

Министерство образования
Московской области
Государственный университет «Дубна»
Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра химии, новых технологий
и материалов

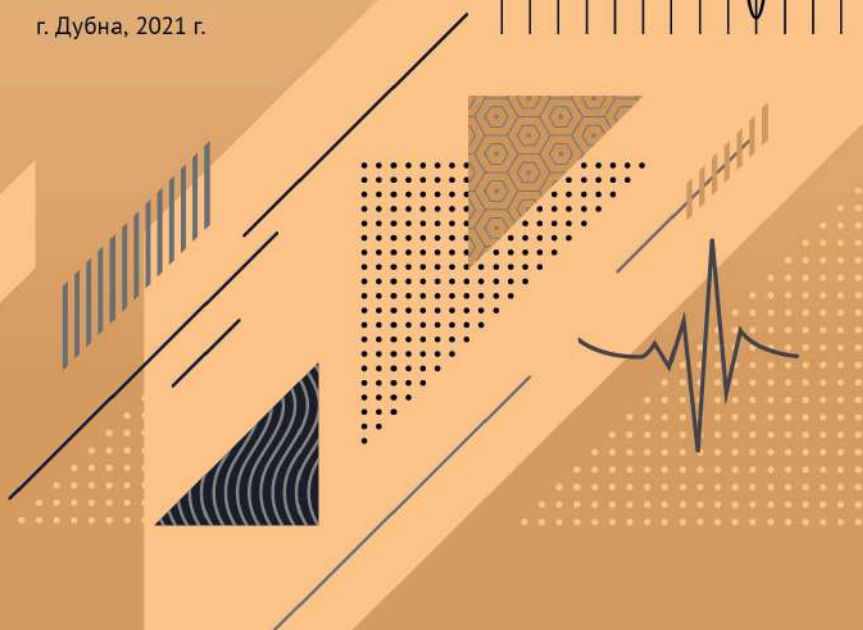
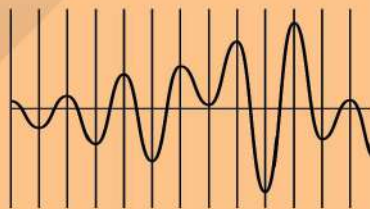


И. Н. Фадейкина, Н. А. Полотнянко

ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

ПРАКТИКУМ

г. Дубна, 2021 г.



Министерство образования Московской области
Государственный университет «Дубна»

Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра химии, новых технологий и материалов

И. Н. Фадейкина, Н. А. Полотнянко

ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

ПРАКТИКУМ

Рекомендовано учебно-методическим советом
университета «Дубна» в качестве практикума для студентов,
обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика
и механика материалов»
(бакалавриат)



Дубна
2021

УДК 54
ББК 24.433.122я73-5
Ф 15-2

Р е ц е н з е н т

кандидат химических наук, доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
В. С. Мирошников

Фадейкина, И. Н.

Ф 15-2 ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье : практикум / И. Н. Фадейкина, Н. А. Полотнянко. — Дубна : Гос. ун-т «Дубна», 2021. — 66 [2] с.

ISBN 978-5-89847-626-7

Практикум включает в себя теоретические основы, расчетные задания и лабораторные работы по ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и дополняет курсы дисциплин «Молекулярная спектроскопия», «Высокомолекулярные соединения», «Физико-химические методы анализа», «Органическая химия», «Физическая химия» для студентов направлений «Химия» и «Химия, физика и механика материалов». Основной целью практикума является закрепление теоретических знаний, разбор и решение типовых задач по расшифровке ИК-спектров основных классов органических веществ, а также получение практических навыков идентификации и исследования образцов органических и неорганических веществ, используемых при работе в лаборатории.

УДК 54
ББК 24.433.122я73-5

ISBN 978-5-89847-626-7

© Университет «Дубна», 2021
© Фадейкина И. Н., Полотнянко Н. А.,
2021

Содержание

Список используемых сокращений	4
1. Теоретические основы ИК-спектроскопии	5
1.1. Основные понятия	7
1.2. Поглощение ИК-излучения веществом	8
1.3. Принципы устройства и действия ИК-спектрометров с преобразованием Фурье	12
2. Практические задания по характеристическим колебаниям основных классов органических соединений	15
3. Лабораторные работы	33
Лабораторная работа № 1. Идентификация индивидуальных веществ по ИК-спектрам	35
Лабораторная работа № 2. Идентификация кристаллических порошкообразных соединений по инфракрасным спектрам пропускания/поглощения	37
Лабораторная работа № 3. Идентификация жидких соединений с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения на приставках НПВО и МНПВО	40
Лабораторная работа № 4. Идентификация кристаллических соединений с использованием нарушенного полного внутреннего отражения на приставках НПВО и МНПВО	43
Лабораторная работа № 5. Идентификация полимерных пленок методом ИК-спектроскопии	45
Лабораторная работа № 6. Определение состава смесей веществ методом ИК-спектроскопии	47
Лабораторная работа № 7. Количественный анализ жидких органических веществ методом ИК-спектроскопии	50
Лабораторная работа № 8. Определение константы скорости реакции взаимодействия олеиновой кислоты с раствором брома в CCl_4	53
Библиографический список	59
Приложение. Основные характеристические колебания в ИК-спектроскопии	61

Список используемых сокращений

ВИЗ – спектроскопия видимого излучения

ИК – инфракрасная спектроскопия

СКР (КР) – спектроскопия комбинационного рассеивания (рамановская)

МНПВО – многократно нарушенное полное внутреннее отражение

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

УФС – ультрафиолетовая спектроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

1. Теоретические основы ИК-спектроскопии

Многие аналитические и физические методы, которые позволяют проводить как качественный, так и количественный анализ, основаны на важнейшем для человека явлении – взаимодействии излучения с веществом. Энергия электромагнитного излучения может иметь различные диапазоны, химические связи в веществе, и уровень воздействия на составляющие вещество частицы также является чрезвычайно вариативным. Все эти причины дают большое разнообразие видов взаимодействий, физическая природа которых может быть принципиально различной, однако общим фактором, обуславливающим эти процессы, будет разница в энергии падающих фотонов. То есть каждый физический процесс, вызванный воздействием излучения, будет соответствовать определенному диапазону или области энергии электромагнитного излучения. Деление на такие области относительно условно, но в химическом анализе чаще всего используется классификация [1; 2], приведенная в табл. 1.

При этом наибольшее внимание уделено колебательным спектрам молекул, которые предоставляют основную информацию для анализа методами ИК и КР (рамановской) спектроскопии. Получающиеся в результате измерений спектры отражают переходы энергетических состояний молекулы в моменты отклонения положения ядер от равновесного состояния при совершении им колебаний (изменений колебательных энергетических состояний). Набор колебаний, присущий молекуле, является индивидуальным и будет иметь набор характеристических полос (пиков) с разной частотой и интенсивностью, что позволяет использовать такой спектр для качественного и количественного анализа исследуемого вещества. Спектры в ИК-области содержат так называемую «область отпечатков пальцев» – набор характеристических пиков, который позволяет определять вещество [3].

Методы колебательной спектроскопии позволяют решать целый ряд важнейших задач помимо идентификации веществ, а именно: изучать природу и свойства химических связей в молекуле и межмолекулярных связей, устанавливать наличие определенных функциональных группировок, исследовать структуру соединений, устанавливать кинетические параметры многих реакций.

При этом данные методы позволяют исследовать все органические и многие неорганические вещества в любом агрегатном состоянии, а также в виде растворов [1].

Таблица 1. Методы анализа и диапазоны электромагнитного излучения

Излучение	Энергетическая характеристика (E), длина волны (λ)	Метод анализа	Что меняется?
Радиочастотное	ν : 10 МГц – 1 ГГц, 10^1 – 10^{-1} м	ЯМР ЭПР	Спины ядер и электронов в молекуле
Микроволновое	$1/\lambda$: 0,1–10 см ⁻¹ , 10^{-1} – 10^{-3} м	Микроволновая (вращательная) спектроскопия	Вращательные состояния для молекул газов
Инфракрасное	$1/\lambda$: 10–13000 см ⁻¹ , 10^{-3} – 10^{-6} м	ИК СКР	Колебательные состояния молекул
Видимое	Видимая: λ : 750–400 нм; УФ: λ : 400–200 нм, 10^{-6} – 10^{-8} м	ВИЗ УФС	Состояния валентных электронов молекул и атомов
Рентгеновские лучи	E: 0,1–100 кэВ, λ : 10^{-8} – 10^{-10} м	Рентгеновские	Состояния внутренних электронов молекул и атомов
Гамма-	E: 0,01–10 МэВ, λ : 10^{-10} – 10^{-13} м	Ядерно-физические	Происходит протекание ядерных реакций

Неопределенность и предел обнаружения методов ИК- и КР-спектроскопии в целом не слишком велики. Зачастую другие физические и аналитические методы позволяют получить более точные данные, однако использование разработанного математического аппарата в современном программном обеспечении приборов

позволяет использовать колебательную спектроскопию в качестве надежного аналитического метода и решать все более сложные количественные задачи.

1.1. Основные понятия

Спектр представляет собой совокупность всех возможных значений интенсивности электромагнитного излучения, получаемых после взаимодействия излучения с веществом при реализации переходов из одного энергетического состояния молекулы в другое.

Электромагнитная волна традиционно описывается с помощью волновых параметров или характеризуется значениями энергии.

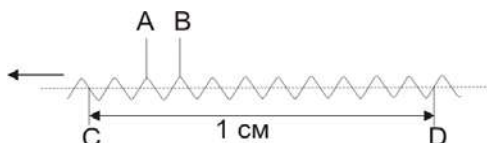


Рис. 1. Определение волнового числа. Расстояние AB соответствует длине волны λ , расстояние CD соответствует волновому числу (целому количеству волн в 1 см) [4]

Под частотой (ν) понимают, какое количество волн прошло через определенную точку (C , рис. 1) за единицу времени [4]. Длина волны λ связана с частотой ν при колебаниях известным соотношением

$$\nu(\text{с}^{-1}) = \frac{c(\text{см}/\text{с})}{\lambda(\text{см})}, \quad (1)$$

где c – скорость света.

Волновые числа традиционно используются в ИК-спектроскопии для описания спектра, в качестве единиц измерения используют обратные сантиметры (см^{-1}):

$$\omega(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{см})}. \quad (2)$$

Связь описанных выше величин показана на рис. 1. При решении некоторых задач в ИК-спектроскопии необходимо переводить одни единицы в другие. При этом нужно помнить, что

$$1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ нм} = 10^4 \text{ мкм} = 10^7 \text{ мкм}.$$

Спектр в инфракрасной области принято делить на три диапазона: ближнюю, среднюю и дальнюю область. Для каждого диапазона используют свои оптические материалы (табл. 2), которые должны быть оптически прозрачными в выбранной области [5].

Таблица 2. Области ИК-излучения и соответствующие оптические материалы

Диапазон	Наименование	Материал оптики
14000–4000 см^{-1}	Ближняя ИК-область – наиболее близкая к видимому свету, содержит обертоны и комбинированные колебательные полосы для более тонкого анализа	Кварц и стекло
4000–400 см^{-1}	Средняя (фундаментальная) ИК-область – наиболее важная при исследовании органических соединений	В основе – галогениды щелочных металлов (NaCl, KBr, CsI и др.)
менее 400 см^{-1}	Дальняя ИК-область используется при исследовании неорганических соединений	Дифракционные решетки

1.2. Поглощение ИК-излучения веществом

Для понимания процессов, сопровождающих поглощение излучения веществом, необходимо формализовать описание молекулы, применяя некоторые математические модели. Удобно рассматривать двухатомную молекулу, атомы в которой связаны между собой прочной химической связью, но при этом отсутствует жесткость. В таком случае можно описать несколько вариантов поведения молекулы:

- поступательное движение всей системы целиком;
- вращательное движение вокруг оси, совпадающей с центром масс;
- колебательное движение, которое совершают атомы данной молекулы;

- суммарное движение электронов данной молекулы;
- собственный момент импульса ядер атомов и электронов (спин).

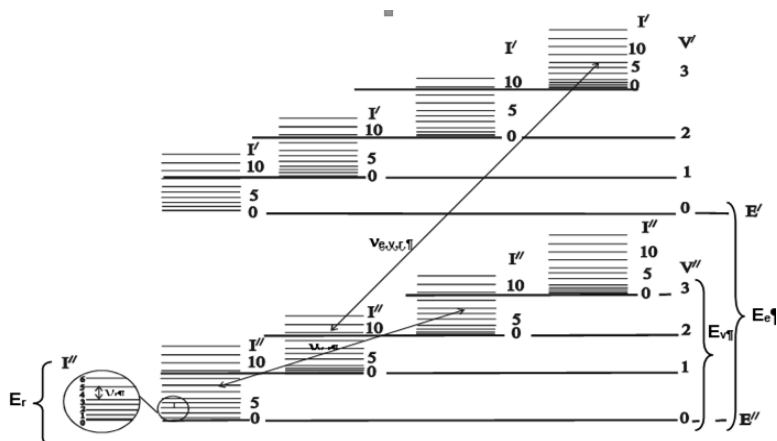


Рис. 2. Относительные энергии молекулярных состояний для двухатомной молекулы [2]: E_e – электронные состояния; E_v – колебательные состояния;

E_r – вращательные состояния; $v_{e,v,r}$ – электронно-колебательно-вращательные переходы; $v_{v,r}$ – колебательно-вращательные переходы; v_r – вращательные переходы; v' , v'' – квантовые числа колебательных уровней; I' , I'' – квантовые числа вращательных уровней

Полную энергию молекулы при таком подходе можно описать суммой энергий всех перечисленных вариантов совершающихся в молекуле движений (рис. 2) – энергией электронов, колебательной, вращательной [6]:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (3)$$

Следует отметить, что энергия поступательного движения практически не оказывает влияния на получаемый спектр молекулы. Остальные виды энергии имеют разный энергетический вклад, самый значительный – переходы с одного электронного уровня на другой, соответствующие единицам электронвольт (эВ), далее идут колебательные уровни, для которых разница в энергии составляет десятые доли электронвольт. Наименьшее изменение энергии (сотые доли электронвольт) – у вращательных переходов.

