. Краткая и длинная форма паспорта измерения

Спектр сравнения запоминается в файле **\$stand.spe**, размещаемом в том же каталоге, что и управляющая программа **FSpec**. Он снимается при каждом измерении, если установлен флажок *Снимать перед каждым образцом*. Если установлен флажок *Использовать старый*, то программа проверяет наличие спектра сравнения в файле **\$stand.spe** и время его получения. Если давность имеющегося спектра сравнения не превышает 2 мин., то программа автоматически использует его для расчета пропускания, пропуская соответствующий этап измерения. Если давность спектра сравнения превышает 2 мин., программа выдает оператору сообщение, содержащее информацию о времени получения имеющегося спектра сравнения, и позволяет оператору принять решение о том, использовать его или провести измерение нового. Если спектр сравнения снят более 5 мин. назад, то его использование может повлечь заметные погрешности в измерении коэффициента

пропускания. Спектр сравнения можно вывести на экран, установив флажок *Показать на графике*.

Получение спектров интенсивности и интерферограмм, в отличие от спектров пропускания, выполняется за один этап.

Исследуемые образцы размещаются в кюветном отделении (Рис. 2.6) на подставке. Фокус пучка ИК-излучения расположен примерно в 55 мм от стенки камеры объектива на высоте 100 мм от дна кюветного отделения. На дне кюветного отделения имеются специальные опоры и винт для фиксированной установки подставки для кювет или других приставок и приспособлений, предназначенных для измерения спектров.

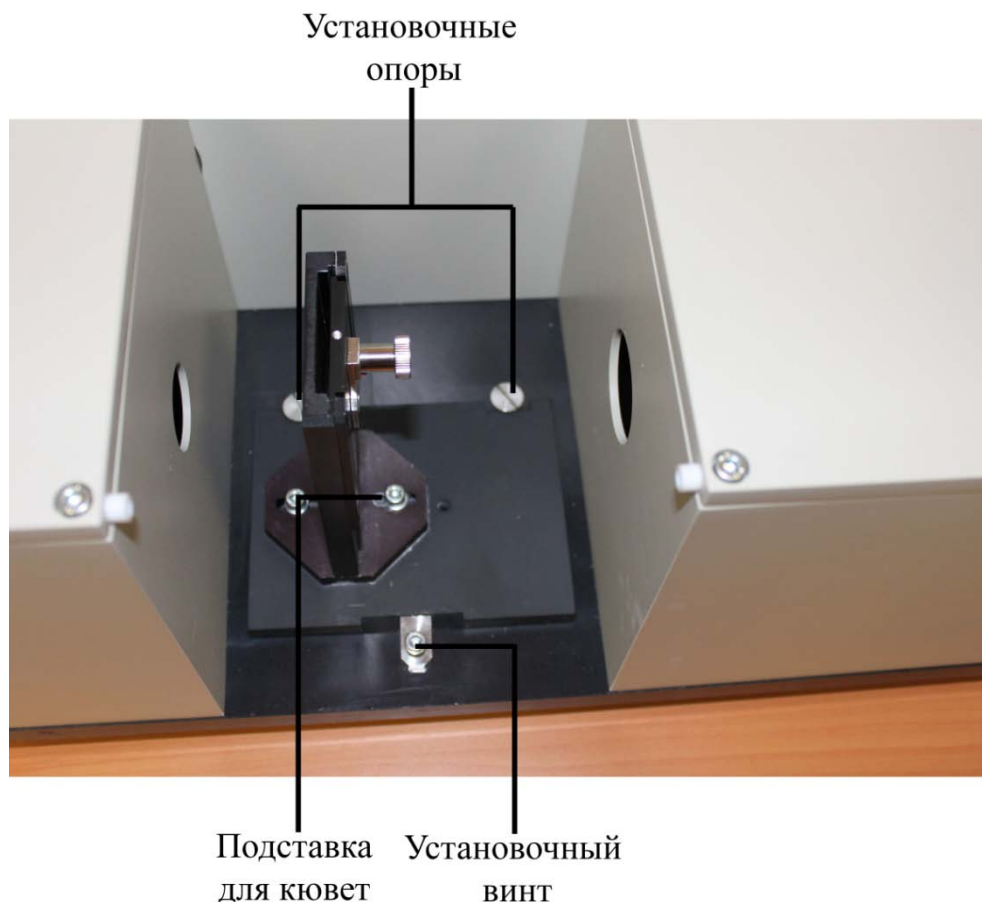


Рис. 2.6. Кюветное отделение ФСМ-1202 с подставкой для измерений в пропускании

Используя соответствующие держатели можно измерять спектры пропускания твердых образцов, имеющих форму плоскопараллельных пластин. Для исследования жидких образцов используются разборные и неразборные кюветы с толщиной в пределах от нескольких микрон до нескольких сантиметров. Для исследования газовых сред используются газовые кюветы с оптическим путем от долей сантиметра до нескольких десятков метров. Для практической реализации оптического пути более 10 см обычно применяются так называемые многоходовые кюветы, в которых световой пучок, многократно отражаясь системой зеркал, остается в пределах сравнительно небольшого объема кюветы.

Специальные оптические приставки позволяют получать на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-2012 другие виды спектров: спектр отражения (зеркального), спектр диффузного отражения, спектр многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО, см. п. 2.3).

2.3. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ (МНПВО)

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) представляет собой разновидность спектроскопии отражения (Рис.2.7).

