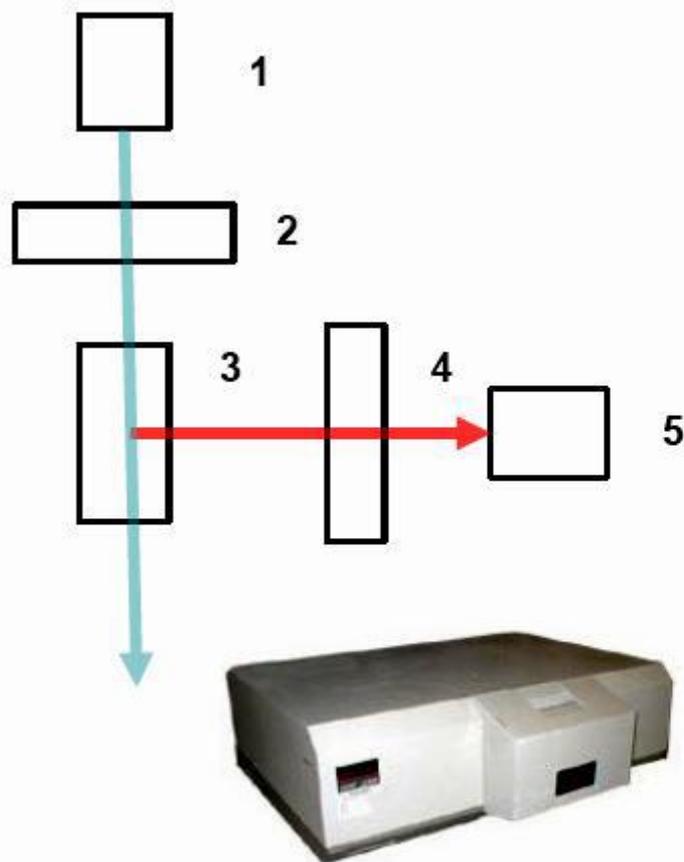


*Физико-
химические
методы
анализа*

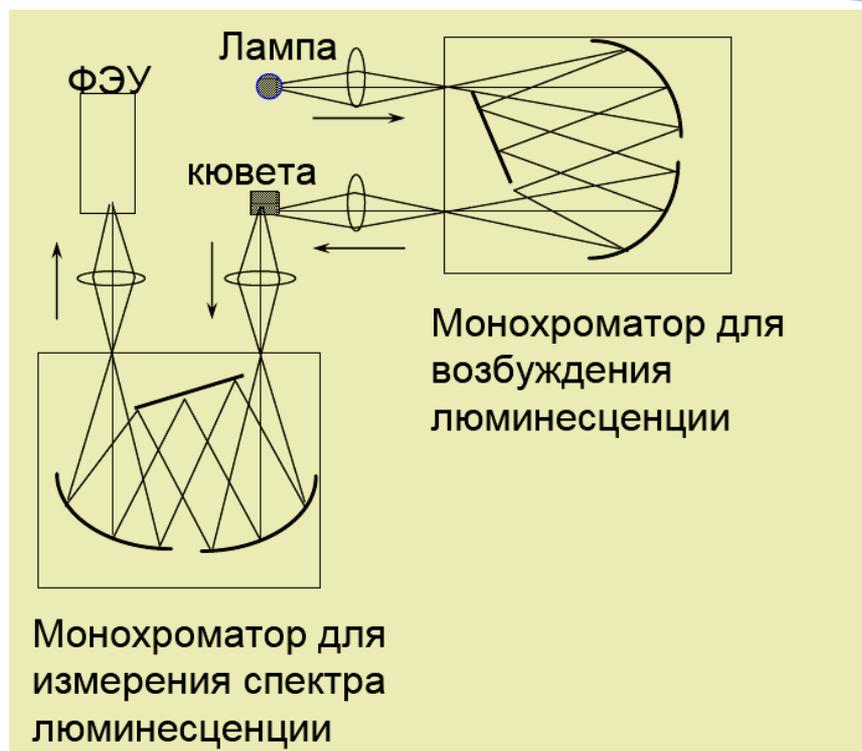
Измерения в люминесценции



- 1 – источник излучения
- 2 – фильтр (монокроматор) для возбуждающего излучения
- 3 – кювета (стекло)
- 4 – фильтр (монокроматор) для люминесценции
- 5 - фотоприемник