Число степеней свободы, которое будет реализовано для молекулы, зависит от числа атомов. Обозначим, что молекула состоит

из n атомов, тогда число степеней свободы будет равно $3n$. Вращательное движение будет определять 3 (у линейной молекулы – 2), поступательное движение – тоже 3, а остальные варианты будут относиться к колебательному движению, их степень свободы будет равна $(3n - 6)$ [6].

Колебания (или моды) называют нормальными или собственными. Они происходят в молекуле за счет ее собственного запаса энергии (наличия начальных импульсов или скорости) и без дополнительного внешнего воздействия. При колебательных движениях центр массы всей молекулы остается неподвижным, атомы в момент колебательного акта смещаются с положения равновесия независимо друг от друга. Важно отметить, что при этом совпадают фаза и частота этих смещений.

Частота собственных колебаний определяется прежде всего связями между атомами и массами атомов, входящих в состав молекул [3; 7]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa(m+M)}{mM}}, \quad (4)$$

где c – скорость света; π – число пи; κ – силовая постоянная (соответствующая упругой постоянной Гука сила связи, или порядок связи); m и M – массы атомов.

Если молекуле передать некоторое количество энергии извне, то сила (амплитуда) колебаний будет увеличиваться. Такой энергией является, например, инфракрасное излучение. Из-за малой энергии ИК-излучение не способно повлиять на электроны и их энергетические переходы, но на вращательные и колебательные переходы оно влияет значительно. Следует отметить, что изменения колебательных и вращательных состояний происходят совместно и взаимосвязанно, невозможно отделить одно от другого, поэтому не бывает отдельно колебательных и отдельно вращательных спектров.

Поглощение инфракрасного излучения молекулой находится в сильной зависимости от дипольного момента молекулы, а точнее от его изменения при колебательных и вращательных движениях. Если в молекуле отсутствует дипольный момент, то поглощать ИК-излучение она не способна. Возникновение дипольного момента в молекуле связано с асимметричным расположением отрицательных и положительных зарядов, поэтому симметричные непо-

лярные молекулы, не приобретающие дипольный момент при колебаниях и вращениях, в ИК-диапазоне не проявляют активности и не позволяют получать ИК-спектр.

Молекулы имеют стационарные (устойчивые) энергетические состояния, уровни энергий которых дискретны. Поглощая энергию, молекула может находиться только на этих определенных уровнях, при этом поглощение будет происходить только на тех частотах электромагнитного излучения, которые позволяют осуществить переход между уровнями, т. е. поглощенная энергия должна соответствовать энергетической разнице двух уровней.

Энергетическая разница между уровнями определяется соотношением Бора и хорошо работает во всем диапазоне спектра [7]:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \omega, \quad (5)$$

где h – постоянная Планка; ν – частота измерения; ω – волновое число; E_2 и E_1 – энергии системы в конечном и начальном состояниях.

Согласно уравнению (5) вещество, поглощая ИК-излучение, взаимодействует с фотонами $h\nu$, при этом меняются колебательно-вращательные уровни энергии. Амплитуда колебаний связей увеличивается, поэтому появляется возможность получать колебательно-вращательный спектр.

Колебательно-вращательные переходы определяются строением молекулы и реализуются в ИК-спектре в виде отдельных полос. При этом число полос и их частота (волновое число) будут зависеть от количества и массы ядер атомов, входящих в состав молекулы, а также от строения молекулы.

Такие важные характеристики молекулы, как дипольный момент, поляризуемость и то, как они изменяются при колебательно-вращательных движениях, определяют интенсивность спектральных полос поглощения.

Большое количество исследований показало, что устойчивые функциональные группы или связи поглощают энергию на одних и тех же частотах, поэтому дают одинаковые полосы независимо от набора атомов в остальной части молекулы. Такие полосы поглощения или частоты называются характеристическими. Группа атомов или химических связей, дающих характеристическую полосу (частоту колебаний), определяет собственные колебания только в зависимости от строения. Устойчивые функциональные группи-

ровки, как правило, слабо связаны с остальными частями молекулы, поэтому от других групп практически не испытывают влияния на собственные колебательно-вращательные движения. Таким образом, разным молекулам соответствуют разные колебательно-вращательные спектры, но если они имеют в своем составе одинаковую функциональную группу, то в этих спектрах будут одинаковые характеристические полосы. Поэтому метод ИК-спектроскопии позволяет быстро и наглядно определять в молекулах устойчивые группировки атомов и связей, изучать строение и структуру молекулы.

1.3. Принципы устройства и действия ИК-спектрометров с преобразованием Фурье

С развитием технологий приборостроения, разработкой программного обеспечения и появлением нового типа интерферометров в области ИК-спектроскопии наиболее востребованной стала ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье. Спектры, полученные на таких ИК-спектрометрах, содержат в своей основе такую же информацию, как и спектры, полученные на диспергирующих спектрометрах, но позволяют получать спектральную информацию за более короткое время и во всем диапазоне ИК-излучения.

ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье позволяет получать информативные спектры за несколько этапов. Первый этап – физический. ИК-излучение после выхода из источника попадает на интерферометр, имеющий в своем составе светоделитель, на котором из-за образующейся разности хода световой волны формируется когерентный пучок излучения, взаимодействующего с исследуемым веществом. Поглощенное веществом на определенной частоте электромагнитное излучение изменяет интерференционную картину, попадающую на детектор прибора, давая характеристические полосы. Второй этап – математический. Полученная интерферограмма требует значительной математической обработки и фурье-преобразования, что стало возможным с развитием компьютерной техники. Полученный путем такой обработки спектр, не смотря на всю трудоемкость, позволяет получать большее количество информации. ИК-спектрометры с преобразованием Фурье в результате получили ряд преимуществ, в том числе:

- регистрацию сразу всего спектра во всем диапазоне;
- существенно большую светосилу прибора;

- малое время регистрации спектра;
- уменьшение шума по отношению к аналитическому сигналу;
- большее разрешение спектра;
- уменьшение размеров самого прибора;
- увеличение точности определения длины волны (волнового числа).

ИК-спектрометр является довольно сложным оптическим прибором, чувствительным к вибрациям, перемещениям, углу наклона при размещении на горизонтальной поверхности.

На рис. 3 [5; 6] показана стандартная оптическая схема ИК-спектрометра с преобразованием Фурье с использованием интерферометра Майкельсона. В интерферометре Майкельсона имеются два зеркала, расположенных перпендикулярно: подвижное и неподвижное. Пучок излучения попадает на полупрозрачную светоделительную пластину, частично отражается и попадает на подвижное зеркало, а частично проходит дальше, отражаясь от неподвижного зеркала. Таким образом формируются два световых пучка. Меняя расстояние подвижного зеркала, можно менять длину хода луча. Отражаясь от зеркал, разделенные пучки снова возвращаются на светоделительную пластину и формируют модулированный световой поток с интерференционной картиной.

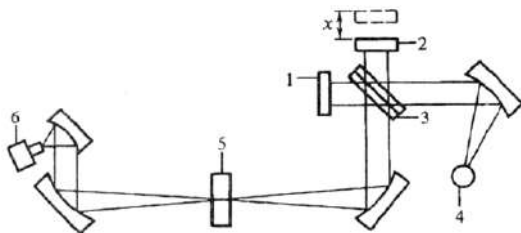


Рис. 3. Принцип устройства интерферометра в ИК-спектрометре:
 1 – неподвижное зеркало; 2 – подвижное зеркало; 3 – светоделительная
 соляная пластина; 4 – источник ИК-излучения; 5 – образец вещества;
 6 – детектор прошедшего излучения

Частота модуляции определяется величиной смещения подвижного зеркала и частотой падающего излучения. Результирующий световой поток попадает на образец исследуемого вещества и взаимодействует с ним. Поглощенная образцом световая энергия

уменьшает интенсивность интерференционной картины на определенной частоте, что соответствует полосе поглощения, полученной в результате дальнейшего фурье-преобразования полученной интерферограммы.

Описанный прием является основным при получении ИК-спектров, если вещество или образец после предварительной пробоподготовки позволяют падающий пучок света поглощать не полностью, давая возможность провести детектирование прошедшей световой волны. Такая возможность реализуется не всегда, и в таком случае есть возможность использовать специальные приставки, помещающиеся в кюветное отделение прибора: приставки нарушенного полного внутреннего отражения (однократного и многократного) НПВО и МНПВО, приставки диффузного отражения, зеркального отражения.

Использование такого рода приставок позволяет исследовать жидкости, в том числе агрессивные, пленки различного состава и оптической проницаемости, твердые вещества и порошки. При этом спектры, полученные с помощью приставок НПВО и МНПВО, будут совпадать по полосам поглощения, интенсивности и форме со спектрами, полученными стандартными методами и с использованием обычных способов пробоподготовки. Данные приставки облегчают процедуру пробоподготовки исследуемых образцов, поэтому нашли широкое использование в современных приборах.

2. Практические задания по характеристическим колебаниям основных классов органических соединений

Одной из важнейших задач ИК-спектроскопии является установление структуры соединения. Совокупность валентных и деформационных колебаний позволяет оценить набор характеристических полос поглощения, характерных для устойчивых функциональных групп, и на основании этого высказать предположения о структуре соединения.

В зависимости от поставленных задач спектры получают в режиме пропускания T (*Transmission*) и в режиме поглощения A (*Absorption*), причем $A = 1/T\%$. При взаимном перерасчете этих показателей колебательные полосы остаются неизменными. Основные значения волновых чисел и длин волн, необходимых для идентификации органических соединений, приведены на рис. 4, более подробно эти значения можно найти в приложении и других справочных изданиях [11; 14; 15]. В расчетных заданиях, представленных в этом разделе, необходимо на основе приведенного спектра предложить возможные варианты структуры соединения.

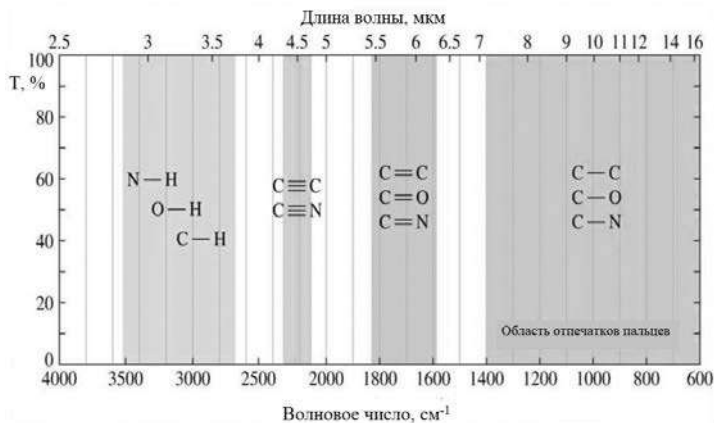
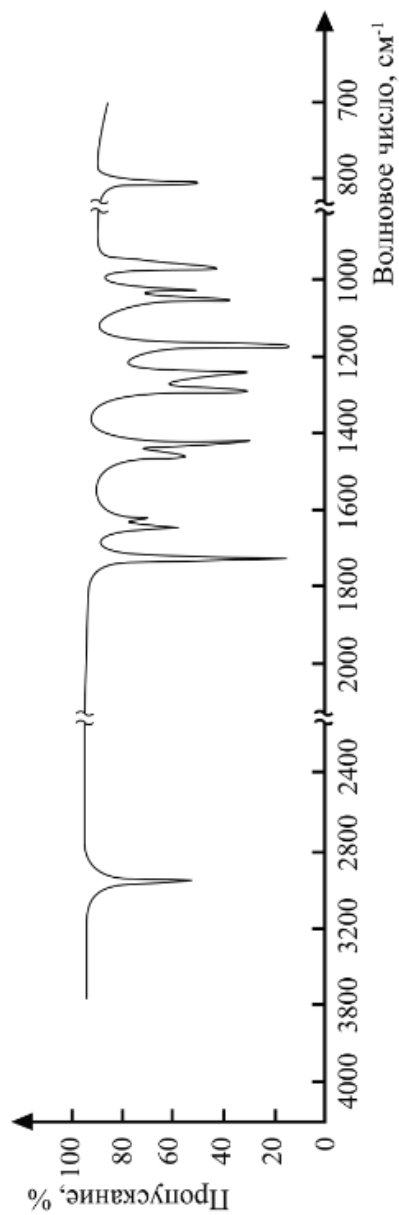
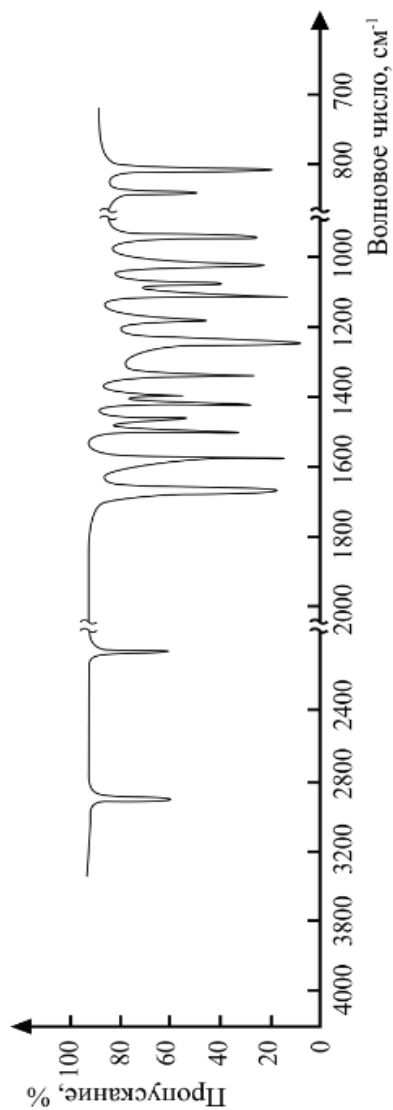
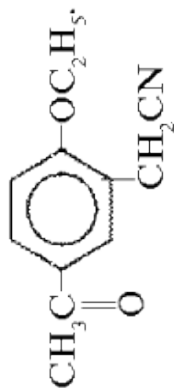