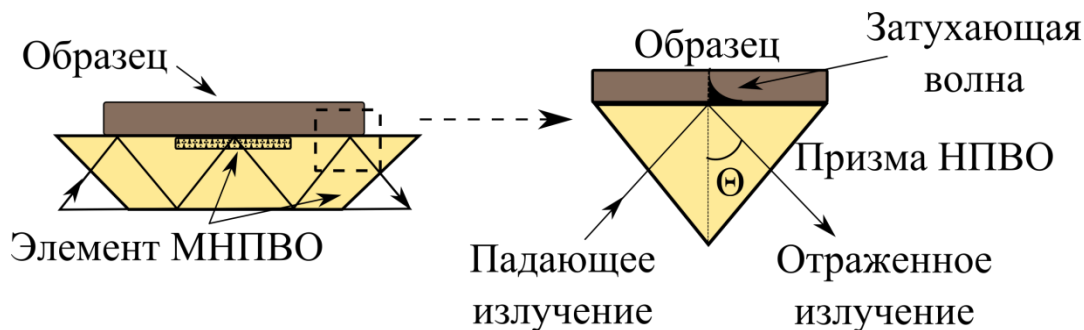


Рис. 2.7. Схема метода НПВО и отражения света в призме МНПВО

Он осуществляется в том случае, когда свет падает на образец из оптически более плотной среды под углом больше критического (при котором угол

преломления составляет 90°). При этом часть падающего излучения проникает в образец и там поглощается в характеристических для образца участках длин волн.

Коэффициент преломления НПВО призмы определяет величину критического угла полного внутреннего отражения

$$\Theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1}$$

где n_1 – коэффициент преломления НПВО призмы, а n_2 – коэффициент преломления образца.

Коэффициент преломления также влияет на глубину проникновения затухающей волны в образце. Глубина проникновения падающего излучения является количественной характеристикой протяженности затухающей волны вглубь исследуемого образца. Глубина проникновения d_p соответствует такому расстоянию от поверхности призмы, на котором интенсивность затухающей волны уменьшается в $1/e$ раз относительно исходной величины. Она может быть рассчитана по формуле

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \Theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

где λ – длина волны ИК-излучения;

n_{21} – отношение коэффициентов преломления образца и НПВО призмы;

Θ – угол падения.

Получаемый спектр НПВО очень похож на обычный спектр поглощения в ИК-диапазоне. По мере увеличения длины волны наблюдаемые полосы поглощения в спектре НПВО становятся более интенсивными, чем соответствующие полосы поглощения в обычном спектре. В этом состоит наиболее заметное различие между спектрами НПВО и спектрами ИК-поглощения, обусловленное зависимостью НПВО от длины волны. Другое различие, заключается в небольшом сдвиге максимумов полос поглощения. Поскольку интенсивность затухающей волны быстро спадает по

мере удаления от отражающей поверхности, расстояние между образцом и гранью призмы должно быть минимальным.

Материал призмы НПВО определяет величину коэффициента преломления, рабочую область спектра и химическую стойкость призмы. Материал призмы должен иметь более высокий коэффициент преломления, чем образец, чтобы наблюдалось полное внутреннее отражение. Если показатель преломления кристалла приближается к показателю преломления образца, то спектр НПВО становится очень интенсивным. Обычно используют материалы с коэффициентом преломления $>2,2$.

Приставка МНПВО36 горизонтального типа предназначена для установки в кюветном отделении ФСМ-2012 и состоит из двух частей (Рис. 2.8.): основание приставки и призма МНПВО в держателе. Оптическая схема приставки включает два плоских зеркала, одно из которых направляет поток ИК-излучения на входную грань призмы МНПВО, другое – принимает излучение с выходной грани призмы и направляет его на выходное сферическое зеркало камеры кювет.



Рис. 2.8. Общий вид приставки МНВПО36 и призма в держателе

Призма МНПВО закреплена в держателе (Рис. 2.8). Края держателя и верхняя грань призмы формируют ванночку, предназначенную для размещения жидких и

сыпучих образцов. Держатель с призмой размещаются в фиксирующем углублении на верхней поверхности основания приставки. Призма МНПВО36 для ФСМ-2012 из ZnSe имеет $n=2,4$. Для ZnSe допустимый диапазон pH лежит в пределах 5–9. Длина призмы – 36 мм, толщина – 4 мм. Рабочая область спектра – $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Входная и выходная грани призмы расположены под углом 45° к рабочим граням.

При работе следует избегать касания руками граней призмы. При наличии загрязнения этих граней их необходимо промыть растворителем (CHCl_3 , CCl_4), чтобы избежать дополнительного поглощения и возможного загрязнения образца.

Измерения проводят в режиме пропускания, причем в качестве спектра сравнения используют спектр «чистой» призмы, т.е. при отсутствии образца. После получения спектра сравнения на верхнюю рабочую поверхность призмы помещают исследуемый образец и завершают получение спектра пропускания.

2.4. ОСНОВЫ ТЕХНИКИ ПРОБОПОДГОТОВКИ

При получении ИК-спектров поглощения вещества могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях. Методика приготовления образцов и конструкция кювет зависит от агрегатного состояния вещества. Этот лабораторный практикум не предусматривает измерение спектров газообразных веществ, потому ниже будет рассмотрена техника приготовления жидких и твердых образцов.

Для съемки спектров жидкостей используются два типа кювет: постоянной толщины и разборные (Рис.2.9). Кювета постоянной толщины представляет собой стакан в форме прямоугольного параллелепипеда, который вставляется в держатель, выполненный из тефлона. Держатель прикреплён к пластине, которая входит в разъемы на подставке для измерений в пропускании (см. Рис. 2.6). Разъемная кювета состоит из двух сменных окошек из ИК-прозрачного материала (KBr или CaF_2), металлических вкладышей разной толщины (располагаемых между стеклами) и резиновых прокладок для уплотнения. Все элементы размещаются между двумя

фиксирующими металлическими пластинами. Готовая сборка фиксируется винтами и вставляется в ту же подставку для измерений в пропускании.