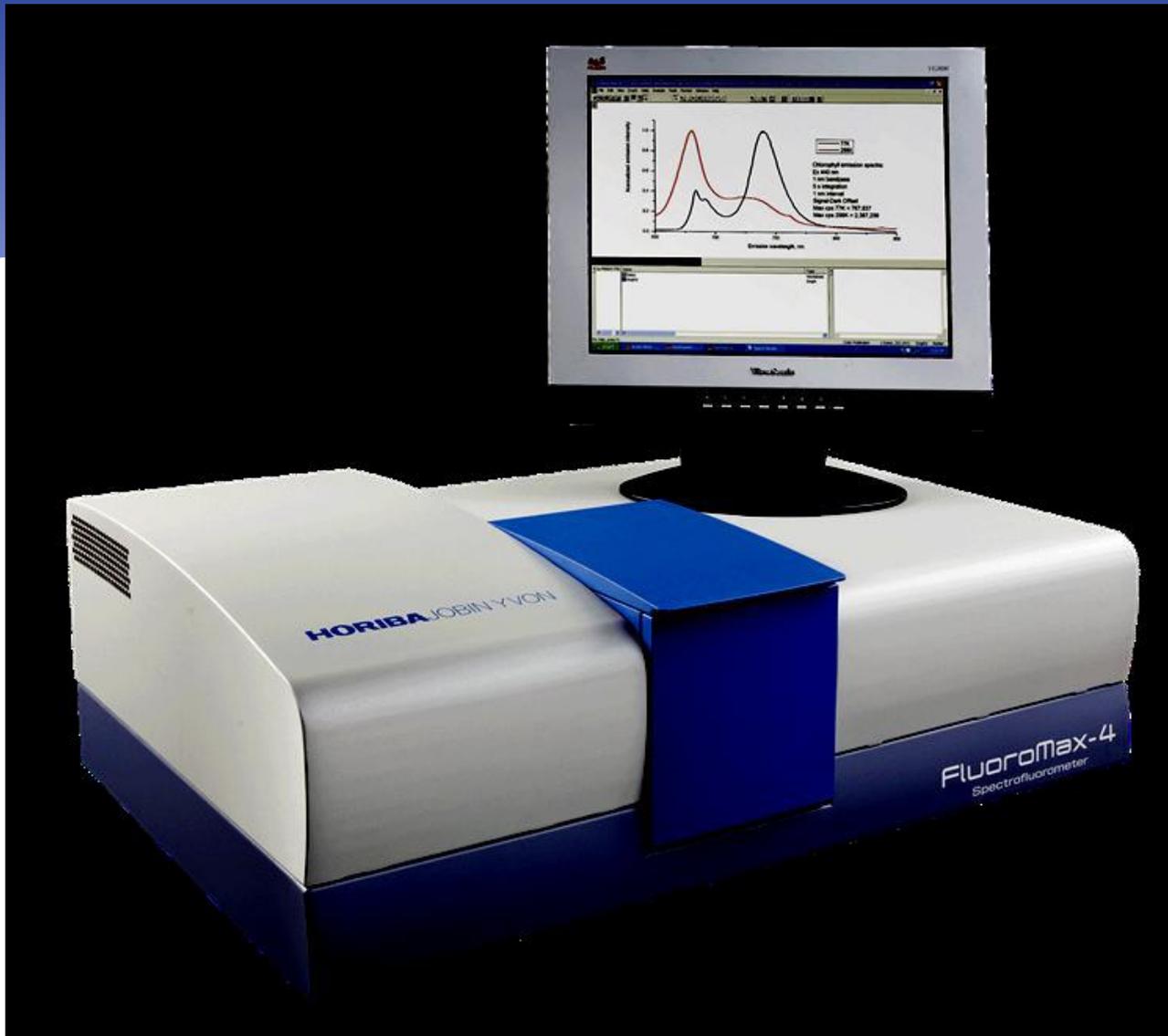


Схема спектрофлуориметра



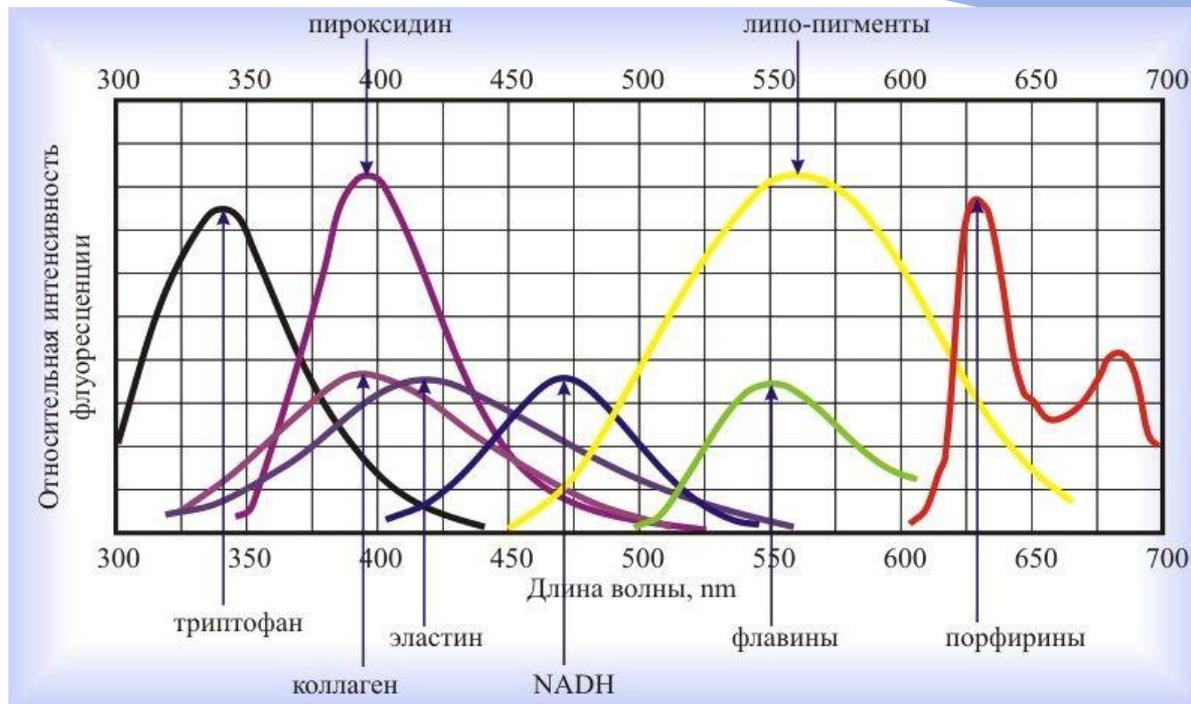
Для возбуждения люминесценции используется УФ-излучение. **Источники излучения** – газоразрядные лампы, чаще всего ртутно-кварцевые и ксеноновые

- * Измерение люминесцентного излучения чаще всего проводят под прямым углом к падающему лучу света, поэтому **кюветы должны быть прозрачны** во всех направлениях
- * Высококачественный прибор имеет 2 **монохроматора** – для регистрации спектра возбуждения и флуоресценции
- * **Приемником излучения** может служить глаз человека. В современных приборах используются фотоумножители (ФЭУ)
- * Для регистрации **фосфоресценции** необходимо устройство для охлаждения пробы и механический или электронный прерыватель, позволяющий облучать пробу короткими импульсами и тем самым отделять длительную фосфоресценцию от кратковременной флуоресценции



Спектрофлуориметр фирмы Horiba Fluoromax - 4

Качественный анализ



Идентификация веществ происходит в области минимального пересечения длин волн

Использование качественного анализа весьма ограничено вследствие накладывания спектров люминесцирующих веществ друг на друга

Качественный анализ

1. Спектр люминесценции есть индивидуальная характеристика люминесцирующего вещества. Спектры могут быть использованы для качественного люминесцентного анализа. Обычно такой анализ проводится визуально по цвету излучения.
 - * Качественный люминесцентный анализ применяют для исследования минералов, определения марок стёкол, сортов смазочных масел и т.п.
2. Очень чувствительны качественные **люминесцентные реакции**, используемые для обнаружения ионов
3. Возникновение или исчезновение люминесценции обычно наблюдается визуально при добавлении органических реагентов к растворам неорганических солей
 - * Так, ярко-зеленая люминесценция лития с 8-оксихинолином возникает в присутствии 0,1 мкг/мл Li,
 - * медь открывают по ярко синей люминесценции ее соединения с салицилалазином при концентрации 0,05 мкг/мл и т.д.