Рис. 4. Волновые числа, характерные для основных связей органических соединений [7]

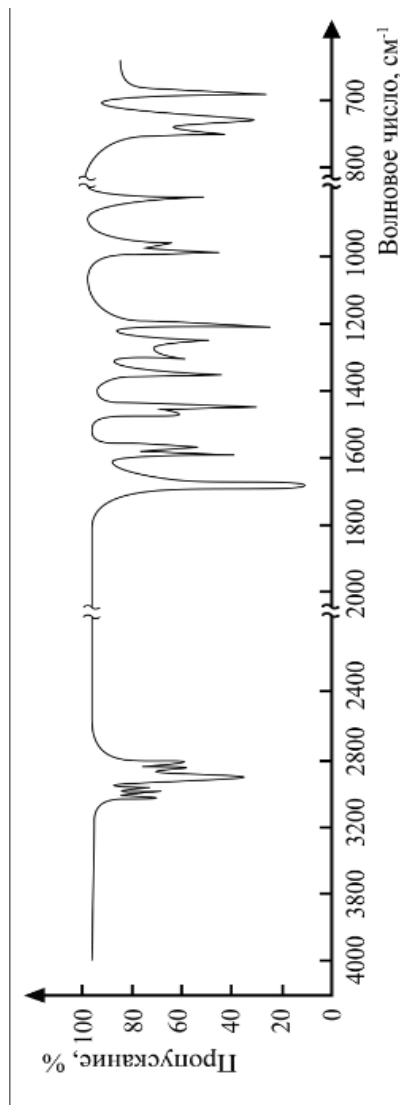
Задание 1. На основании приведенного ИК-спектра предложите возможную структуру соединения состава $C_5H_8O_2$.



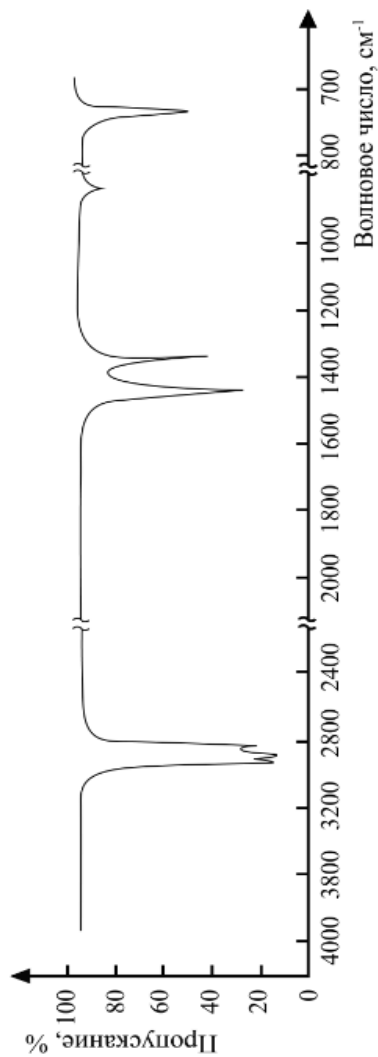
Задание 2. Укажите характеристические колебательные полосы функциональных групп предложенного соединения на основании приведенного ИК-спектра.



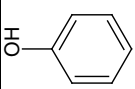
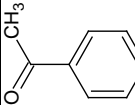
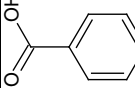
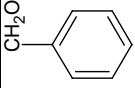
Задание 3. Известное вещество исследовали с помощью протонно-магнитного резонанса, на основании которого было выяснено, что в веществе присутствуют паразамещенное бензольное кольцо, алкильный радикал $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ и альдегидная группа. Укажите, нет ли противоречия между обнаруженными функциональными группами и приведенным ИК-спектром. Предложите возможную структуру соединения.

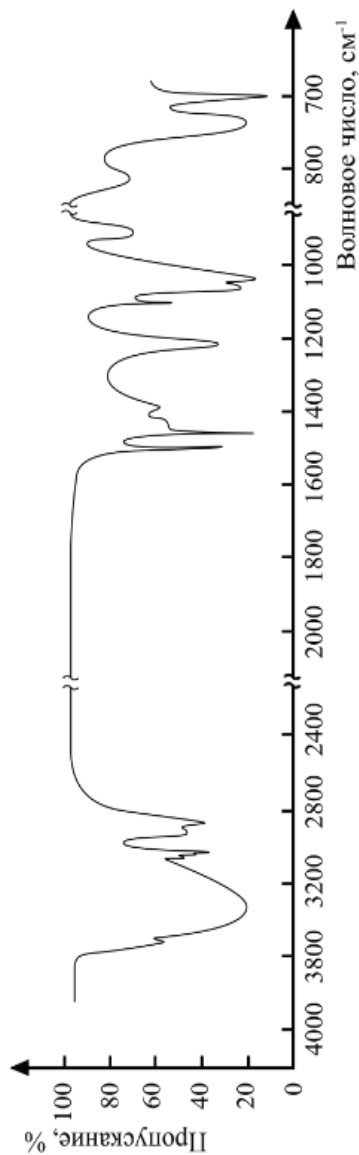


Задание 4. По данным ИК-спектра определите, какое вещество исследовалось: гексанол-1 или нонан. Ответ подтвердите указанием характеристических колебательных полос.

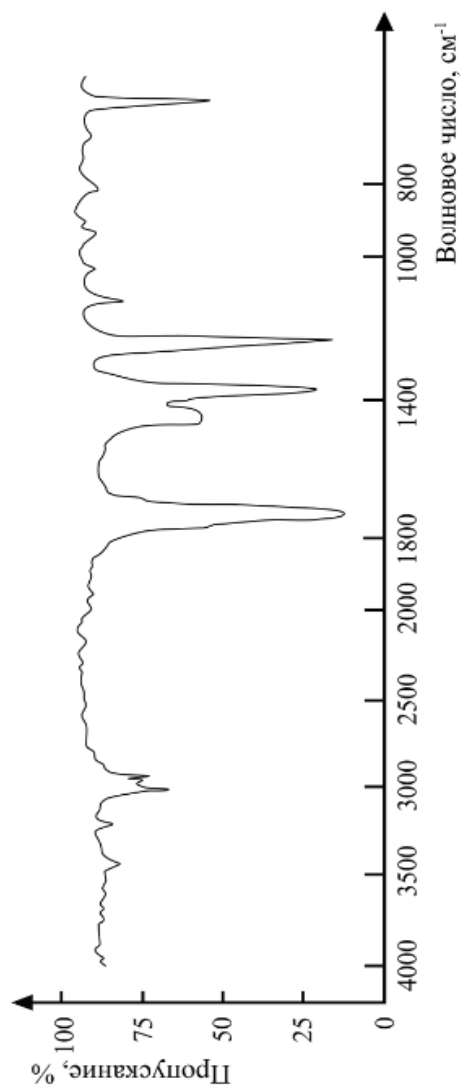


Задание 5. Определите принадлежность приведенного ИК-спектра одному из указанных соединений. Выбор мотивируйте.

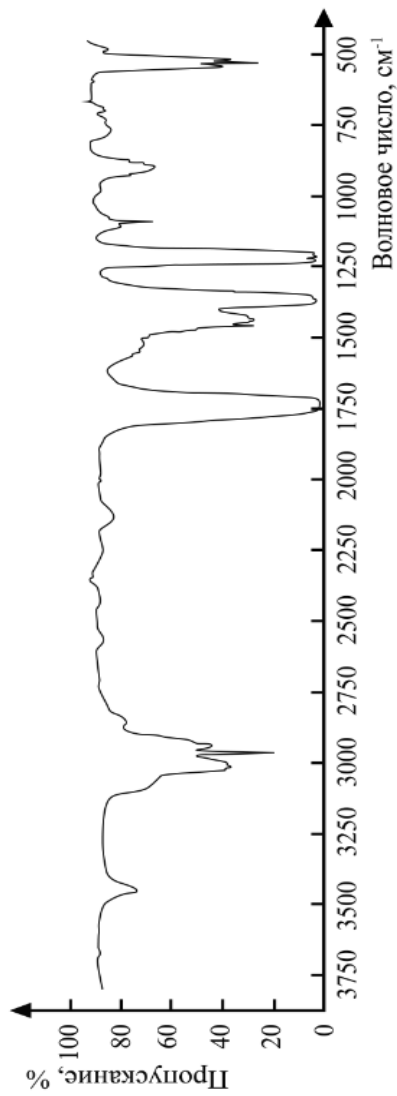
			
Фенол	Ацетофенон	Бензойная кислота	Бензиловый спирт



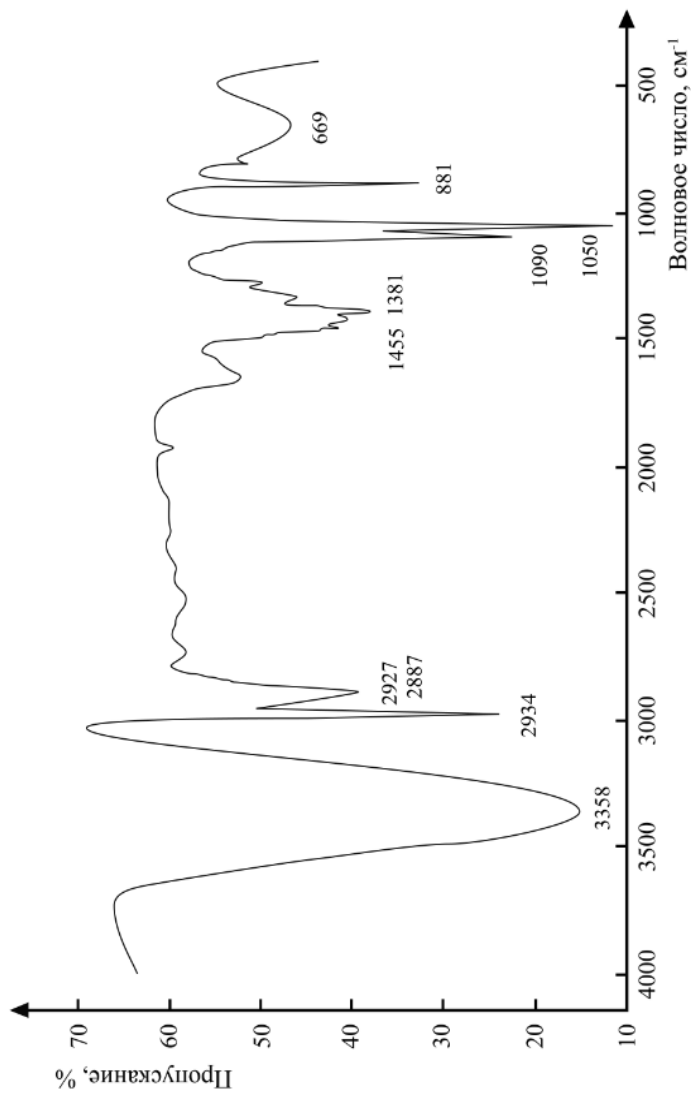
Задание 6. Выскажите предположения о строении вещества состава C_3H_6O по приведенному ИК-спектру.