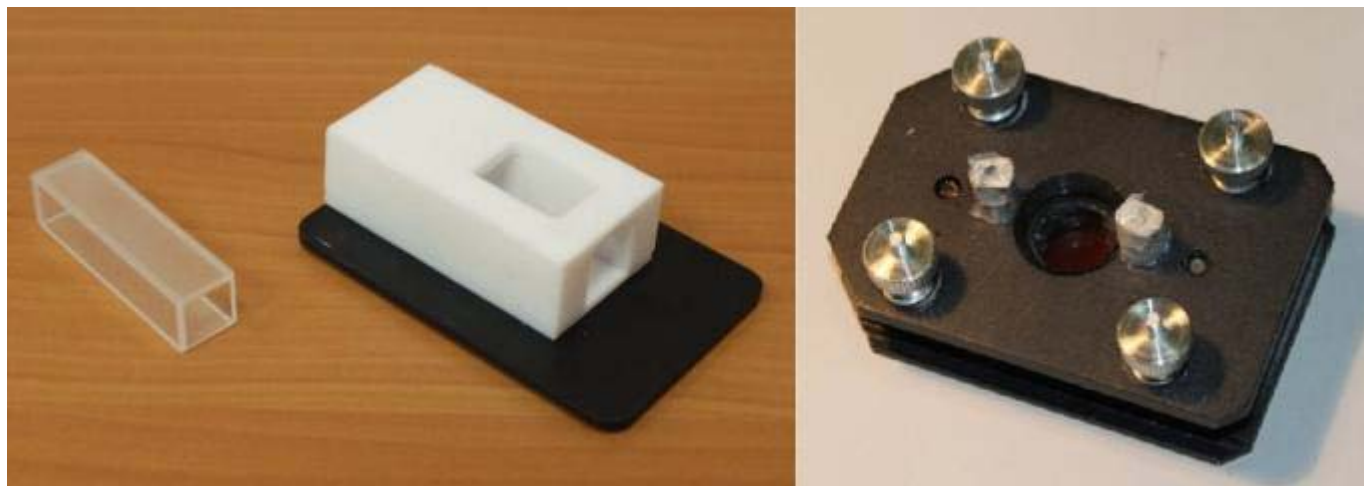


Рис. 2.9. Общий вид неразборной и разборной кювет для измерения жидкостей

При съемке ИК-спектров растворов растворители обычно подбираются исходя из того, чтобы их пропускание в исследуемой области спектра составляло не менее 25%. Весьма широкие области пропускания характерны для таких растворителей, как CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 , CH_3CN , C_6H_6 и некоторых других. Вода в ряде областей ИК-спектра не прозрачна. Так как растворители имеют собственный спектр поглощения, то может стать проблемой подбор растворителя, в котором растворилось бы достаточное количество образца, и спектр которого не налагался бы на подлежащие измерению полосы поглощения образца. Поскольку окошки для кювет из KBr растворимы в воде, при съемке спектров водных растворов следует применять специальные негигроскопичные материалы: CaF_2 , ZnSe и др.

Твердые вещества можно снимать в виде тонких срезов монокристаллов (толщиной несколько сотен мкм) или пленок, но гораздо чаще приходится иметь дело с поликристаллическими порошками. Для уменьшения светорассеяния частицами таких порошков готовят их суспензии в какой-нибудь достаточно вязкой и

прозрачной для ИК-излучения жидкости. Для этой цели обычно используют вазелиновое масло. Для приготовления суспензии в вазелиновом масле несколько десятков миллиграммов вещества тщательно растирают в агатовой или яшмовой ступке с тремя-двумя каплями масла. Суспензию наносят тонким слоем на пластинку из KBr и покрывают второй пластинкой.

Для съемки ИК-спектров поликристаллические порошки можно прессовать также вместе с избытком KBr в таблетки толщиной несколько миллиметров. Для получения таких таблеток используются специальные пресс-формы типа ПФ13, которая представлена на Рис. 2.10. Она предназначена для использования ручного пресса с усилием до 10 т как на воздухе, так и в условиях вакуумной откачки. Следует учитывать, что лабильные комплексы могут разлагаться за счет тепла, выделяющегося при прессовании; также возможен ионный обмен некоторых соединений с KBr, а сильные окислители окисляют бромид-ион до брома.

Для приготовления таблетки порошковый образец засыпается в пресс-форму, и собранная пресс-форма вкладывается в рабочий объем гидравлического ручного пресса (Рис. 2.11). Прилагаемое рабочее усилие обычно в пределах 3-8 Тс. Получается таблетка диаметром 13 мм и толщиной ~1 мм. Она фиксируется в держателе для ИК-измерений и размещается на универсальной подставке (Рис. 2.6). Подробные инструкции к приготовлению жидких и твердых образцов даны в соответствующих лабораторных работах.



Рис. 2.10. Пресс-форма ПФ13: 1 – корпус со штуцером, 2 – основание, 3 – цилиндр, 4 – наковальни, 5 – шток с уплотнительным кольцом, 6 – вспомогательное кольцо



Рис. 2.11. Ручной гидравлический пресс для таблеток и держатель с зажимом

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

НЕИЗБЕЖНО ИЗМЕРЯЕМЫЕ ВЕЩЕСТВА

Цель работы: измерить и проанализировать опорные ИК спектры

Используемые вещества:

1. Бромистый калий (KBr) в бюксе;
2. Вода дистиллированная (H₂O) в лабораторном стакане.

Лабораторное оборудование:

1. Ступка с пестиком;
2. Бюксы для взвешивания;
3. Шпатель или ложечки для насыпания порошка;
4. Лабораторные аналитические весы;
5. Пресс-форма ПФ13;
6. Ручной гидравлический пресс;
7. Шприц для введения жидкости в кювету

Меры безопасности: Манипуляции с KBr следует производить в стандартном лабораторном комплекте: халат, очки и перчатки. Следует избегать попадания частиц KBr в глаза, нос и рот. При случайном попадании следует обильно промыть (прополоскать) водой и проинформировать преподавателя.

ХОД РАБОТЫ

Часть I. Знакомство с ИК-измерениями в атмосфере воздуха

Исходя из схемы прибора (см. рис.1.3) видно, что сигнал, поступающий на детектор, несет в себе информацию о поглощении не только в образце, но и в атмосфере воздуха в измерительной камере. Содержащиеся в атмосфере пары воды и углекислый газ неизбежно регистрируются прибором. Спектральный профиль

молекул паров имеет вид широких полос по обе стороны от положения частоты колебания на спектре, сформированных множеством узких вертикальных пиков; он отражает вращательно-колебательную природу движений молекул газа. Эти полосы колебаний значительно компенсируются благодаря вычитанию спектра фона или образца сравнения из спектра исследуемого образца.