Количественный анализ

В основе количественного анализа лежит зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминесцирующего вещества

$$I_{\text{фл}} = K \cdot I_0 \cdot B_{\text{кв}} \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l$$

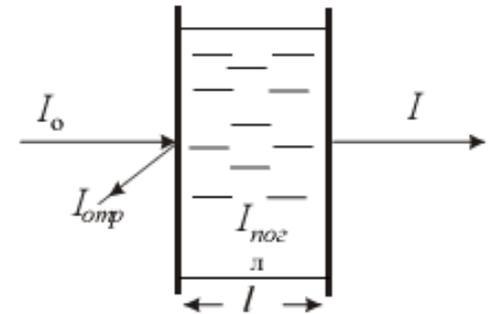
где K – коэффициент пропорциональности

$B_{\text{кв}}$ – квантовый выход люминесценции

I_0 – интенсивность возбуждающего света

ε – молярный коэффициент поглощения

l – толщина слоя раствора



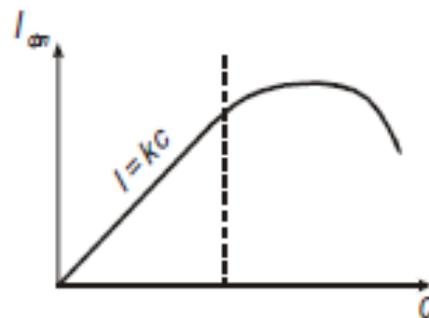
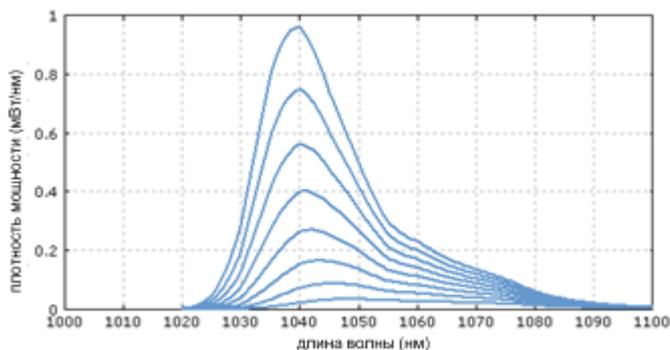
Это соотношение справедливо, если постоянны:

квантовый выход

интенсивность возбуждающего света

$$I = K \cdot c$$

- * Зависимость линейна в пределах 3-4 порядков величин концентрации (10^{-7} - 10^{-4} М)



- * При концентрациях $>10^{-4}$ М линейность графика нарушается из-за **концентрационного тушения люминесценции**, **самопоглощения** и др.

Факторы, влияющие на выход люминесценции

- * **Тушение** люминесценции происходит при столкновении возбужденной молекулы с другими, особенно парамагнитными (растворенный кислород), которые стимулируют процессы интеркомбинационной конверсии
- * **Повышение температуры** уменьшает выход люминесценции. Это связано с тем, что возрастает частота соударений, при которых происходит безызлучательная дезактивация возбужденных молекул. Поэтому определения проводятся, как правило, при комнатной температуре
- * **Присутствие посторонних веществ** также понижает выход люминесценции. Наиболее активные тушители люминесценции - катионы и анионы «тяжелых» элементов (I⁻, Br⁻, Cs⁺ и др.), парамагнитные ионы и молекулы (Mn²⁺, O₂ и др.), молекулы растворителя
- * **Самопоглощение** – состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества

Применение метода

Число флуоресцирующих веществ ограничено.

Метод применим для определения :

1. **веществ**, обладающих **собственной люминесценцией** (соединения U(VI), особенно уранил-иона UO^{2+} , РЗЭ и др.)
2. **ионов металлов** в виде комплексов с органическими реагентами:
 - * 8-оксихинолин и его производные (более 25 элементов, в т.ч. Li, Ca, Mg, Ba, Sc, Al, In, Ga)
 - * оксиазо- и оксиазометиновые соединения (Al, Ga, Mg и др.)
 - * полиоксифлавоны (Zr, Hf, Sn, Th, Al, Be)
 - * родаминовые красители (Au, In, Ga, Hg, V, Te и др.)
3. **органических веществ** - конденсированных полиароматических систем (антрацен, флуорен, флуоресцеин, ...)
4. **кристаллофосфоров** или твёрдых растворов. Обычно их получают спеканием основного вещества (ZnS, CdS, CaS, SrS и др.) с активатором (соединения Ag, Cu, Mn, Se и др.) и плавнем (NaCl, $NaNO_3$, KCl, CaF_2 и др.).

- * Кристаллофосфоры обозначают химическими символами основного вещества, образующего кристаллическую структуру активатора и плавня. Например, запись $ZnS \times Ag \times NaCl$ означает, что данный кристаллофосфор представляет собой сульфид цинка, активированный атомами серебра, и при синтезе его использован плавень — хлорид натрия
 - * В некоторых случаях кристаллофосфор удается получить сокристаллизацией активатора и основного вещества из насыщенного раствора последнего. Спектр люминесценции кристаллофосфора определяется типом активатора
- Например, уран в количестве 10^{-5} мкг можно определить с применением кристаллофосфора на основе NaF, сурьму в количестве 10^{-6} мкг – на основе CaO, редкоземельные элементы в количестве 10^{-6} мкг – на основе ThO_2

Чувствительность определения сопоставима , а иногда и превосходит атомно-спектроскопические методы:

селективность не очень высока

Флуориметрические определения

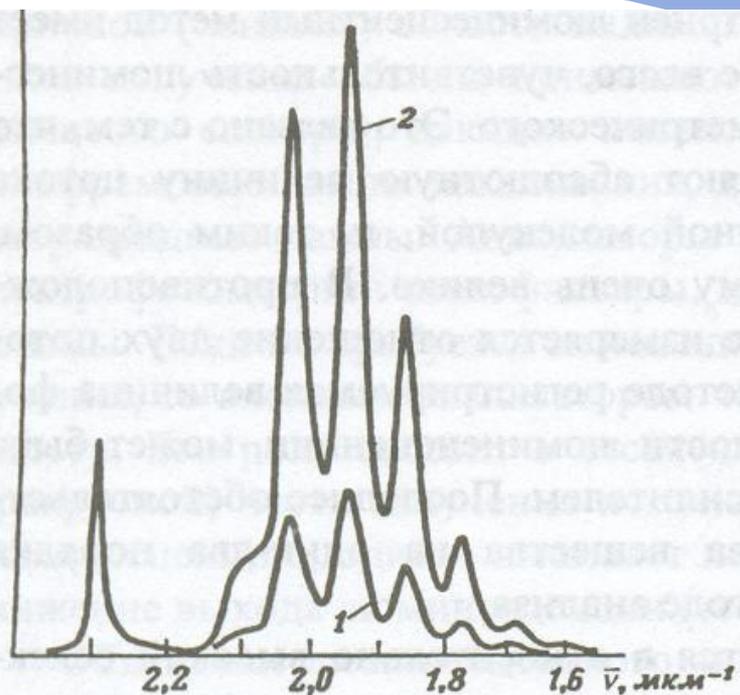


Рис. 11.62. Спектры люминесценции уранил-иона в H_2SO_4 ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, М):