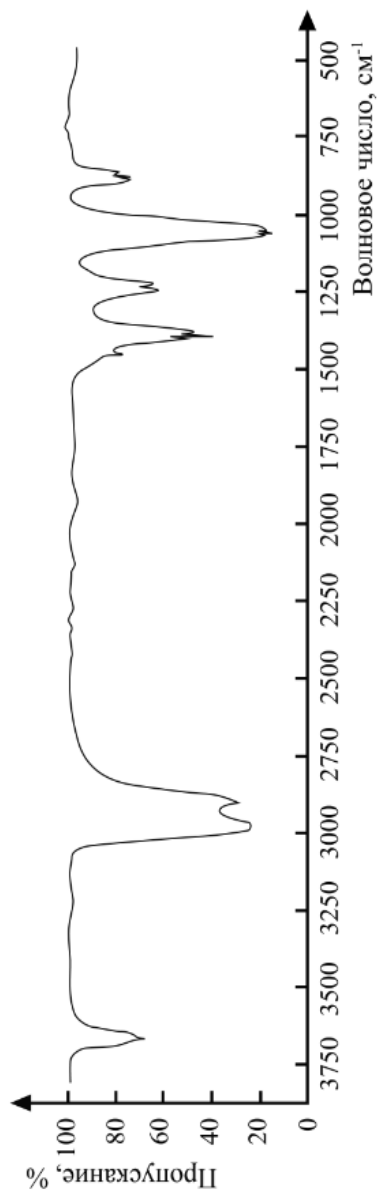
Задание 7. По приведенному спектру выскажите предположения о строении вещества.



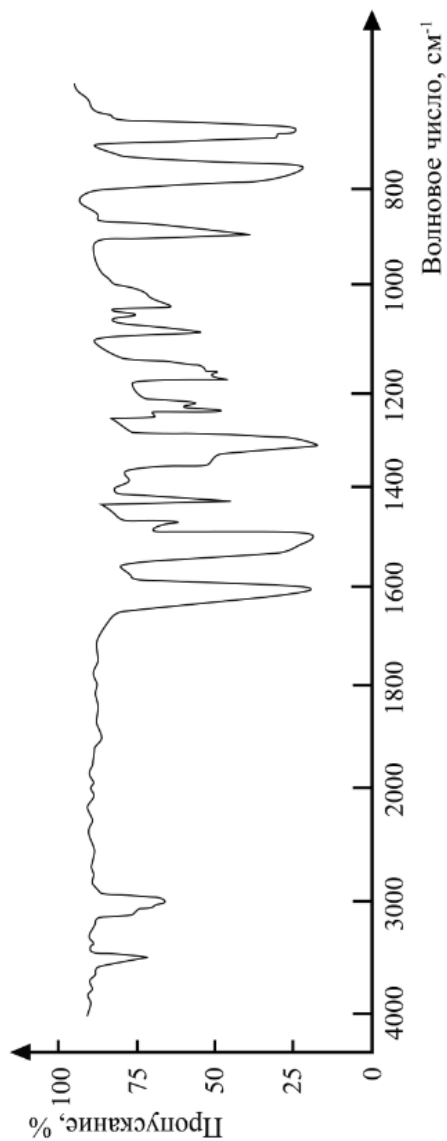
Задание 8. Предложите возможное строение вещества C_xH_yO по приведенному ИК-спектру.



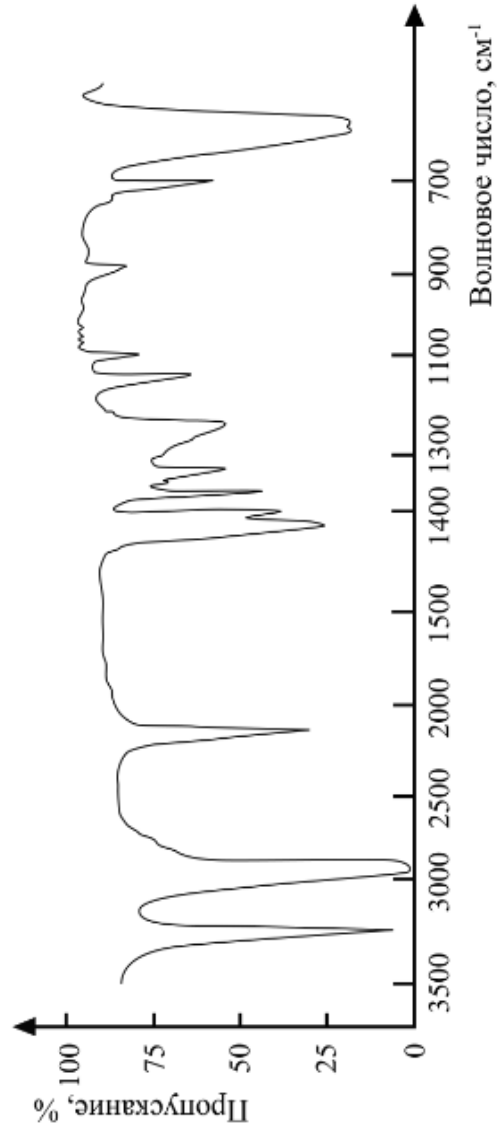
Задание 9. ИК-спектр соединения C_8H_8O приведен на рисунке. Выскажите предположения о структуре соединения.



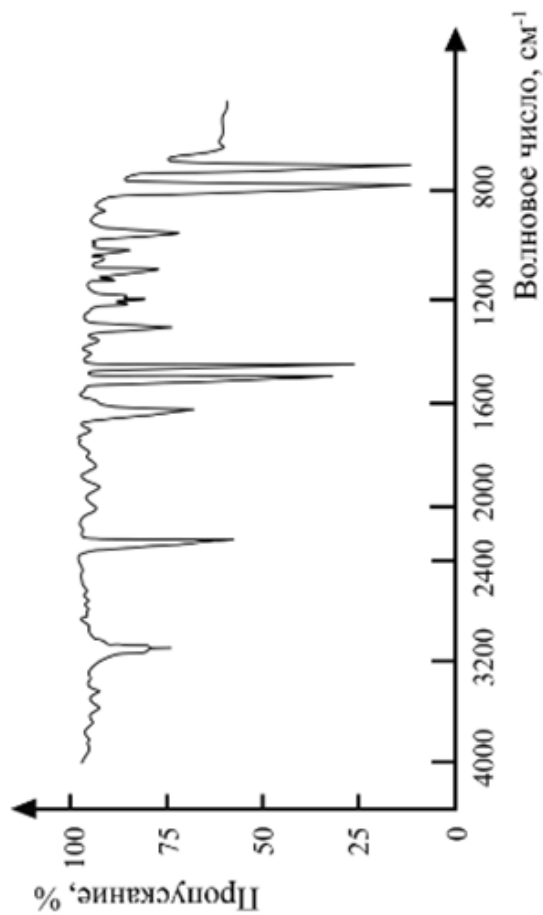
Задание 10. По приведенному изображению ИК-спектра определите, какому из предложенных веществ (А или В) принадлежит этот спектр. Ответ обоснуйте.



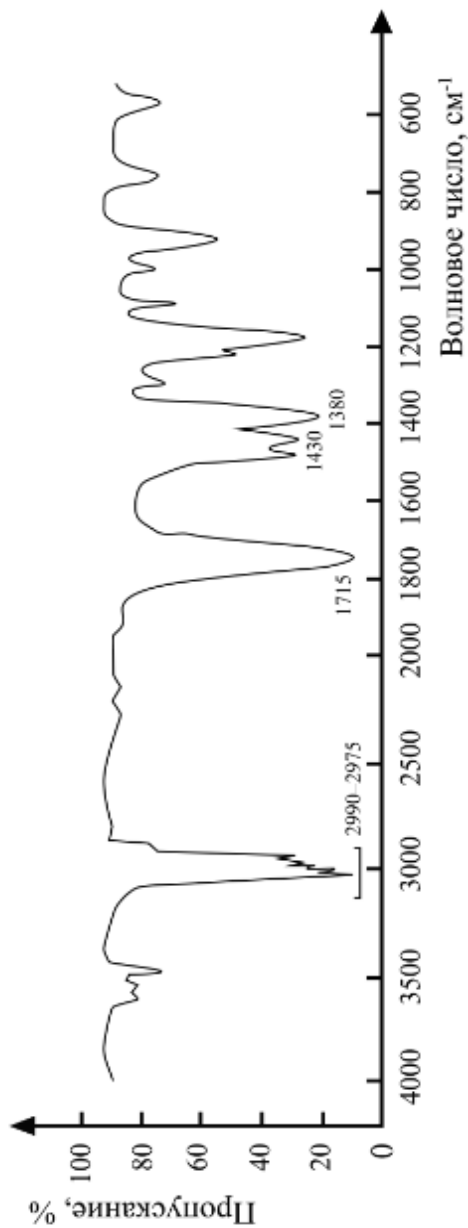
Задание 11. Установите строение органического вещества с линейной цепью, спектр которого представлен на рисунке.



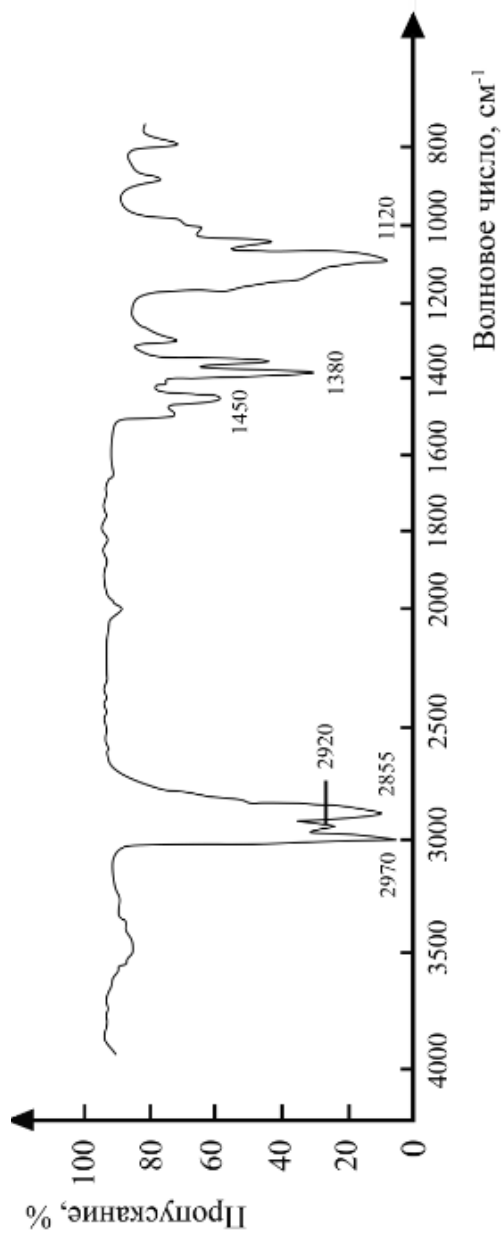
Задание 12. Определите строение соединения C_7H_5N по известному ИК-спектру.



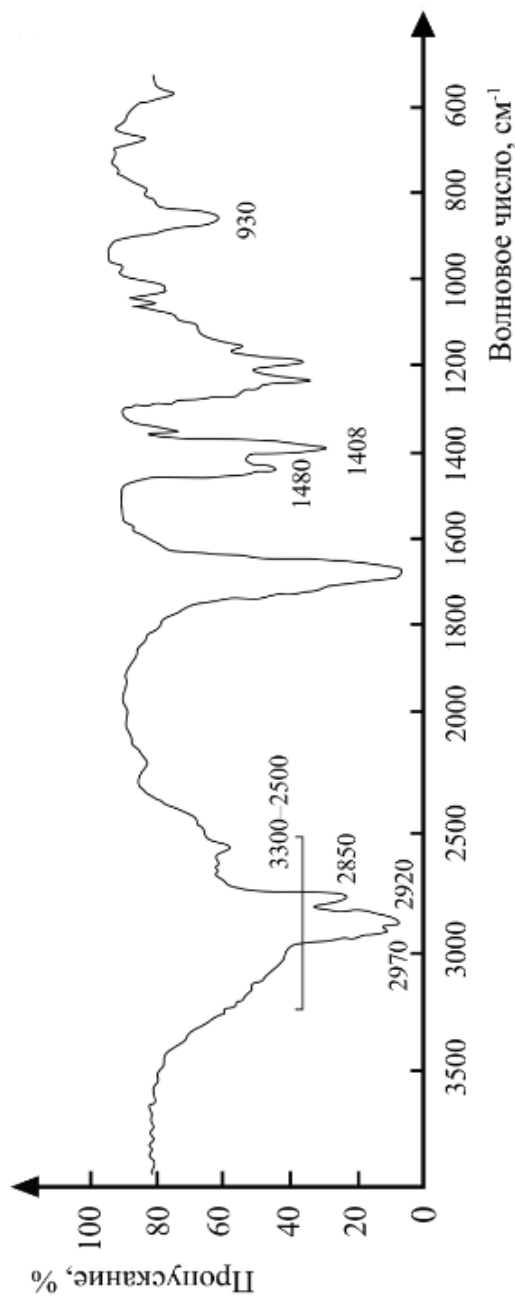
Задание 13. По данным приведенного ИК-спектра выскажите предположение о строении вещества, состав которого описан формулой C_4H_8O .