На рис.1.2 были приведены колебательные движения трехатомных молекул; примером нелинейной может служить молекула воды (H_2O), а линейной – молекула диоксида углерода (CO_2). Рассмотрим их последовательно. Для молекулы воды характерны три колебательные моды: симметричная (V_0) и антисимметричная ($V_{0\delta}$) валентные и деформационная (δ). Во всех случаях дипольный момент отличен от нуля, и колебания являются ИК-активными. На спектре поглощения валентные колебания дают широкую полосу на 3500 см^{-1} , а деформационное формирует полосу на 1600 см^{-1} . Кроме того, момент инерции вращения молекулы воды очень мал, что поясняет богатый комбинированный колебательно-вращательный спектр паров. В жидкой фазе свободное вращение молекул ограничиваются водородными связями, проявляясь как либрационные колебания на частотах ниже 1000 см^{-1} , и в комбинации с деформационными колебаниями – на 2130 см^{-1} . Наличие у воды широких полос поглощения свидетельствует об известных экспериментальных трудностях при измерении водных растворов веществ, где полезная информация оказывается скрытой за значительным поглощением растворителя.

Молекула двуокиси углерода линейна, и имеет 4 колебательные моды: симметричная (V_0) и антисимметричная ($V_{0\delta}$) валентные, и дважды вырожденные деформационные колебания (δ). Поскольку при симметричном валентном колебании дипольный момент не меняется, то это колебание неактивно в ИК области. Поскольку дважды вырожденные колебания характеризуются одной частотой, то на спектре будет всего два пика: на 2350 см^{-1} от антисимметричного валентного и на 667 см^{-1} от деформационного.

Часть II. Экспериментальная: пробоподготовка и измерения

1. Приготовьте образец KBr для измерения на ИК-спектрометре. Для этого:

- 1.1. В ступке с пестиком разотрите 0,5 г KBr до мелкозернистого порошка.
- 1.2. На аналитических весах взвесьте бюкс с навеской 300 мг KBr.
- 1.3. Используя пресс-форму ПФ13 и ручной гидравлический пресс, и руководствуясь положениями п.2.4, спрессуйте навеску KBr в таблетку. Таблетка должна быть однородно прозрачной и не иметь трещин.

2. Проведите измерение ИК-спектра таблетки KBr на ФСМ-1202. Для этого:

2.1. Запустите программу **Fspec** и включите ФСМ-1202. Следуя указаниям программы прогрейте и протестируйте прибор перед началом измерений. Откройте люнетное отделение ФСМ-1202 и установите подставку для измерений в пропускании (см. рис.2.6).

2.2. Выберите параметры измерения: Режим «Пропускание», Диапазон «400-4000 см⁻¹», Разрешение «4 см⁻¹», Сканы «16», Спектр сравнения «Для кажд. спектра».

2.3. Запустите измерения кнопкой **Пуск** на панели *2 измерения* (см. рис. 2.3). Программа выводит окно сообщения, где просит вложить образец сравнения. В данном случае это воздух, потому следует пустой держатель вертикально вложить в подставку для измерений в пропускании. После подтверждения нажатием **ОК**, программа измеряет образец сравнения и выводит сообщение с просьбой установить измеряемый образец. Следует вынуть держатель из подставки, затем используя пинцет установить измеряемый образец (таблетку из KBr) в круглую нишу и сверху зафиксировать зажимом (см. рис.2.11). Держатель с образцом вложить в подставку и нажать **ОК**. Программа проведет измерение и выведет результат в виде спектра и паспорта измерения (для заполнения реквизитов образца).

2.4. Оцените качество полученного спектра по степени зашумленности и форме пиков поглощения. Если качество низкое, следует провести повторные измерения, повышая количество сканов и/или уменьшая шаг разрешения.

2.5. Приготовьте и измерьте таблетку KBr в половину веса.

2.6. Преобразуйте полученные спектры в поглощение, используя программу FSpec. Сохраните измеренные спектры (в поглощении или пропускании) с расширением *.dat для последующей обработке в программе Origin (или в другой подобной).

3. Проведите измерение ИК-спектра воды на ФСМ-1202. Для этого:

3.1. Соберите разборную кювету для жидкости согласно рис. 3.3, используя стёкла CaF_2 и самый толстый металлический спейсер.

3.2. Соберите стеклянный шприц, наберите в него 1-2 мл дистиллированной воды из заранее приготовленного лабораторного стакана.

3.3. Проведите измерение спектра пустой кюветы согласно п.2.3.

3.4. Наполните водой собранную кювету, введя иглу шприца во входное отверстие кюветы и визуально контролируя поступление воды в неё.

3.5. Проведите измерение спектра воды согласно п.2.3.

3.6. Разберите кювету и удалите воду, протерев насухо окна мягкой салфеткой. Соберите кювету вновь, используя самый тонкий спейсер.

3.7. Проведите измерение спектра пустой кюветы согласно п.2.3.

Используя шприц заполните ячейку водой согласно п.3.4.

3.8. Преобразуйте полученные спектры в поглощение, используя программу FSpec. Сохраните измеренные спектры (в поглощении или пропускании) с расширением *.dat для последующей обработки в программе Origin (или в другой подобной).

Часть III. Анализ полученных результатов

1. Построить измеренные спектры в программе Origin (или в другой подобной) и подписать частоты выявленных полос поглощения. Определить, какие из них могут относиться к колебаниям молекул воды и диоксида углерода.

2. Сравнить попарно спектры образцов, измеренные при разной толщине образца. Руководствуясь законом Бугера-Ламберта–Бера пояснить наблюдаемые различия в

интенсивности полос поглощения. Для полосы поглощения деформационных колебаний молекулы H_2O определить интенсивность и ширину на половине высоты.

3. Для наблюдаемого на спектре валентного колебания молекулы CO_2 рассчитать длину волны излучения (мкм), частоту этого излучения (Гц), изменение энергии, связанное с этим поглощением (Дж).