1 — 0,05; 2 — 2,5

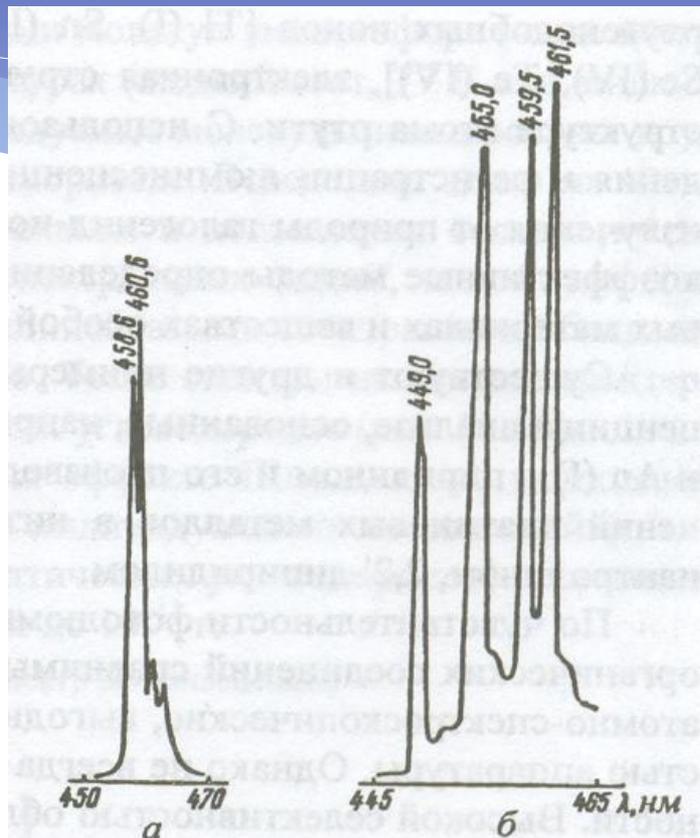
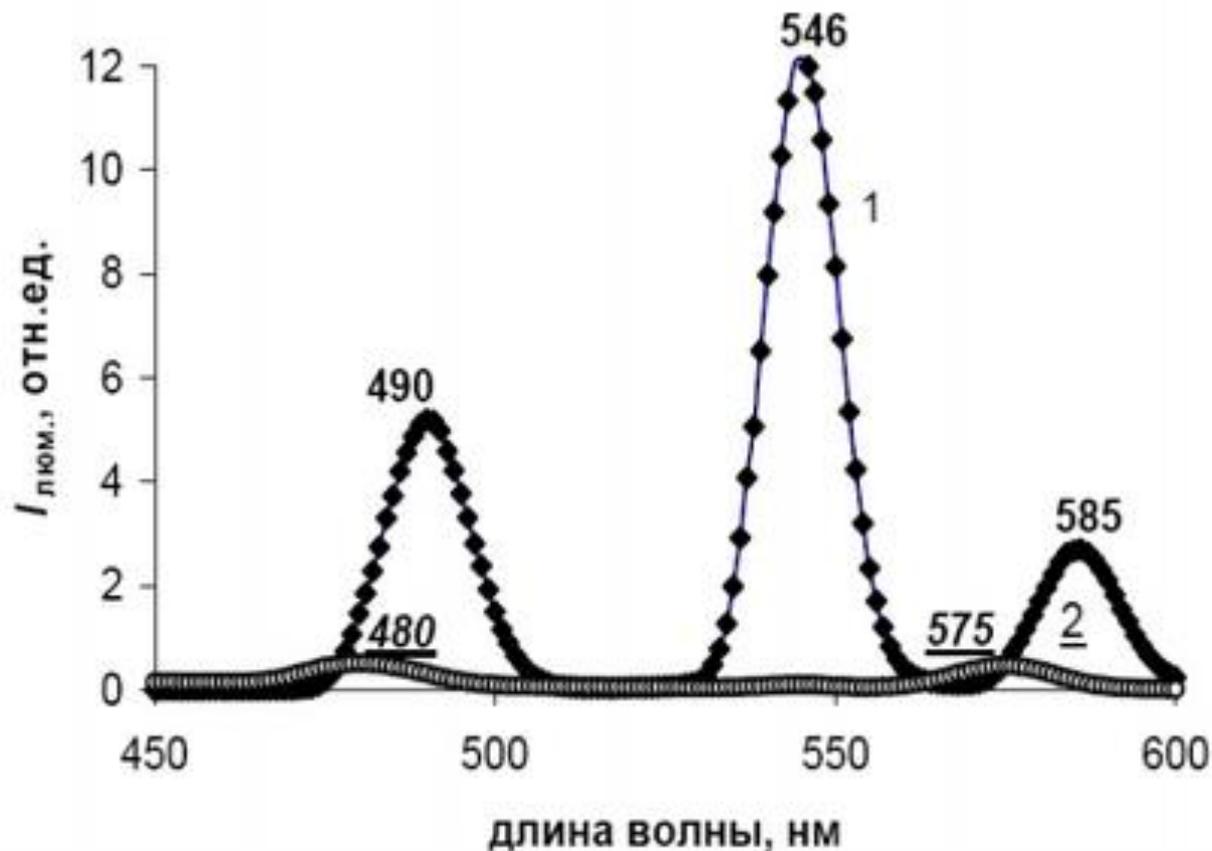


Рис. 11.63. Спектры люминесценции кристаллофосфоров, содержащих Tm^{3+} , в области 445—470 нм. Матрицы: а — LaOCl ; б — YOF

Флуориметрические определения



Спектры люминесценции комплексов Tb (III) – 1 и Dy (III) – 2 с 3-(6-бензодиоксанил)пиразол-5-карбоновой кислотой