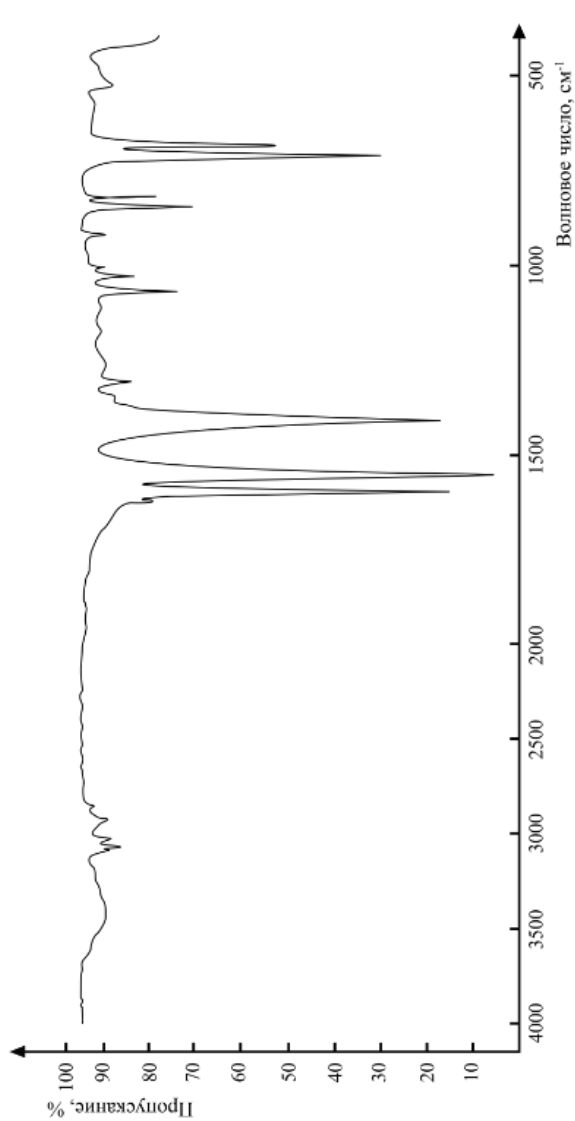
Задание 14. По данным приведенного ИК-спектра выскажите предположение о строении вещества, состав которого описан формулой $C_4H_{10}O$.

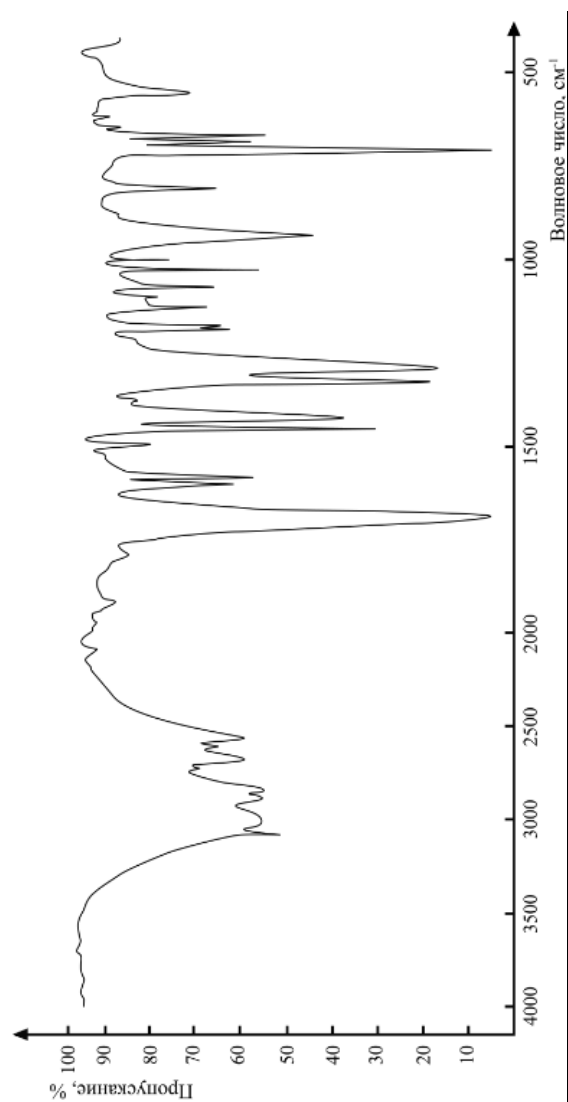


Задание 15. По данным приведенного ИК-спектра выскажите предположение о строении вещества, состав которого описан формулой $C_7H_{14}O_2$.



Задание 16. Определите, какой из представленных ниже ИК-спектров соответствует бензойной кислоте, а какой – бензоату натрия.





3. Лабораторные работы

Общие правила выполнения лабораторных работ

1. Для получения допуска к лабораторной работе необходимо самостоятельно изучить материал по лекциям и учебному пособию, письменно оформить лабораторную работу в лабораторном журнале (записать название, цель и ход работы), письменно ответить на контрольные вопросы.

2. Приступать к выполнению лабораторной работы можно после получения допуска от ведущего работу преподавателя. После окончания работы необходимо убрать рабочее место, вымыть посуду и сдать рабочее место преподавателю или лаборанту.

3. При оформлении лабораторной работы необходимо приводить экспериментально полученные спектры и графики. Обязательным является приведение в работе ИК-спектра из справочной литературы или базы данных.

4. При описании полученных спектров необходимо детальное описание характеристических пиков, обнаруженных в полученном спектре, с указанием волновых чисел, типа колебаний и соответствующих функциональных групп.

5. В отчете по лабораторной работе обязательно нужно сформулировать выводы о проделанной работе.

6. Лабораторная работа может быть зачтена после выполнения и защиты (устной беседы с преподавателем).

Техника безопасности

Выполнение лабораторных работ на ИК-спектрометре требует особой внимательности и аккуратности. Неукоснительное следование правилам техники безопасности является обязательным условием работы!

1. Работа с прибором и электробезопасность

– заранее ознакомьтесь с инструкцией к прибору, следуйте указаниям преподавателя и лаборанта;

– включать прибор, устанавливать приставки и держатели можно только с разрешения преподавателя и лаборанта;

– при обнаружении неисправности прибора необходимо сразу же сообщить преподавателю;

- искрение, возгорание, оголенные провода требуют немедленного отключения от электросети с помощью рубильника в лаборатории;

- запрещается проводить ремонтные работы с прибором под напряжением;

- после окончания работы кюветы, держатели, столик приставки, посуда моются и протираются спиртом. Рабочее место сдается преподавателю.

2. Работа с реактивами

- к работе можно приступать только в халате и перчатках;
- все работы с органическими растворителями, сильно пахнущими, и токсичными веществами (бензол, четыреххлористый углерод, уксусная кислота и т. д.) следует проводить в вытяжном шкафу. Допускается кратковременный вынос емкости с веществом для помещения вещества в кюветное отделение прибора, после этого емкость необходимо сразу убрать в вытяжной шкаф;

- отработанные вещества и растворы сливаются в специальную емкость и хранятся под тягой. Запрещается выливать отходы в раковину;

- запрещено использовать открытое пламя при работе с горючими и легковоспламеняющимися веществами;

- приготовленные твердые вещества и соляные таблетки хранятся в эксикаторе.

3. Вспомогательное оборудование

- при работе с дозатором наконечники необходимо заменять каждый раз, когда используется новое вещество, использованные наконечники выбрасываются;

- при работе с гидравлическим прессом необходимо следить за тем, чтобы руки, перчатки, волосы не попадали в движущие части устройства. Пресс-форму до и после использования тщательно промывают спиртом, рабочее давление пресса – до 7 атм, при помещении пресс-формы в рабочую часть пресса необходимо соблюдать соосность пуансона и фиксатора пресса.

При возникновении вопросов по работе на ИК-спектрометре обращайтесь к преподавателю или лаборанту!

Лабораторная работа № 1.

Идентификация индивидуальных веществ по ИК-спектрам

Необходимое оборудование и материалы: набор ИК-спектров индивидуальных веществ, справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение).

Цель работы: определение индивидуальных веществ по изображению ИК-спектра.

При расшифровке ИК-спектра следует отметить характеристические пики и указать, каким связям соответствуют данные колебания (пример на рис. 5).

Оптическая плотность

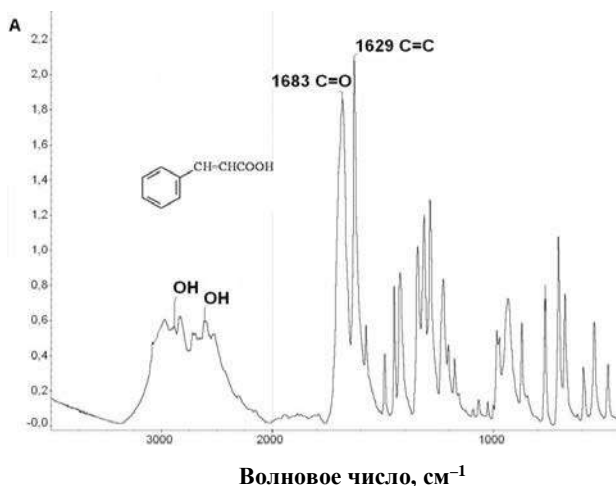


Рис. 5. Пример расшифровки экспериментального ИК-спектра [2]

Ход работы

1. Изучить теоретические основы метода ИК-спектроскопии.
2. Получить задание от преподавателя в виде набора спектров неизвестных соединений.
3. Пользуясь справочной информацией, провести идентификацию указанных в задании спектров по их характеристическим пикам.

4. Оформить выполненное задание в соответствии с требованиями по оформлению лабораторных работ.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «характеристический пик».
2. Что такое «область отпечатков пальцев»?
3. Можно ли по ИК-спектрам отличить гомологи друг от друга? Можно ли различить структурные изомеры? Можно ли отличить полимер от мономера?

Лабораторная работа № 2.

Идентификация кристаллических порошкообразных соединений по инфракрасным спектрам пропускания/поглощения

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (*Shimadzu*, Япония), справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), пресс-форма, агатовые ступки для перетирания, кристаллы KBr 99,99 % для ИК-спектроскопии 10 г, набор кристаллических порошкообразных соединений для анализа по 1–2 г (возможные варианты неорганических веществ – карбонат, сульфат, гидроксид, оксид металла; органических – бензойная кислота, глюкоза/фруктоза, ацетаниlid, лимонная кислота и др.).

Цель работы: определение методом ИК-спектроскопии кристаллических порошкообразных неорганических веществ, спрессованных в таблетки с KBr.

Теоретическая часть

1. Перетирание порошка

Таблетки, изготовленные из бромида калия особой чистоты, являются стандартным способом пробоподготовки в ИК-спектроскопии. Изготовление таблеток начинается с подготовки порошка для дальнейшего прессования. Размер частиц в перетертом порошке определяет качество получаемых спектров из-за возникновения рассеяния излучения на кристаллитах. Для того чтобы не происходило сильного эффекта рассеяния, частицы в порошке измельчают до размеров около 1 мкм. Для этого порошок или кристалл бромида калия совместно с исследуемым веществом тщательно растирают в яшмовой или агатовой ступке. Часто полученный гранулометрический состав порошка можно оценить по тактильным ощущениям, хорошо перемолотый порошок имеет мукообразное состояние [1].

2. Подготовка пресс-формы

После предварительной подготовки и тщательного взвешивания порошок необходимо поместить в пресс-форму. В зависимости от пресса и фирмы-изготовителя пресс-формы могут отличаться по конструкции. Но в любом случае важным является состояние

пресс-формы: она должны быть тщательно очищена и отполирована. Перед тем, как поместить порошок для прессования, саму пресс-форму разбирают, протирают спиртом и просушивают. Вату, ватные диски и другие ворсистые материалы использовать не рекомендуется, желательно применять специальные безворсовые салфетки.

3. Прессование

После помещения порошка в пресс-форму с помощью шпателя порошок аккуратно разравнивают и равномерно распределяют внутри пресс-формы. Это необходимо для обеспечения изготовления качественных однородных таблеток. Затем в пресс-форму помещают пуансон, немного прижимают его и всю конструкцию переносят под пресс (рис. 6).



Рис. 6. Гидравлический пресс, агатовая ступка и пресс-форма для изготовления таблеток [8]

Прессование происходит при давлении до 7 атм, давление контролируется показаниями манометра. После окончания прессования таблетку извлекают из пресс-формы и помещают либо в предварительно приготовленный контейнер для хранения образцов, например в эксикатор, либо в подготовленный держатель таблеток для проведения анализа.

4. Съемка спектров

4.1. Подготовка

ИК-спектрометр включают заранее. При пустом кюветном отделении нужно провести инициализацию и автокалибровку прибора.

4.2. Снятие фонового спектра

Кюветное отделение прибора содержит воздух. Молекулы газов, также как и другие соединения с ковалентными связями, имеют свои колебательные полосы на ИК-спектре. Перед началом съемки образцов снимают фоновый спектр пустой камеры прибора, этот спектр в дальнейшем автоматически учитывается и вычитается из спектра образца. Фон снимают в тех же условиях, в которых будет проходить и съемка образца, с учетом приставок, держателей и т. п.