4. Симметричная молекула CO_2 имеет меньше ИК-активных колебаний, чем H_2O . Поясните, почему симметричные колебания заметны слабее, чем ассиметричные.

5. Охарактеризуйте межатомные связи в молекулах H_2O и CO_2 . В чем особенность водородной связи и как она проявляется при взаимодействии молекул воды?

Часть IV. Протокол лабораторной работы (см. Приложение)

1. Нарисуйте оптическую схему ФСМ-2012 с интерферометром Майкельсона, подпишите её основные компоненты.

2. Нарисуйте валентные и деформационные колебания молекул H_2O и CO_2 ; укажите их частоты и ИК-активность.

3. Представьте полученные ИК-спектры с результатами анализа согласно Части III.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Сравните профиль измеренного спектра КВг с литературными данными. С чем по вашему мнению связаны наблюдаемые различия?

2. Сравните интенсивность полос поглощения CO_2 на измеренных спектрах. С чем по вашему мнению связаны наблюдаемые различия?

3. Увеличьте на спектре участки валентных колебаний H_2O и CO_2 с тем, чтобы видеть расстояние между пиками, вызванными вращательным движением молекул. Можно ли определить энергию вращения молекулы в механистическом приближении?

4. Учитывая рассчитанную длину волны поглощения молекулы CO_2 , поясните, как это связывают с ролью углекислого газа в парниковом эффекте?

5. Как изменится положение полос колебательного спектра воды, если вместо H_2O будет присутствовать D_2O (оксид дейтерия или «тяжёлая вода»)?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: измерить и проанализировать ИК спектры карбоновых кислот

Вещества (в форме порошка или жидкости):

1. Бромистый калий (KBr) в бюксе;
2. Лимонная кислота ($C_6H_8O_7$) в бюксе.
3. Уксусная кислота в стеклянном стакане

Лабораторное оборудование:

1. Ступка с пестиком;
2. Бюксы для взвешивания;
3. Шпатель или ложечки для насыпания порошка;
4. Лабораторные аналитические весы;
5. Пресс-форма ПФ13;
6. Ручной гидравлический пресс.
7. Мерные пипетки или микропипетки

Меры безопасности:

Манипуляции с веществами следует производить в стандартном лабораторном комплекте: халат, очки и перчатки. Используемые вещества не являются опасными, однако следует избегать их попадания в глаза и рот. При случайном попадании следует обильно промыть (прополоскать) водой и проинформировать преподавателя.

ХОД РАБОТЫ

Часть I. Знакомство с ИК-спектроскопией карбоновых кислот

Экспериментальные исследования ИК-спектров большого числа соединений с одинаковыми группами атомов (функциональными группами), показали, что эти группы поглощают ИК-излучение в достаточно строгом диапазоне частот, не

зависимо от своего расположения в структуре молекулы. Эти частоты называются характеристическими, и они сведены в справочные таблицы (см. ниже по тексту). Задача экспериментатора состоит в проведении анализа характеристических полос в полученном ИК-спектре и определении наличия в соединениях тех или иных групп атомов. Путем сравнения с литературными данными (или со спектром эталона), можно судить о структуре неизвестного вещества или подтвердить качество уже известного вещества. Удобным объектом для исследования выступают карбоновые кислоты, представители которых имеют сходные и разные функциональные группы.

Молекулы карбоновых кислот содержат одну или несколько функциональных карбоксильных групп --COOH . На ИК-спектрах карбоновых кислот проявляются две характеристические полосы поглощения валентных колебаний гидроксильной и карбоксильной групп. Полоса поглощения гидроксильной группы располагается на $3550\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ для свободной и $3330\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ для связанной водородной связью. Полоса поглощения карбоксильной группы находится на $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ для алифатических кислот, $1715\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ для α,β -непредельных, $1700\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ для ароматических и $1680\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ для связанных внутримолекулярной водородной связью. Карбоксилат-анион имеет две полосы поглощения – $1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и $1420\text{--}1335\text{ см}^{-1}$. Рассмотрим этот вопрос подробнее на примере двух карбоновых кислот.

Первым представителем в ряду насыщенных одноосновных карбоновых кислот является метановая (муравьиная) кислота, ИК-спектр которой представлен на Рис.1. Нормальные колебания молекулы кислоты следующие: валентные O–H (3570 см^{-1}), C–H (2943 см^{-1}), C=O (1770 см^{-1}), C–O (1105 см^{-1}), и деформационные CH (1387 см^{-1} и 1033 см^{-1}), O–H (1229 см^{-1}), O–C–O (625 см^{-1}), скручивающее (638 см^{-1}). Однако даже такая структурно простая молекула имеет вращательный изомеризм O–H связи (принимая за ось вращения направление одинарной C–O связи), и в газовой фазе существует в виде двух стабильных конформеров. В жидком состоянии кислота формирует циклические димеры, а при охлаждении представляет собой кристалл с

бесконечными цепочками молекул, связанных водородной связью. Каждый случай требует аккуратного анализа спектра, подкрепленного теоретическими расчетами.

Следующий представитель ряд – этановая (уксусная) кислота кроме наблюдаемых ранее функциональных групп, имеет в своей структуре связь C–C; а три связи C–H теперь составляют метильную группу, имеющие свои колебательные частоты. Соответственно, по сравнению с метановой кислотой значительно усложнился вид колебательного ИК-спектра, представленный на Рис.3.2.