Пределы обнаружения некоторых элементов

Элемент	Реагент	Предел обнаружения, мкг · мл ⁻¹
Al	3-Окси-2-нафтойная кислота	$2 \cdot 10^{-4}$
	Протравной синий 9	$5 \cdot 10^{-4}$
	Морин	$2 \cdot 10^{-4}$
	Салицилиден- <i>o</i> -аминофенол	$3 \cdot 10^{-4}$
	<i>N</i> -салицилиден-2-амино-3-оксифлуорен	$8 \cdot 10^{-4}$
В	Ацетилсалициловая кислота	$1 \cdot 10^{-2}$
	Бензоин	$1 \cdot 10^{-2}$
	Дибензоилметан	$5 \cdot 10^{-4}$
	Хинизарин	$1 \cdot 10^{-2}$
Mg	<i>N,N'</i> -бис(салицилиден)этилен-диамин	$1 \cdot 10^{-5}$
	<i>N,N'</i> -бис(салицилиден)-2,3-диаминобензофуран	$2 \cdot 10^{-3}$



В аналитической практике чаще используют фото- и хемилюминесценцию

- * Флуоресцентные измерения **более избирательны, чем спектрофотометрические**, поскольку зависят от двух длин волн: поглощаемого и испускаемого света
- * По сравнению с молекулярной абсорбционной спектроскопией метод обладает **большей чувствительностью**
 - * *(Это обусловлено тем, что метод относится к силовым, в котором выходной сигнал увеличивается с увеличением интенсивности излучения)*
- * **Пределы обнаружения для большинства соединений составляют $\sim 10^{-3}$ мкг/мл**, что на 1-2 порядка ниже, чем в абсорбционной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия



Спектральный диапазон

Спектроскопические методы	Спектральная область	Изменяют свою энергию
ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ	0,005 – 1,4 Å	ядра
РЕНТГЕНОВСКИЕ	0,1 – 100 Å	внутренние электроны
ВАКУМНАЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ	10 – 180 нм	валентные электроны
УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ	180 – 400 нм	валентные электроны
СПЕКТРОСКОПИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ	400 – 780 нм	валентные электроны
БЛИЖНЯЯ ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	780 – 2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	4000 – 400 см ⁻¹ 2500 – 25000 нм	молекулы (колебательная, вращательная энергии)
МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	0,75 – 3,75 мм	молекулы (вращательная энергия)
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	≈ 3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	0,6 – 10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

Определение и особенности ИКС

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ИКС) ПРИНАДЛЕЖИТ К ОБШИРНОЙ ГРУППЕ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ОСНОВАНА НА ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ПОГЛОЩЕНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ (0.8–1000 МКМ) СПЕКТРА

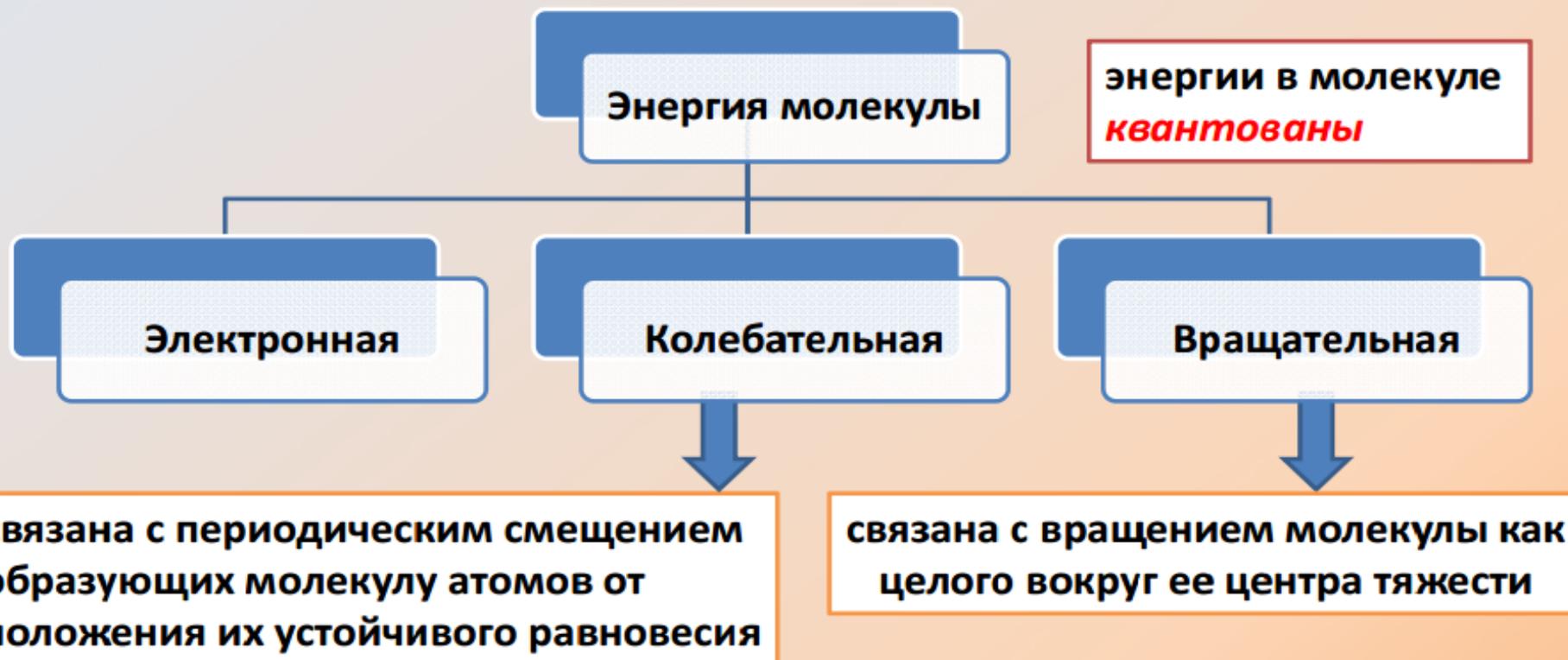
Поглощать инфракрасное (ИК) излучение могут только те молекулы веществ и соединений, у которых изменяется дипольный момент при колебаниях атомов

ИК-излучение расходуется только на изменение колебательной и вращательной энергии молекулы, не вызывая из-за недостатка поглощаемой энергии ($h\nu$) электронных переходов

Особенности ИКС

ИК-спектры более сложные, чем электронные спектры в видимой области, поскольку бóльшая часть поглощенной энергии затрачивается на колебательные процессы