4.3. Снятие спектра образца

После всех предварительных операций таблетку закрепляют в держателе и помещают в кюветное отделение. Важно контролировать прозрачность таблетки и отсутствие трещин и помутнений, которые могут помешать получению качественного спектра. Съемка проводится при закрытом кюветном отделении, полученные данные сохраняются в каталоге для последующего анализа и расшифровки.

Ход работы

1. Изучение теоретических основ метода ИК-спектроскопии.
2. Ознакомление с устройством прибора.
3. Проведение пробоподготовки изучаемых веществ, указанных преподавателем, (прессование в тонкие таблетки с KBr).
4. Снятие спектров пропускания с образцов.
5. Обработка полученных спектров.
6. Анализ и идентификация полученных спектров.
7. Представление результатов согласно требованиям по оформлению лабораторных работ.

Контрольные вопросы

1. Объясните, для чего необходимо применение бромида калия при проведении пробоподготовки и изготовлении таблеток.
2. Почему изготовленные образцы необходимо хранить в эксикаторе?
3. Что необходимо предпринять, если в полученном ИК-спектре, снятом с образца в виде таблетки с KBr, пики по интенсивности выходят за пределы шкалы, видны не полностью, обрезаны?

Лабораторная работа № 3.

Идентификация жидких соединений с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения на приставках НПВО и МНПВО

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (Shimadzu, Япония), приставки НПВО и МНПВО, справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), растворитель CCl_4 99,9 %, пипет-дозатор объемом 100–1000 мкл, набор жидких органических веществ для анализа (возможные вещества: гексан, бензол/толуол, этанол/изопропанол, уксусная кислота, анилин и др.).

Цель работы: идентифицировать индивидуальные жидкие соединения методом ИК-спектроскопии с помощью приставок НПВО и МНПВО.

Теоретическая часть

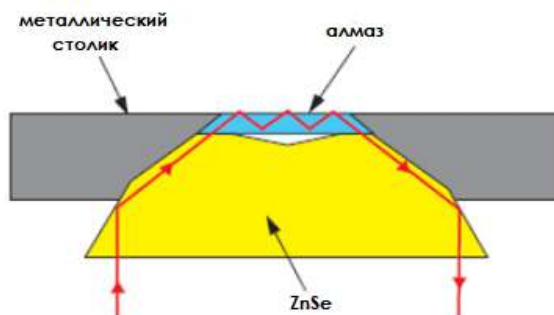
При получении спектров иногда бывает неудобно или невозможно использовать стандартные приемы пробоподготовки, такие как изготовление таблеток из бромида калия или использование соляных жидкостных кювет. Сам образец может быть объемным, непрозрачным или сильно поглощающим материалом. В таком случае удобно применять технику НПВО либо МНПВО, которая позволяет не использовать кюветы и таблетки. Спектр НПВО является информативным по отношению к поверхности образца, также можно проводить и качественный, и количественный анализ объектов.

При ИК-спектроскопии с применением приставки НПВО в основе работы – явление полного внутреннего отражения. Приставка представляет собой сложную оптическую систему, в которой ИК-излучение отражается зеркалом, попадает на кристалл, проходит сквозь него и в процессе подвергается полному внутреннему отражению.

При этом кристаллическая решетка материала кристалла находится под определенным углом и попадающее излучение выходит за пределы поверхности кристалла на очень маленькое расстояние. Поэтому очень важно обеспечить плотное прилегание поверхности образца к поверхности кристалла в приставке НПВО.

Из-за этого практически все приставки имеют специальное придавливающее приспособление, позволяющее обеспечить плотный контакт образца и кристалла. При полном внутреннем отражении излучение, вышедшее за пределы кристалла, взаимодействует с поверхностью образца, при этом часть излучения поглощается образцом, что позволяет получить полноценный спектр поглощения изучаемого вещества. Насколько глубоко излучение сможет проникнуть в исследуемый материал, зависит от многих факторов: длины волны, коэффициента преломления, угла падения луча и т. п.

а



б

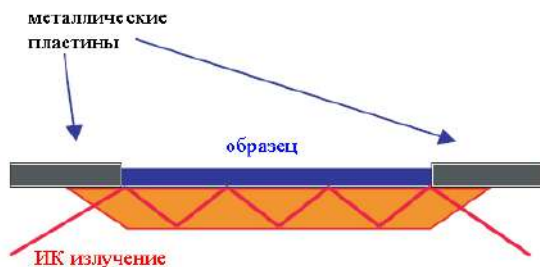


Рис. 7. Схема взаимодействия ИК-излучения с образцом в приставке НПВО (а) и МНПВО (б) [8]

Материал кристалла для приставки НПВО в ИК-спектроскопии должен иметь особые характеристики: большой коэффициент преломления, специфическую кристаллическую решетку. Коэффициент преломления используемого материала кристалла дол-

жен значительно превышать коэффициент преломления материала изучаемого образца. В используемой в лабораторном практикуме приставке НПВО в качестве такого материала применяется ZnSe (рис. 7). Селенид цинка – химически стойкий материал, на него не действуют сильные кислоты, растворы щелочей, окислители и другие агрессивные среды, что позволяет работать практически с любыми веществами. Нужно отметить, что механическая прочность кристалла дает возможность снимать спектры не только жидких веществ, но и твердых образцов, материалов, порошков без повреждения поверхности кристалла.

Ход работы

1. Изучение теоретических основ метода ИК-спектроскопии.
2. Ознакомление с устройством прибора.
3. Помещение изучаемого образца жидкости на столик приставки таким образом, чтобы кристалл был полностью закрыт.
4. Снятие спектров пропускания с образцов.
5. Обработка полученных спектров.
6. Анализ и идентификация полученных спектров.
7. Представление результатов согласно требованиям по оформлению лабораторных работ.

Контрольные вопросы

1. Почему в качестве растворителя в ИК-спетроскопии часто применяется CCl_4 ? Известны ли вам другие подходящие растворители?
2. Какие жидкие вещества затруднительно определять методом ИК-спектроскопии?
3. Для каких целей удобнее использовать приставку МНПВО, а для каких – НПВО?

Лабораторная работа № 4.

Идентификация кристаллических соединений с использованием нарушенного полного внутреннего отражения на приставках НПВО и МНПВО

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (*Shimadzu*, Япония), приставки НПВО и МНПВО, справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), агатовые ступки для перетирания, кристаллы КВг 99,99 % для ИК-спектроскопии 10 г, набор кристаллических порошкообразных веществ для анализа по 1–2 г (возможные варианты неорганических веществ – карбонат, сульфат, гидроксид, оксид металла; органических – бензойная кислота, глюкоза/фруктоза, ацетанилид, лимонная кислота и др.).

Цель работы: идентифицировать индивидуальные кристаллические порошкообразные соединения методом ИК-спектроскопии с помощью приставок НПВО.

Теоретическая часть

Приставки НПВО, используемые для снятия ИК-спектров, могут иметь разнообразную конструкцию, но наиболее удобными и часто встречающимися считаются горизонтальные, позволяющие быстро и легко проводить исследования и жидких, и твердых образцов в различной форме (порошок, пленка, твердый объемный объект сложной формы). Чаще всего такая приставка имеет столик с вмонтированным кристаллическим окошком (алмаз, ZnSe), приставка оснащена прижимным винтом, что позволяющим приводить в плотный контакт образец и кристалл. Общее изображение приставок такого вида показано на рис. 8.

Приставка устанавливается на ИК-спектрометре в кюветное отделение. Далее необходимо снять фон. Если перед этим проводили работы без приставки и фон уже снимался, необходимо его переснять в условиях нового эксперимента. Главным преимуществом работы с приставкой НПВО является то, что не приходится проводить дополнительную трудоемкую пробоподготовку. Если образец представляет собой крупные кристаллиты, их измельчают в агатовой ступке, затем образец помещают в центр кристалличе-

ского окошка и прижимают винтом до плотного контакта. После этого снимают спектр.



Рис. 8. Внешний вид приставок НПВО (а) и МНПВО (б) [9]

По окончании измерений образец удаляют и утилизируют, столик тщательно вытирают и протирают спиртом, также необходимо протереть и конус прижимного устройства.

Ход работы

1. Изучение теоретических основ метода ИК-спектроскопии.
2. Ознакомление с устройством прибора.
3. Проведение пробоподготовки изучаемых веществ (перетирание крупнокристаллических образцов).
4. Снятие спектров пропускания с образцов с помощью приставки НПВО или МНПВО.
5. Изучение приемов обработки полученных спектров.
6. Анализ и идентификация полученных спектров.
7. Представление результатов.

Контрольные вопросы

1. Как вы считаете, почему при работе на приставках нарушенного полного внутреннего отражения не требуется разбавлять образец бромидом калия?
2. Будет ли существенная разница при сравнении спектров, полученных на приставке НПВО и при исследовании вещества в таблетке с KBr? Ответ поясните.
3. Объясните, для чего необходимо использовать прижимное устройство в приставке при анализе образцов.

Лабораторная работа № 5.

Идентификация полимерных пленок методом ИК-спектроскопии

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (Shimadzu, Япония), справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), кюветный держатель пленок, приставка НПВО, набор пленочных образцов для определения (возможные варианты: полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, полистирол).

Цель работы: определение полимерных соединений, находящихся в виде пленок, методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

Теоретическая часть

Как правило, полимерные пленки, используемые человеком, имеют небольшую толщину, что позволяет без труда и специальной пробоподготовки получать качественный ИК-спектр при геометрии съемки на пропускание. Такие пленки легко закрепить в стандартном держателе, для этого потребуется всего 1 см² такого образца. Для более мелких образцов производители выпускают специальные держатели, позволяющие закрепить образцы размером 1 мм².

Трудности могут возникнуть при увеличении толщины пленки из-за усиления поглощения излучения веществом, в некоторых ситуациях форма спектра может быть несколько искажена из-за возникновения дополнительной интерференции в тонком плоскопараллельном пленочном слое. Волновые числа характеристических полос при этом остаются прежними, может поменяться форма, а также интенсивность пика, что не мешает идентификации веществ, но может затруднить проведение количественного анализа.

Данные затруднения можно избежать, если использовать приставки НПВО (однократно и многократно). В этом случае образец просто прижимается к поверхности кристалла прижимным винтом. При этом на спектр не оказывает влияния дисперсия, отсутствует рассеяние на образце и не мешает интерференция. Спектр формируют колебания связей только поверхностного слоя вещества толщиной несколько микрометров (мкм).

Ход работы

1. Изучение теоретических основ метода ИК-спектроскопии.
2. Ознакомление с устройством прибора и способами помещения образцов для съемки.
3. Снятие спектров с образцов с помощью приставки НПВО.
4. Снятие спектров с образцов с помощью кюветного держателя.
5. Обработка и сравнение полученных спектров разными способами.
6. Анализ и идентификация полученных спектров.
7. Представление результатов.

Контрольные вопросы

1. Какие ограничения на геометрию образцов накладываются при использовании держателя для образцов при снятии спектра на пропускание?
2. Можно ли качественно отличить полиэтилен от полипропилена по ИК-спектру? Ответ поясните.
3. Как влияет толщина полимерной пленки на полученные спектры при снятии спектра на пропускание и на приставке НПВО?

Лабораторная работа № 6.

Определение состава смесей веществ методом ИК-спектроскопии

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (Shimadzu, Япония), справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), приставки НПВО и МНПВО, смесь двух жидких органических соединений, смесь двух кристаллических порошкообразных неорганических веществ по выбору преподавателя (бензол/гексан, спирт / карбоновая кислота, глюкоза/ацетанилид).

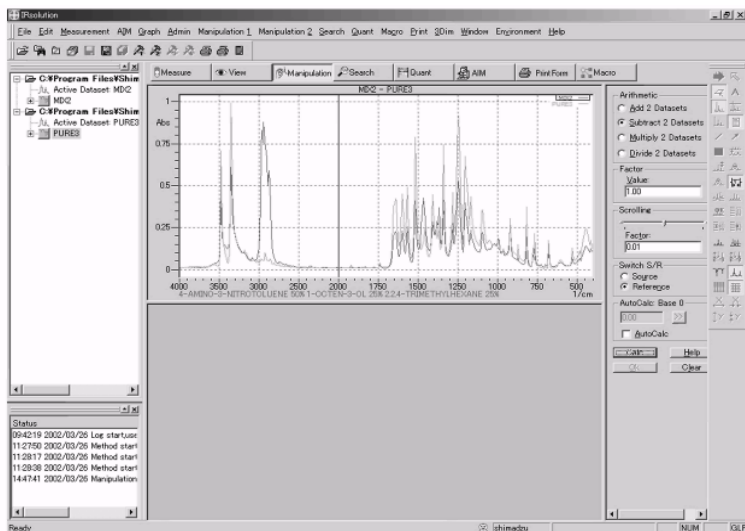
Цель работы: определение состава смеси двух веществ методом ИК-спектроскопии.

Теоретическая часть

Исследование смесей с помощью ИК-спектроскопии относится к категории более сложных задач. Компоненты смеси не должны между собой вступать в химические взаимодействия. Спектр каждого компонента вносит вклад в формирование общего суммарного спектра всей смеси целиком. Если сравнивать полученный спектр смеси со спектрами одного или нескольких ее компонентов, то можно определить разницу между ними и получить результирующий остаточный спектр, который будет характеризовать неопределенный компонент. Данный подход реализуется путем вычитания спектров и проводится в процессе обработки данных с помощью программного обеспечения.