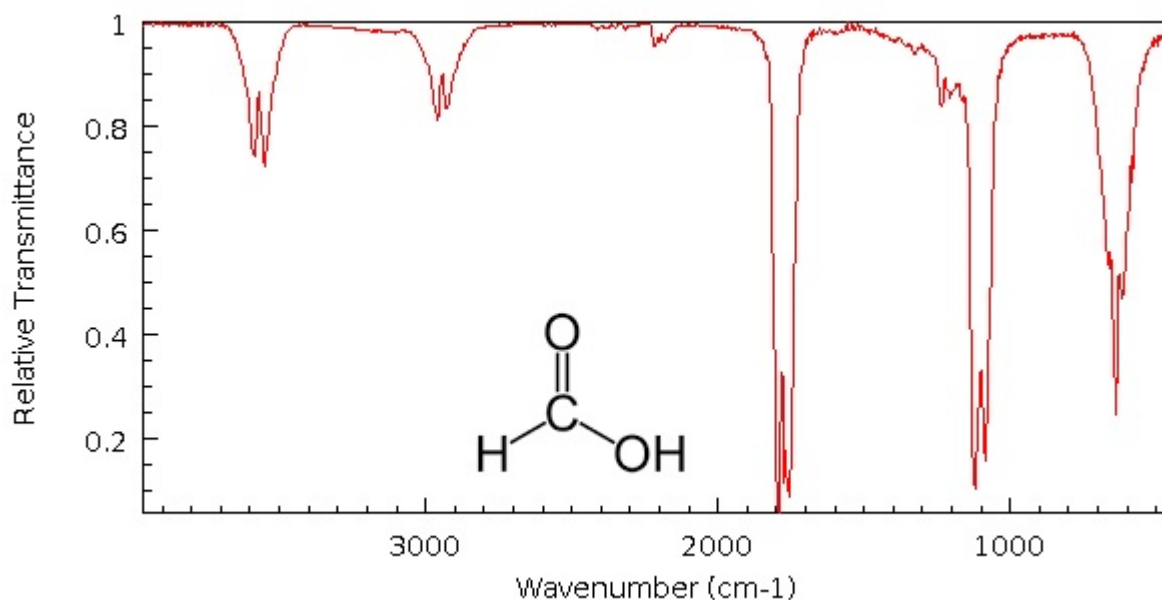


Рис.1. ИК-спектр метановой (муравьиной) кислоты

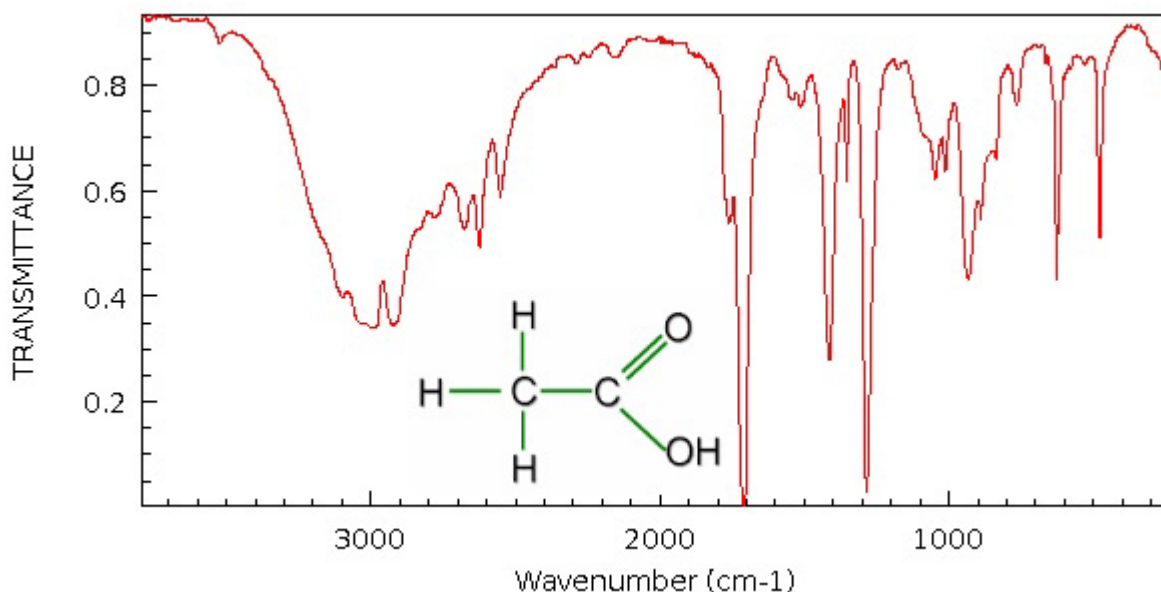


Рис. 3.2. ИК-спектр этановой (уксусной) кислоты

Лимонная кислота является трёхосновой карбоновой кислотой; цикл её превращений в клетках живого организма (известен как цикл трикарбоновых кислот) является ключевым этапом дыхания всех клеток, использующих кислород. Её ИК-спектр представлен на Рис.3.3. Исходя из структуры молекулы, можем выделить несколько функциональных групп, колебательные частоты которых справочно приведены в Табл.3.1. При соотнесении наблюдаемых на спектре полос с табличными данными, следует помнить, что на колебания функциональных групп оказывает влияние их окружение, и конечное положение пика поглощения может сдвигаться. Как и метановая кислота, в водных растворах лимонная кислота может формировать циклические димеры благодаря водородной связи между карбоксильными группами. Потому в водном растворе кислоты характеристические колебания функциональных групп будут малозаметны на фоне интенсивных полос поглощения воды.

Сравнивая структуру молекулы с рассмотренными выше, можно выделить наличие метиленовых мостиков $-\text{CH}_2-$, соединяющих две карбоксильные группы с

центральным атомом углерода молекулы. К нему же координированы третья карбоксильная группа и одна гидроксильная группа.