ИК-спектры молекул характеризуются высокой информативностью



ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Основная энергетическая характеристика – Волновое число, см⁻¹

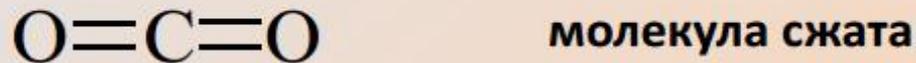
Является молекулярно-специфичным, что позволяет получать информацию о функциональных группах в молекуле - их типе, взаимодействиях и ориентациях

Является селективным по отношению ко многим органическим соединениям

Является методом количественного неdestructивного анализа, даже по отношению к неустойчивым соединениям. Позволяет определять содержание от 0.1% до 100%

Метод позволяет получать информацию о твердых, жидких и газообразных веществах, о поверхностях, о локальных областях и слоистых структурах

Колебательный спектр

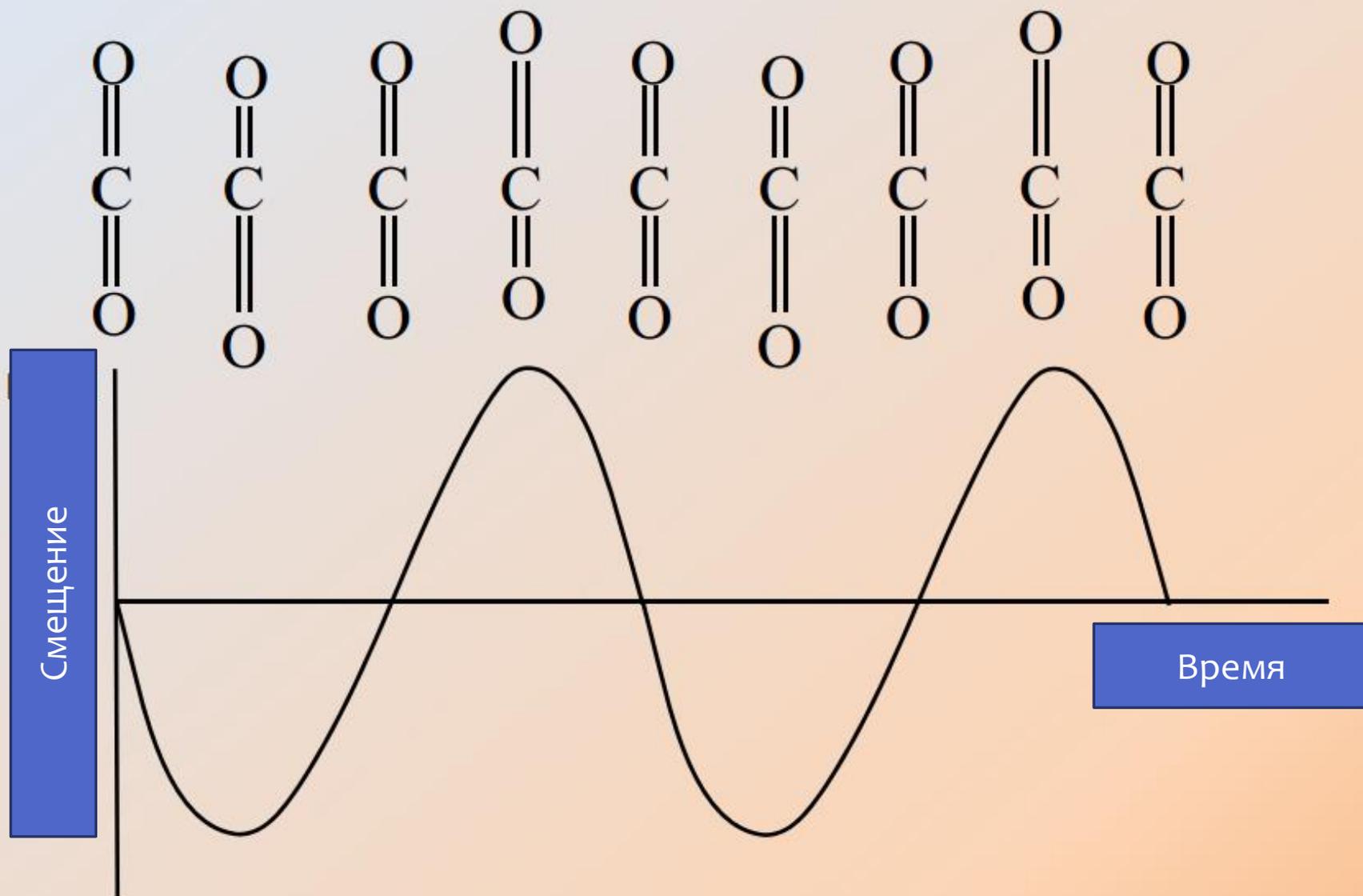


Симметричные валентные колебания молекулы CO_2

дипольный момент = 0

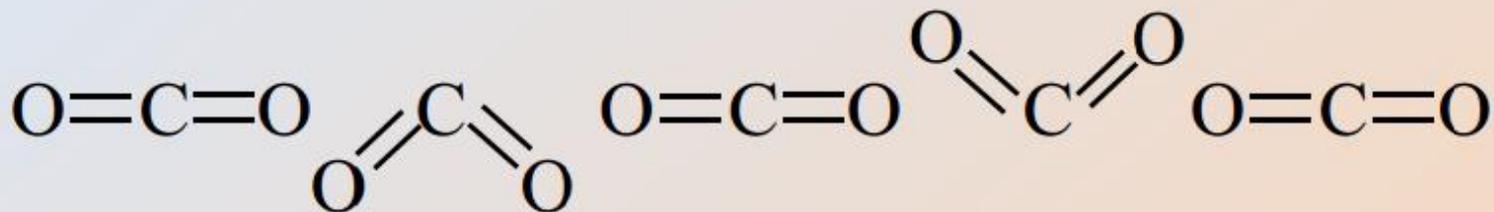
Колебательный спектр