В качестве режима фотометрии при обработке спектра в основном используется режим поглощения, т. к. в соответствии с законом Ламберта–Бера (формула (6), лабораторная работа № 7) величина поглощения зависит от концентрации. Обработка спектров пропускания происходит после их автоматического преобразования в спектры поглощения. Значения необходимых параметров следует вводить на основе преобразованного спектра поглощения.

a



б

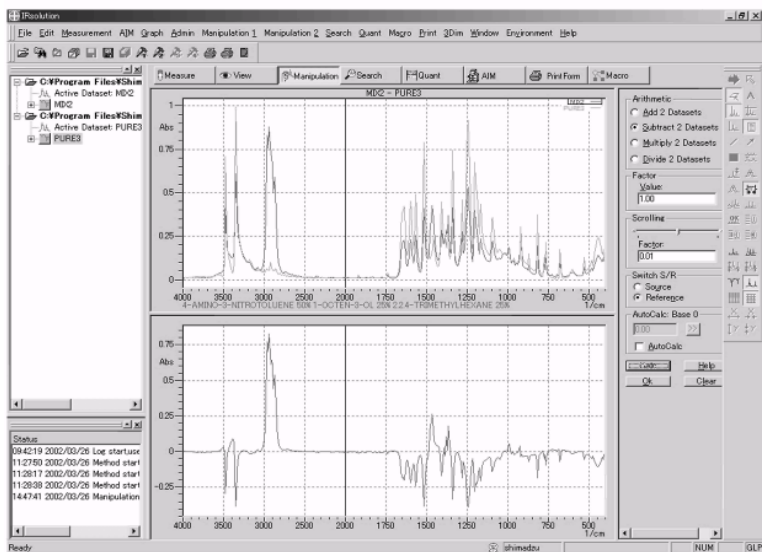


Рис. 9. Исходное наложение спектров (*a*) и результат вычитания (*б*) [8]

Порядок проведения вычитания спектров в программе *IRSolution* (Shimadzu)

1. В режиме просмотра откройте файлы [mix2.smf] и [pureS.smf] и нажмите функциональную кнопку спектра [mix2.smf], чтобы он стал активным.

2. Нажмите [Dataset] (набор данных) в опускающемся меню команды [Manipulation2] (обработка данных 2) для автоматического переключения в окно [Manipulation], в котором высвечивается спектр [mix2.smf] и экран арифметического расчета.

3. Нажмите двойным щелчком [pureS] в окне древовидного просмотра для наложения спектров (рис. 9).

4. Выберите [Subtract 2 Datasets] (вычитание двух спектров) в [Arithmetic] (арифметический расчет) и нажмите [Calc] (расчет). После этого результат расчета высветится в нижней части экрана.

Ход работы

1. Изучение теоретических основ метода ИК-спектроскопии.
2. Ознакомление с устройством прибора и работой приставок МНПВО и НПВО.
3. Снятие спектров жидких образцов с помощью приставки НПВО.
4. Снятие спектров твердых образцов с помощью приставки НПВО.
5. Обработка и разделение полученных спектров, идентификация каждого из двух веществ.
6. Представление результатов.

Контрольные вопросы

1. Возможно ли методом вычитания спектров проанализировать смесь гексана и гептана? Ответ обоснуйте.
2. Можно ли провести количественный анализ смеси?
3. Можно ли методом вычитания спектров проанализировать трехкомпонентную смесь?

Лабораторная работа № 7.

Количественный анализ жидких органических веществ методом ИК-спектроскопии

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (*Shimadzu*, Япония), справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), приставка МНПВО, набор посуды для приготовления серии градуировочных растворов, CCl_4 99,9 % (для ИК- или УФ-спектроскопии) 100 мл, органическое вещество (н-гексан или бензол) 50 мл, пипет-дозатор объемом 100–1000 мкл.

Цель работы: с помощью метода ИК-спектроскопии определить неизвестную концентрацию вещества в растворе CCl_4 .

Теоретическая часть

Для количественного анализа в ИК-спектрометре *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (*Shimadzu*, Япония) используется программное обеспечение *IRsolution* или *LabSolution* с функциями «Метод калибровки по множеству точек» и «Метод множественной линейной регрессии».

Количественными методами, в которых для расчетов используется значение светопоглощения, являются метод калибровочной кривой (по множеству точек / по одной точке), метод множественной линейной регрессии и метод PLS. Среди них более широко используется метод калибровочной кривой, причем не только при анализе с применением ИК-спектроскопии.

В методе калибровочной кривой используется закон Ламберта–Бера и выполняется количественный анализ неизвестной пробы путем получения уравнения регрессии (калибровочной кривой), которое представляет собой зависимость между интенсивностью пика (высоты или площади пика поглощения) исследуемого компонента и его концентрацией в спектрах стандартных проб с известной концентрацией.

Закон Ламберта–Бера

Рассмотрим суть закона Ламберта–Бера [10; 11]. Если интенсивность падающего света – I_0 , а интенсивность света, прошедшего

через вещество – I_1 , то зависимость между ними описывается уравнением

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl}, \quad (6)$$

где ε – коэффициент экстинкции; C – концентрация вещества; l – длина оптического пути.

Пропускание (T , %) и поглощение (Abs) вычисляются следующим образом:

$$T = I_1/I_0 \cdot 100 = 10^{-\varepsilon Cl} \cdot 100 (\%). \quad (7)$$

Количественный анализ с использованием данного метода легко выполним, т. к. калибровочную кривую можно построить с применением нескольких стандартных проб. Однако для построения калибровочной кривой необходимо использовать только те пики поглощения исследуемого компонента, которые наименее подвержены влиянию пиков других компонентов. При количественном анализе нескольких компонентов калибровочная кривая должна быть построена для каждого из них по пикам, соответствующим только данным компонентам.

Зависимость между пропусканием и концентрацией (C) описывается с помощью экспоненциальной функции. При определении концентрации вещества величина оптического пути и коэффициент экстинкции являются константами. Соответственно, величина поглощения линейно зависит от концентрации вещества. По этой причине во время измерений для количественного анализа обычно используется режим поглощения (Abs).

Для построения калибровочной кривой необходимо сначала измерить спектры нескольких стандартных проб и спектр неизвестной пробы.

Загруженные данные (снятые спектры) будут зарегистрированы в таблице (рис. 10) в колонке спектров. После этого вводятся известные концентрации стандартных проб напротив соответствующего зарегистрированного спектра в колонку концентраций «Concentration». Построение калибровочной кривой и расчет концентрации неизвестной пробы происходят автоматически (рис. 10).

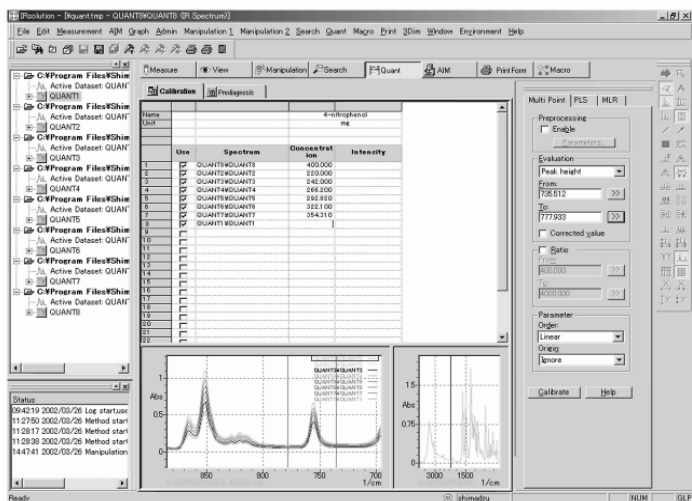


Рис. 10. Построение калибровочного графика и определение неизвестной концентрации вещества [8]

Ход работы

1. Изучение теоретических основ метода ИК-спектроскопии.
2. Ознакомление с устройством прибора и работой приставок МНПВО.
3. Снятие спектров ряда приготовленных градуировочных растворов на приставке.
4. Построение в программе градуировочного графика и заполнение таблицы концентраций.
5. Снятие спектра пробы с неизвестной концентрацией и определение ее концентрации по ранее установленному графику.
6. Обработка спектров и расчет концентрации в программе.
7. Представление результатов.

Контрольные вопросы

1. Насколько точно можно определить концентрацию неизвестной пробы описанным методом? Каково должно быть минимальное содержание вещества в пробе для уверенного определения методом ИК-спектроскопии?
2. В каких координатах строится градуировочный график?
3. Что влияет на выбор пика, используемого для построения калибровки?

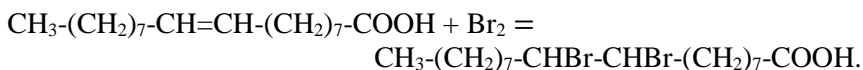
Лабораторная работа № 8. Определение константы скорости реакции взаимодействия олеиновой кислоты с раствором брома в CCl_4

Необходимое оборудование и материалы: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье *IRAffinity-1s*, *IRPrestige-21* (Shimadzu, Япония), справочная информация по характеристическим пикам колебаний в ИК-области (см. приложение), приставка МНПВО, раствор брома в CCl_4 0,1 % масс. 100 мл, олеиновая кислота ч. д. а. 100 мл, пипет-дозатор объемом 100–1000 мкл.

Цель работы: изучить кинетику реакции бромирования олеиновой кислоты.

Теоретическая часть

Реакция бромирования олеиновой кислоты является гомогенной и описывается уравнением



Одним из главных факторов, влияющих на скорость гомогенных реакций, протекающих в жидкой фазе, является концентрация исходных веществ. После начала химической реакции вещества начинают взаимодействовать, их концентрация уменьшается, что приводит к изменению скорости реакции. При описании данного вопроса выделяют истинную и среднюю скорости.

Скорость реакции (V) можно определить, если знать количества веществ, которые вступили в реакцию, или количества образовавшихся в ходе реакции веществ, отнесенных к единице времени [12; 13]. При этом можно учитывать изменения концентрации исходных веществ или продуктов за время протекания прямой реакции. Расчет можно произвести по формуле

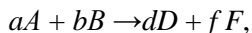
$$V = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (8)$$

где τ_1 и τ_2 – начальный и конечный момент времени соответственно; C_1 и C_2 – исходная и конечная молярная концентрация. По формуле (8) рассчитывается средняя скорость $v_{\text{ср}}$. При расчете истинной скорости реакции учитывают уменьшение концентрации исходного вещества за бесконечно малый отрезок времени, при этом

соотношение имеет минус с правой стороны, который указывает на уменьшение скорости из-за расхода веществ на взаимодействие:

$$V = -\frac{dc}{d\tau}. \quad (9)$$

Если представить уравнение гомогенной реакции в общем виде



то выражение для скорости прямой реакции согласно закону действующих масс можно записать так:

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (10)$$

где C_A и C_B – концентрации исходных веществ, моль/л; k – константа скорости (коэффициент пропорциональности); a и b – стехиометрические коэффициенты.

Коэффициент пропорциональности находится в зависимости от некоторых факторов, в том числе природы реагирующих веществ, наличия катализатора, температуры, его также называют константой скорости реакции, при этом k не зависит от концентрации реагирующих веществ. Физический смысл константы указывает на то, какая часть соударений взаимодействующих молекул будет эффективной и приведет к взаимодействию. В целом можно принять, что число столкновений, как и скорость реакции, пропорциональна концентрациям веществ A и B .

В зависимости от числа соударяющихся частиц за один элементарный акт выделяют моно-, би- и тримолекулярные (что бывает существенно реже) реакции. Еще одной важной характеристикой является порядок реакции. Порядок реакции может иметь разные значения, например 0, 1, 2, 3. Известны процессы со сложными механизмами протекания, в которых порядок реакции имеет дробное значение. Для элементарных реакций порядок и молекулярность совпадают. В целом порядок зависит от вида (функции) уравнения (10). Определение порядка реакции – важная задача химической кинетики. Порядок можно определить графическим методом или методом подбора кинетического уравнения. Если реакция нулевого порядка, то комбинация уравнений (9) и (10) приведет к линейной зависимости концентрации от времени. Для 1-го порядка получаем линейную зависимость натурального логарифма концен-

трации от времени [2; 13], а для 2-го – зависимость будет линейной для величины обратной концентрации от времени (рис. 11).

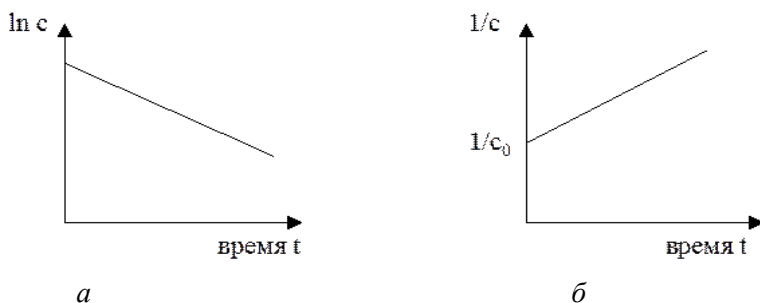


Рис. 11. Определение порядка реакций графическим методом: *а)* первый порядок; *б)* второй порядок

Еще одна величина, характеризующая протекание реакции – время или период полупревращения ($\tau_{1/2}$). За время $\tau_{1/2}$ должна прореагировать половина исходного вещества.