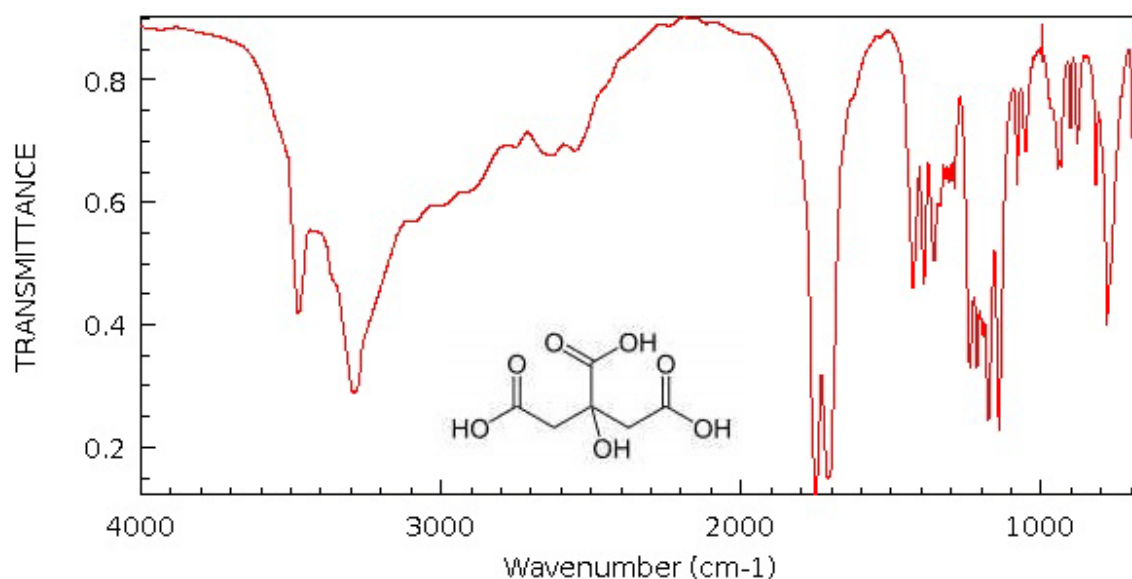


Рис.3.3. ИК-спектр лимонной кислоты

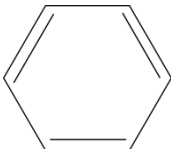
Тип связи	Длина волны, см ⁻¹	Интенсивность
C≡N	2260-2220	Средняя
C≡C	2260-2100	От средней до слабой
C=C	1680-1600	Средняя
C=N	1650-1550	Средняя
	~1600 и ~1500-1430	От сильной до слабой
C=O	1780-1650	Сильная
C-O	1250-1050	Сильная
C-N	1230-1020	Средняя
O-H (спирт)	3650-3200	Сильная, пик пологий
O-H (карбоновая кислота)	3300-2500	Сильная, пик сильно пологий
N-H	3500-3300	Средняя, пик пологий
C-H	3300-2700	Средняя

Таблица 3.1. Колебательные частоты функциональных групп по типам связи

Часть II. Экспериментальная: пробоподготовка и измерения

1. Приготовьте сухой образец KBr для измерения на ИК-спектрометре. Для этого:

- 1.1. В ступке с пестиком разотрите 0,7 г KBr и отложите в свободную ёмкость.
- 1.2. На аналитических весах взвесьте бюкс с навеской 200 мг KBr.
- 1.3. Используя пресс-форму ПФ13 и ручной гидравлический пресс, и руководствуясь положениями п.2.4, спрессуйте навеску KBr в таблетку. Таблетка должна быть однородно прозрачной и не иметь трещин.
- 1.4. На аналитических весах взвесьте бюксы с навесками 2, 5 и 10 мг лимонной кислоты, каждый раз затем добавляя KBr до достижения общего веса 200 мг.
- 1.5. Каждую смесь разотрите в ступке с пестиком до однородного состояния.
- 1.6. Используя пресс-форму ПФ13 и ручной гидравлический пресс, и руководствуясь положениями п.2.4, спрессуйте каждую смесь в таблетку. Таблетки должны быть однородно прозрачными и не иметь трещин.

2. Проведите измерение ИК-спектров на ФСМ-1202. Для этого:

- 2.1. Запустите программу **Fspec** и включите ФСМ-1202. Следуя указаниям программы прогрейте и протестируйте прибор перед началом измерений. Откройте люнетное отделение ФСМ-1202 и установите подставку для измерений в пропускании (см. рис.2.6).
- 2.2. Выберите параметры измерения: Режим «Пропускание», Диапазон «400-4000 см⁻¹», Разрешение «4 см⁻¹», Сканы «16», Спектр сравнения «Общий».
- 2.3. Запустите измерения кнопкой **Пуск** на панели *2 измерения* (см. рис. 2.3). Программа выводит окно сообщения, где просит вложить образец сравнения. Используя пинцет, установите таблетку чистого KBr в круглую нишу держателя и сверху зафиксируйте зажимом. Держатель вертикально вложите в подставку для измерений в пропускании. После подтверждения нажатием **ОК**, программа измеряет образец сравнения и выводит сообщение с просьбой установить измеряемый образец. Следует вынуть держатель из подставки, установить измеряемый образец

(таблетку со смесью лимонной кислоты и KBr), вернуть держатель с образцом в подставку и нажать **ОК**. Программа проведет измерение и выведет результат в виде спектра и паспорта измерения (для заполнения реквизитов образца). Далее следует последовательно измерить два оставшихся образца из серии.

2.4. Оцените качество полученных спектров по степени зашумленности и форме пиков поглощения. Если качество низкое, следует провести повторные измерения, повышая количество сканов и/или уменьшая шаг разрешения. В случае сомнений следует провести измерение всех образцов против воздуха.

2.5. Сохраните измеренные спектры (в поглощении или пропускании) с расширением *.dat для обработке в программе Origin (или в другой подобной).

3. Проведите измерение ИК-спектра раствора на ФСМ-1202. Для этого:

3.1. Используя мерные пипетки, дистиллированную воду и стеклянные стаканы приготовьте по 10 мл водных растворов 1%, 3% и 5% уксусной кислоты.

3.2. Установите приставку МНПВО36 в кюветное отделение ФСМ-1202.

3.3. Используя пипетку в кювету с призмой налейте дистиллированной воды до достижения уровня порядка 0,5 см. Вложите кювету в МНПВО36.

3.4. Проведите измерение спектра кюветы с водой (опорный образец). Затем последовательно проведите измерение трех растворов уксусной кислоты, хорошо очищая кювету дистиллированной водой между измерениями.

3.5. Оцените качество полученных спектров по степени зашумленности и форме пиков поглощения. Если качество низкое, следует провести повторные измерения, повышая количество сканов и/или уменьшая шаг разрешения. В случае сомнений следует провести измерение всех образцов (включая воду) против воздуха.