Антисимметричные валентные колебания молекулы CO_2

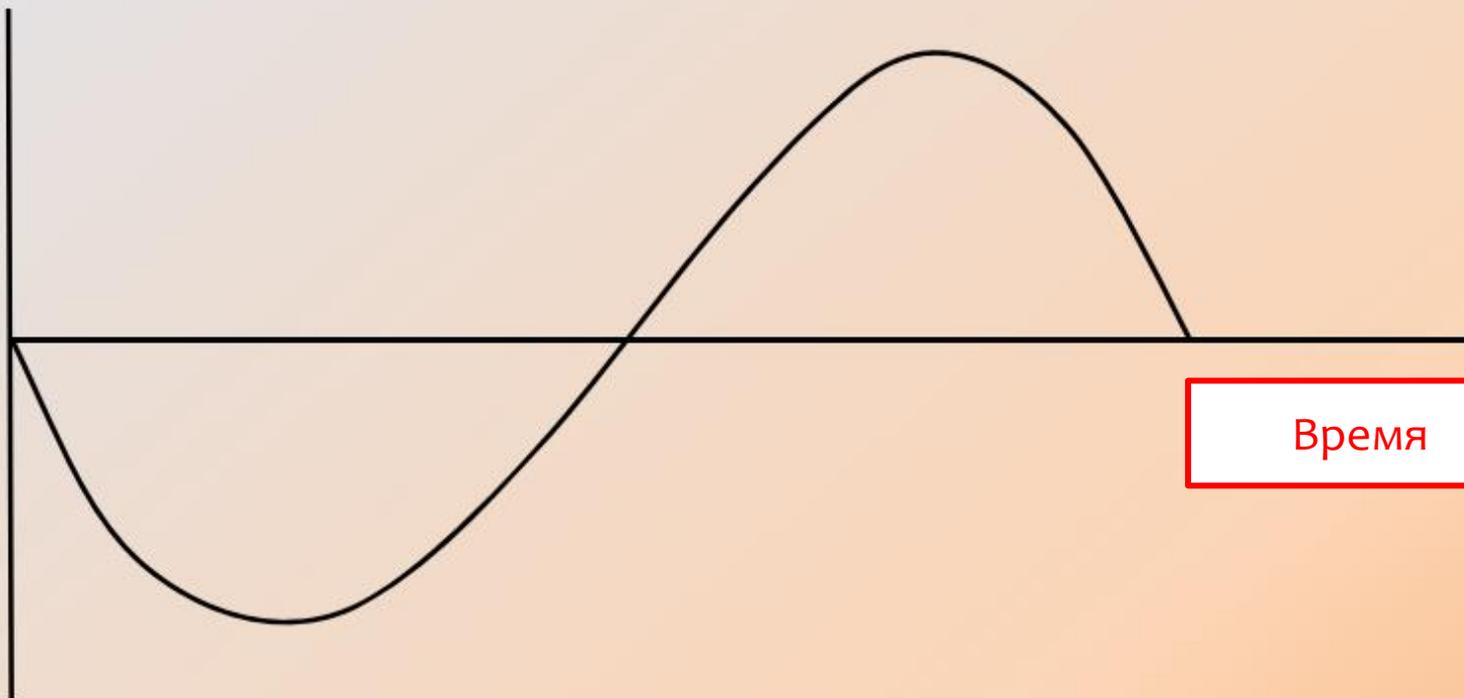


Колебательный спектр

Деформационные колебания молекулы CO_2

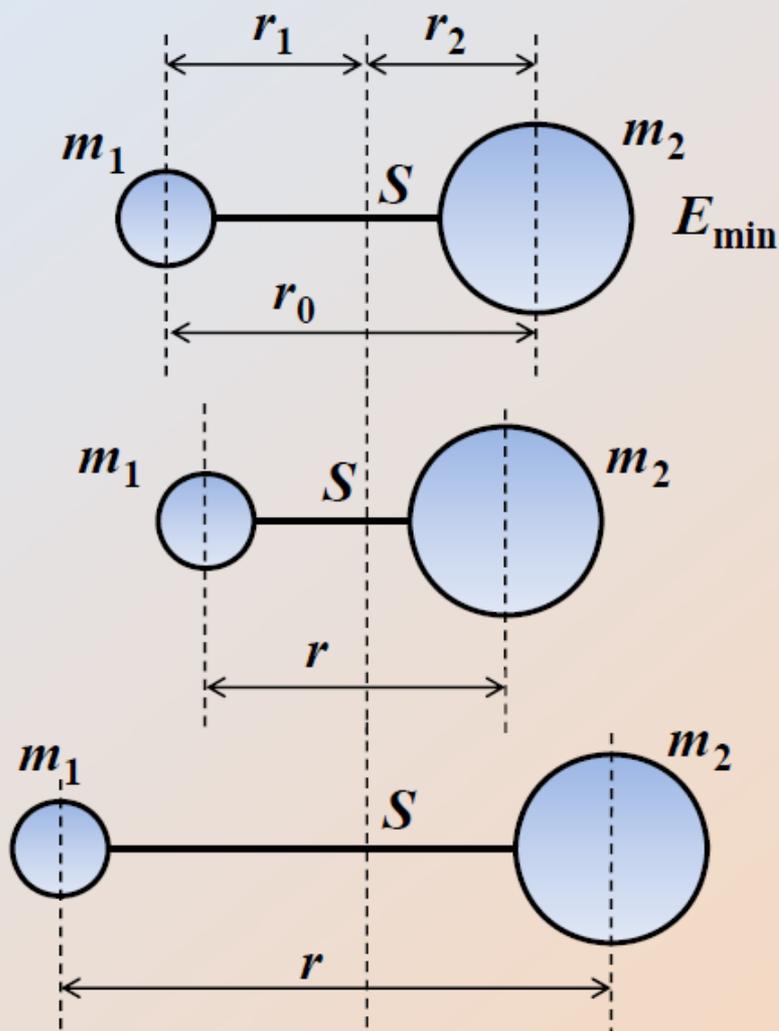


Смещение



Колебания двухатомной молекулы

ЗАДАЧА О ПРОИСХОЖДЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР



зависимость потенциальной энергии молекулы от межъядерного расстояния

$$F = -k\Delta r$$

k - силовая постоянная

$$F = \mu \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2}$$

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

приведенная масса

$$\Delta r = a \cos 2\pi \nu_{\text{кол}} t$$

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

[с⁻¹]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{см}^{-1}]$$

Нормальные колебания

Нормальные колебания (НК) - колебания, которые происходят независимо друг от друга

НК являются симметричными: все атомы колеблются в одной фазе и с одинаковой частотой