Связь порядка реакции с выражением константы скорости и периодом полупревращения показаны в табл. 3 (C_0 – начальная концентрация реагента) [13].

Таблица 3. **Определение кинетических параметров**

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Константа скорости	Период полупревращения
0	$V = k \cdot C^0$	$k = \frac{1}{\tau}(C_0 - C)$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$V = k \cdot C^1$	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$V = k \cdot C^2$	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{C_0 - C}{C \cdot C_0} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$V = k \cdot C^3$	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{C_0^2 - C^2}{2 C_0^2 \cdot C^2} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2 C_0^2}$

Для определения концентрации олеиновой кислоты сначала нужно построить градуировочный график. Необходимо приготовить серию растворов олеиновой кислоты в CCl_4 с различными концентрациями, например 3,17; 2; 1,5; 1,0; 0,5 моль/л, снять спектр для каждого раствора и в координатах «интенсивность–

концентрация» (пример на рис. 12) по выбранному характеристическому пику построить калибровочную кривую.

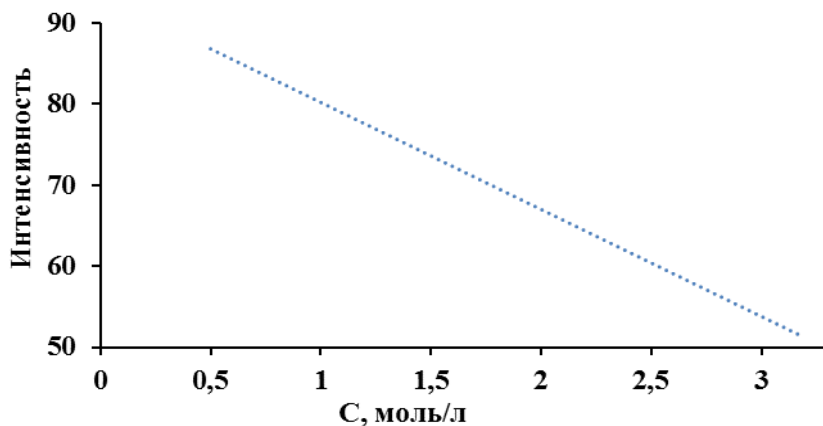


Рис. 12. Зависимость интенсивности пика $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ олеиновой кислоты от ее концентрации (пример)

Определенный график зависимости позволяет по изменению интенсивности пика определить концентрацию олеиновой кислоты в любой момент времени.

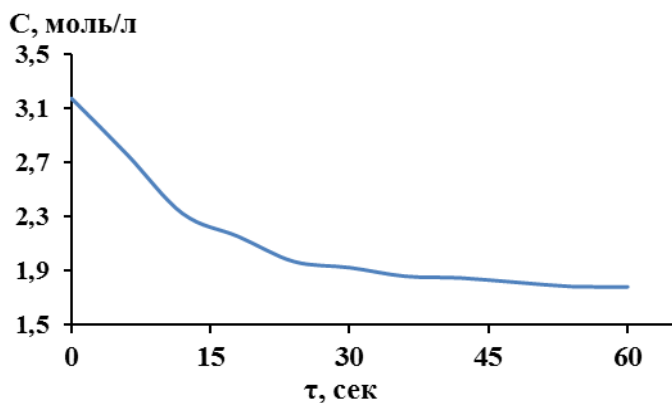


Рис. 13. Зависимость изменения концентрации олеиновой кислоты от времени

После начала реакции при снятии спектра определяют изменение интенсивности пика $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ с интервалом 10 с. Для

определения порядка реакции строят график зависимости «концентрация–время». Пример представлен на рис. 13.

Определение порядка реакции производится графическим методом. Если на основании полученных экспериментально значений концентрации (C) получается линейная зависимость $\ln C = f(\tau)$, то данная реакция имеет 1-й порядок (рис. 11, *а*). Если же линейная зависимость получается при условии $1/C = f(\tau)$, то это означает, что реакция 2-го порядка (рис. 11, *б*).

После построения графика необходимо провести линию тренда. Если окажется, что оба графика имеют вид прямой линии, то выбирается тот, у которого коэффициент корреляции линии тренда ближе к 1.

После определения порядка реакции находят среднюю константу скорости реакции, период полупревращения и мгновенные скорости с использованием необходимых формул для расчетов из табл. 3.

Ход работы

1. Приготовление градуировочных растворов олеиновой кислоты.
2. Снятие спектров градуировочных растворов на приставке НПВО и построение градуировочной зависимости.
3. Изучение кинетики реакции бромирования олеиновой кислоты. К 150 мкл олеиновой кислоты, помещенной в приставку МНПВО, добавляют 100 мкл 0,1%-го раствора Br_2 в CCl_4 . Спектры снимают через 0, 10, 30, 50 и 70 с после начала реакции.
4. Построение градуировочного графика и определение изменения концентрации олеиновой кислоты в каждый момент времени.
5. Построение графика зависимости $C = f(\tau)$.
6. Определение порядка кинетической реакции.
7. Определение константы скорости кинетической реакции.
8. Определение периода полупревращения.
9. Определение скорости химической реакции.
10. Занесение полученных результатов в табл. 4.
11. Подготовка отчета о проделанной работе.

**Таблица 4. Определение некоторых кинетических параметров
реакции бромирования олеиновой кислоты**

τ , с	C , моль/л	Порядок реакции	k	$\tau_{1/2}$, с	V , моль/(л·с)
0					
10					
30					
50					
70					
Среднее значение					

Контрольные вопросы

1. Какую размерность может иметь константа скорости? От чего зависит размерность константы?
2. Будут ли совпадать константы скорости прямой и обратной реакции для одного процесса? Ответ обоснуйте.
3. Чем отличается средняя скорость реакции от мгновенной?

Библиографический список

1. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
2. Колесник, И.В. Инфракрасная спектроскопия: методич. разработка / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. – Москва : Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2011. – 88 с.
3. Тарасевич, Б.Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии / Б.Н. Тарасевич. – Москва : Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2012. – 55 с.
4. Егоров, Н.Б. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов : уч.-метод. указания по курсу «Физико-химические методы анализа» / Н.Б. Егоров, В.В. Шагалов. – Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2008. – 20 с.
5. Егоров, А.С. Инфракрасная фурье-спектроскопия : электрон. уч.-метод. пособие / А.С. Егоров. – Нижний Новгород : Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 2012. – 40 с.
6. Методы оптической спектроскопии: метод. пособие / под ред. И.И. Кулаковой, О.А. Фёдоровой, А.В. Хорошуткина. – Москва : Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2015. – 117 с.
7. Харланов, А.Н. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов: уч.-метод. пособие / А.Н. Харланов, М.И. Шилина. – Москва : Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2011. – 110 с.
8. Системное руководство пользователя к прибору IRAffinity-1s : инструкция. Корпорация Shimadzu, Япония, 2007. – 137 с.
9. Shimadzu : официал. сайт компании [Интернет-ресурс]. – URL: <https://www.shimadzu.ru/> (дата обращения: 19.06.2020).
10. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. Т. 2 / Ю.А. Золотов. – Москва : Высш. шк., 2004. – С. 206–207.
11. Краснокутская, Е.А. УФ-, ИК-спектроскопия : уч. пособие / Е.А. Краснокутская. – Томск : Изд-во Томск. политех. ун-та, 2020. – 59 с.
12. Плисс, Е.М. Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций : метод. указания / Е.М. Плисс, И.В. Тихонов, А.И. Русаков. – Ярославль : Изд-во Яросл. гос. ун-та им. П.Г. Демидова, 2013. – 76 с.
13. Еремин, В.В. Основы общей и физической химии : учебное пособие для вузов / В.В. Еремин, А.Я. Борщевский. – Долгопрудный : Интеллект, 2012. – 848 с.
14. Преч, Э. Определение органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффельтер ; пер. с англ. Б.Н. Тарасевич. – Москва : Мир ; Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

15. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справоч. матер. / Б.Н. Тарасевич. – Москва : Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2012. – 55 с.

Приложение. Основные характеристические колебания в ИК-спектроскопии [11; 14; 15]

Алканы

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
C–H	3000–2800	Валентные	Переменная интенсивность
C–H (CH ₃ –)	1470–1430 1395–1365	Деформационные	Средняя интенсивность
C–H (–CH ₂ –)	1475–1450 770–720	Деформационные	Средняя интенсивность

Алкены

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
C=C	1690–1635	Валентные	Слабая интенсивность, смещается до 1650 при сопряжении с другими группами
=CH ₂	3095–3075	Валентные	Средняя интенсивность, может быть несколько полос
=CH	3040–3010	Валентные	Средняя интенсивность, может быть несколько полос
=CH	1420–1290	Деформационные	

Алкины

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
$\text{C}\equiv\text{C}$	2260–2100	Валентные	Слабые полосы, в симметричных структурах могут отсутствовать
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3340–3250	Валентные	Сильная полоса, характерна для концевой тройной связи
$\equiv\text{C}-\text{H}$	700–600	Деформационные	Сильная интенсивность
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$	2260–2200	Валентные	Средняя интенсивность, алкилнитриты, арилнитриты

Арены

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
$\text{C}-\text{H}$	3080–3030	Валентные	Слабая или переменная интенсивность, обычно несколько полос
$\text{C}-\text{C}$	1625–1575, 1525–1475	Валентные	Колебания ароматического кольца, несколько полос переменной интенсивности
$\text{C}-\text{H}$	1225–950 1000–650	Деформационные	Слабая интенсивность. По характеру полос определяют тип замещения в кольце

Спирты и фенолы

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
O–H	3650–3200	Валентные	Переменная интенсивность, уширенный пик из-за наличия водородных связей
C–O	1260–970	Валентные	Сильная интенсивность. Можно определить первичные (1075–1000), вторичные (1125–1000) и третичные (1210–1100) спирты
C–O (фенолы)	1275–1150	Валентные	Сильная интенсивность

Простые эфиры, ацетали, пероксиды

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
C–O–C	1310–1000 (симм.) 1055–870 (асимм.)	Валентные	Сильная интенсивность, возможно расщепление
O–O–H	3450–3200	Валентные	Переменная интенсивность
C–O–O	1200–1000	Валентные	Сильная интенсивность
O–O	1000–800	Валентные	Слабая интенсивность

Альдегиды и кетоны

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
C–H	2900–2800, 2780–2680	Валентные	Слабая интенсивность
C=O	1740–1720 (алиф.) 1710–1685 (аром.) 1775–1650 (кетон.)	Валентные	Сильная интенсивность

Карбоновые кислоты и сложные эфиры

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
COO–H	3550–2500	Валентные	Переменная интенсивность. Уширенная полоса из-за образования водородных связей
C=O	1800–1650	Валентные	Сильная интенсивность. В сложных эфирах смещена на 1790–1650
C=O (ангидриды)	1870–1770 (симм.), 1800–1720 (асимм.)	Валентные	Сильная интенсивность
–COO– (карбоксилат-анион)	1650–1550 1400–1300	Валентные	Сильная или средняя интенсивность

Азотсодержащие соединения

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
NH ₂ NH	3500–3300 3450–3300	Валентные	Переменная интенсивность. Первичные амины дают две полосы, а вторичные – одну
NH ₃ ⁺ NH ₂ ⁺ NH ⁺	3000–2000	Валентные	Средняя интенсивность, широкая полоса
N–H	1650–1550, 850–700	Деформационные	Слабая интенсивность
–NO ₂	1660–1490 1390–1260	Валентные	Сильная интенсивность
N=O	1680–1450 (моно-), 1420–1250 (ди-)	Валентные	Очень сильная интенсивность
C=N	1690–1520	Валентные	Сильная интенсивность
N=N	1500–1400	Валентные	Слабая интенсивность

Серосодержащие соединения

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
S–H	2600–2540	Валентные	Слабая интенсивность
C–S	710–570	Валентные	Слабая интенсивность
S=O	1225–980	Валентные	Сильная интенсивность
SO ₂	1420–1000	Валентная	Очень сильная интенсивность

Другие функциональные группы

Группа	Поглощение, см ⁻¹	Вид колебаний	Примечание
C-Hal	1200–500	Валентные	Галогенангидриды (см ⁻¹): 1200–800 (F) 750–500 (Cl) 700–500 (Br) 600–500 (I)
Si-H	2250–2090	Валентные	Средняя интенсивность
Si-H	1010–700	Деформационные	Сильная интенсивность
P-H	2440–2275	Валентные	Средняя или слабая интенсивность
PO-H	2700–2650	Валентные	Слабая интенсивность
P=O	1300–960	Валентные	Сильная интенсивность

Учебное издание

Фадейкина Ирина Николаевна
Полотнянко Наталья Александровна

ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор Е. В. Григорьева
Технический редактор Е. В. Григорьева
Компьютерная верстка Е. В. Григорьева
Корректор Е. В. Григорьева

Подписано в печать 19.04.2021. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 3,83.
Тираж 23 экз. Заказ № 9.

ГБОУ ВО МО «Университет «Дубна»
141980, г. Дубна Московской обл., ул. Университетская, 19