3.6. Сохраните измеренные спектры (в поглощении или пропускании) с расширением *.dat для обработки в программе Origin (или в другой подобной).

Часть III. Анализ полученных результатов

1. Построить измеренные спектры в программе Origin (или в другой подобной) и подписать частоты выявленных полос поглощения. Руководствуясь Таблицей 1 указать, колебания каких функциональных групп наблюдаются на спектрах.
2. Сравните структурные формулы молекул лимонной и уксусной кислот, колебания каких функциональных групп для них будут общими и разными, какие типы связей наблюдаются в каждом из случаев.
3. Сравните спектры образцов с разным количеством лимонной кислоты на предмет совпадения полос поглощения и отношения их интенсивности. Выбрав две полосы поглощения, хорошо видимые на всех трех спектрах, измерьте их интенсивность и площадь. Сравните, есть ли зависимость от количества лимонной кислоты в образце.
4. Сравните спектры образцов с разным количеством уксусной кислоты по п.3.
5. Воспользовавшись полосой поглощения карбоксильной группы, постройте градуировочные кривые для лимонной и уксусной кислот.

Часть IV. Протокол лабораторной работы (см. Приложение)

1. Нарисуйте геометрию прохождения луча через образец в измерениях на сухом и жидком образцах, укажите законы, которые определяют .
2. Определите число нормальных колебаний молекул лимонной и уксусной кислот, укажите типы связей в кислотах и их частоты колебаний в ИК-спектре.
3. Представьте полученные ИК-спектры с результатами анализа согласно Части III.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Сравните профиль измеренных спектров уксусной и лимонной кислот с Рис.3.2. и Рис.3.3. С чем по вашему мнению связаны наблюдаемые различия?
2. Оказывает ли влияние растворитель (вода) на спектр уксусной кислоты? Какие из наблюдаемых в ИК-спектре полос поглощения связаны с присутствием воды?
3. Как может отличаться спектр лимонной кислоты, взятой в водном растворе от лимонной кислоты в сухом виде?

4. Как могут измениться спектры, если вместо реактивов лимонной и уксусной кислот измерить пищевые варианты лимонной кислоты и уксуса из магазина?

5. Как изменится положение полос колебательного спектра C–H связей при постепенной дейтерировании молекул кислот (замещении на C–D связи)?

Для ответа на вопрос может помочь задача: требуется рассчитать частоту валентного колебания C–D дейтерохлороформа (CDCl_3), если известно, что валентное колебание C–H хлороформа (CHCl_3) наблюдается на 3000 см^{-1} . Атомные массы принять такими: $^1\text{H} = 1,674 \times 10^{-27} \text{ кг}$, $^2\text{H} = 3,345 \times 10^{-27} \text{ кг}$ и $^{12}\text{C} = 1,993 \times 10^{-27} \text{ кг}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Теоретическая часть

- 1.1. Поясните связь между наблюдаемой полосой поглощения в ИК-спектре и энергией молекулы. Укажите порядки величин электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r энергий.
- 1.2. Опишите устройство интерферометра Майкельсона. Сколько в нём подвижных зеркал? Что влияет на разрешающую способность прибора?
- 1.3. Какая зависимость изображена на интерферограмме? Как получается спектр? Как можно выразить математически это преобразование?
- 1.4. Приведите закон Бугера-Бера. Какая связь между единицами поглощения и пропускания?
- 1.5. Поясните физические основы метода нарушенного полного внутреннего отражения.

2. Практическая часть

- 2.1. Опишите физическое явление, которое лежит в основе ИК-спектроскопии и укажите области применения этого метода анализа.
- 2.2. Нарисуйте оптическую схему Фурье-спектрометра ФСМ-1202, поясните назначение компонентов его внутреннего устройства.
- 2.3. Укажите пределы измерения прибора в нм (переведите см^{-1} в нм). Какой энергии частицы (эВ) соответствует длина волны 600 нм (переведите нм в эВ).
- 2.4. Опишите порядок пробоподготовки порошкового образца для измерения, с каким веществом смешивают образец и почему.
- 2.5. Опишите порядок измерения спектра жидкого образца на спектрометре ФСМ-1202 с использованием приставки МНВПО36.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В. Сивухин - Общий курс физики. Учеб. пособие. Для вузов. Т. 4. Оптика (3е изд., ФМЛ, 2005).
2. А. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. - М., 1961. С.57 - 62, 18 - 22, 75 - 107.
3. Р.Дж. Белл Введение в Фурье – спектроскопию, «Мир», М., 1975.
4. А. Смит Прикладная ИК спектроскопия, «Мир», М., 1982.
5. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений - М., 1965. С. 21-78.
6. Дж. Бранд. Г. Эглинтон. Применение спектроскопии в органической химии. - М.: Мир, 1967. С.34 - 50.
7. А.И. Григорьева. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. - М., 1977. С.3-34.
8. Б. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин. Физические методы определения строения органических молекул. - Л., 1976. С.13-28.
9. Н. Харрик Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», М., 1970.

ПРОТОКОЛ

Лабораторной работы №__ от «__» _____ 20__ г.

Выполнил студент: *Имя Фамилия*

Руководитель: *инициалы Фамилия преподавателя*

1. Подготовительная часть

- Нарисуйте необходимые схемы и подпишите их компоненты;
- Выпишите названия и формулы используемых законов, подпишите входящие в них величины;
- Нарисуйте структурные формулы изучаемых веществ, если необходимо, подпишите их геометрические параметры или иные справочные данные.

2. Описание хода эксперимента

- Лаконично отразите пробоподготовку: укажите измеренный вес, геометрические размеры или объем, внешний вид или иные замеченные особенности приготовленного для измерений образца;
- Запишите значения параметров программы FSpec при снятии спектров, которые были сохранены и использованы для анализа;
- Укажите возникшие экспериментальные трудности или значимые наблюдения, сделанные во время пробоподготовки и измерений спектров.

3. Анализ полученных результатов

- Вставить графики и представить по пунктам выполненные задания;
- Написать вывод о проделанной работе, отметив приобретенные навыки, результаты сравнения теоретического материала и практических наблюдений.