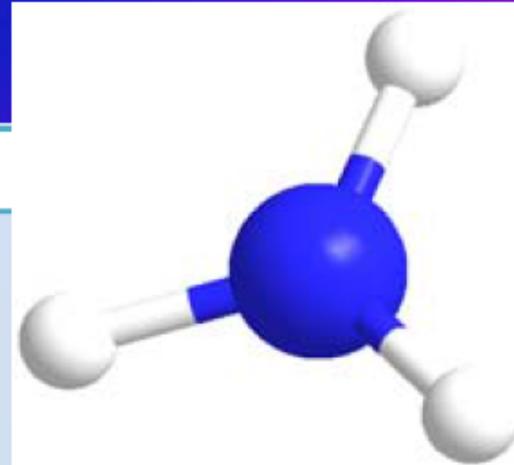
Виды колебаний

Рассмотрим нелинейную молекулу из 4-х атомов

Молекула имеет число колебательных мод: $3N - 6 = 6$

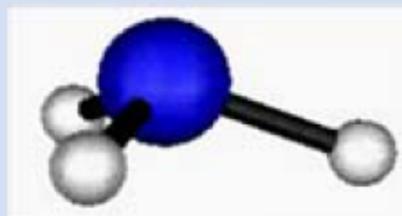
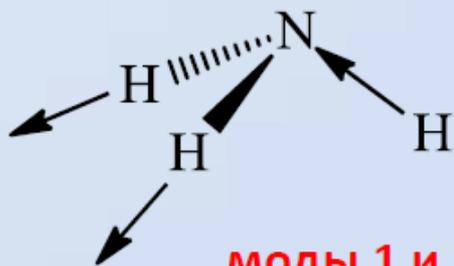
Число валентных колебаний: $N - 1 = 3$

Число деформационных колебаний: $2N - 5 = 3$

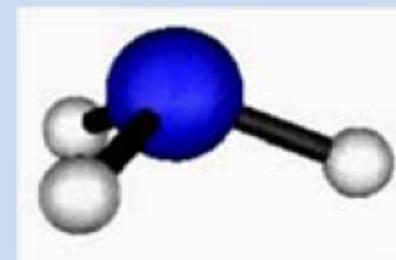
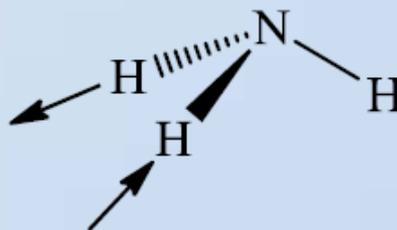


Валентные колебания

1. Антисимметричное валентное колебание $\nu_{\text{асим}}$

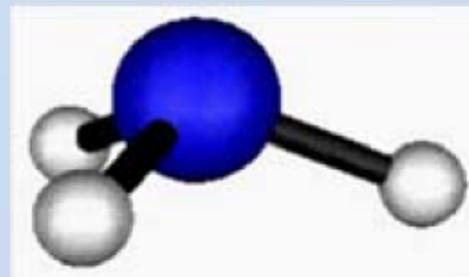
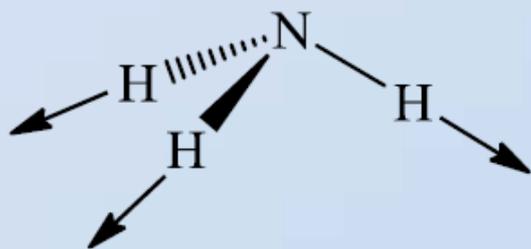


2. Антисимметричное валентное колебание $\nu_{\text{асим}}$



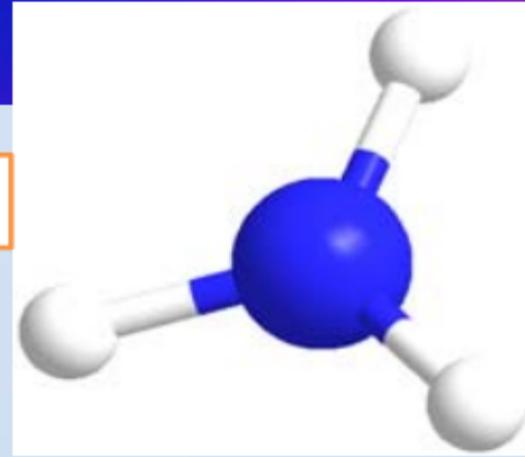
моды 1 и 2 вырождены (имеют одинаковые частоты и формы)

3. Симметричное валентное колебание $\nu_{\text{сим}}$

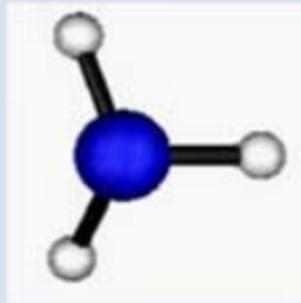
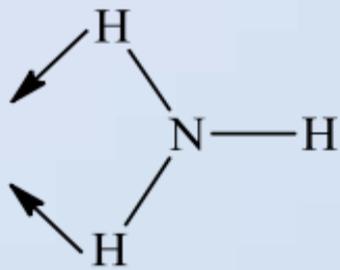


Виды колебаний

Деформационные колебания (δ)

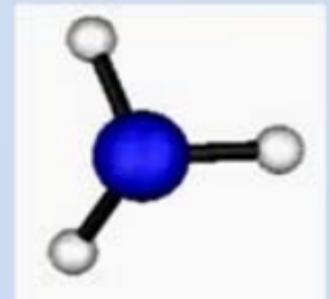
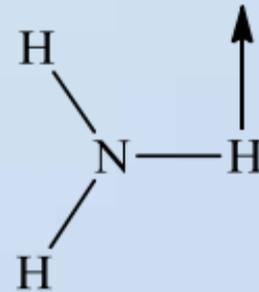


4. Ножничное колебание

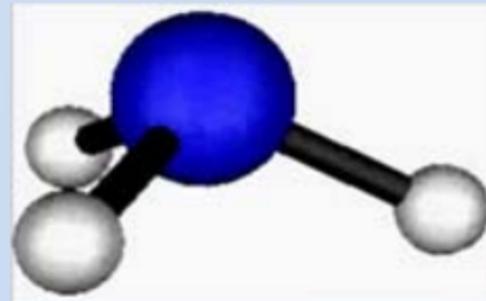
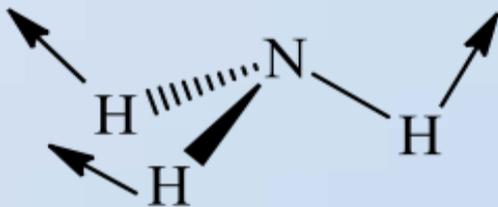


моды 4 и 5 вырождены

5. Маятниковое колебание



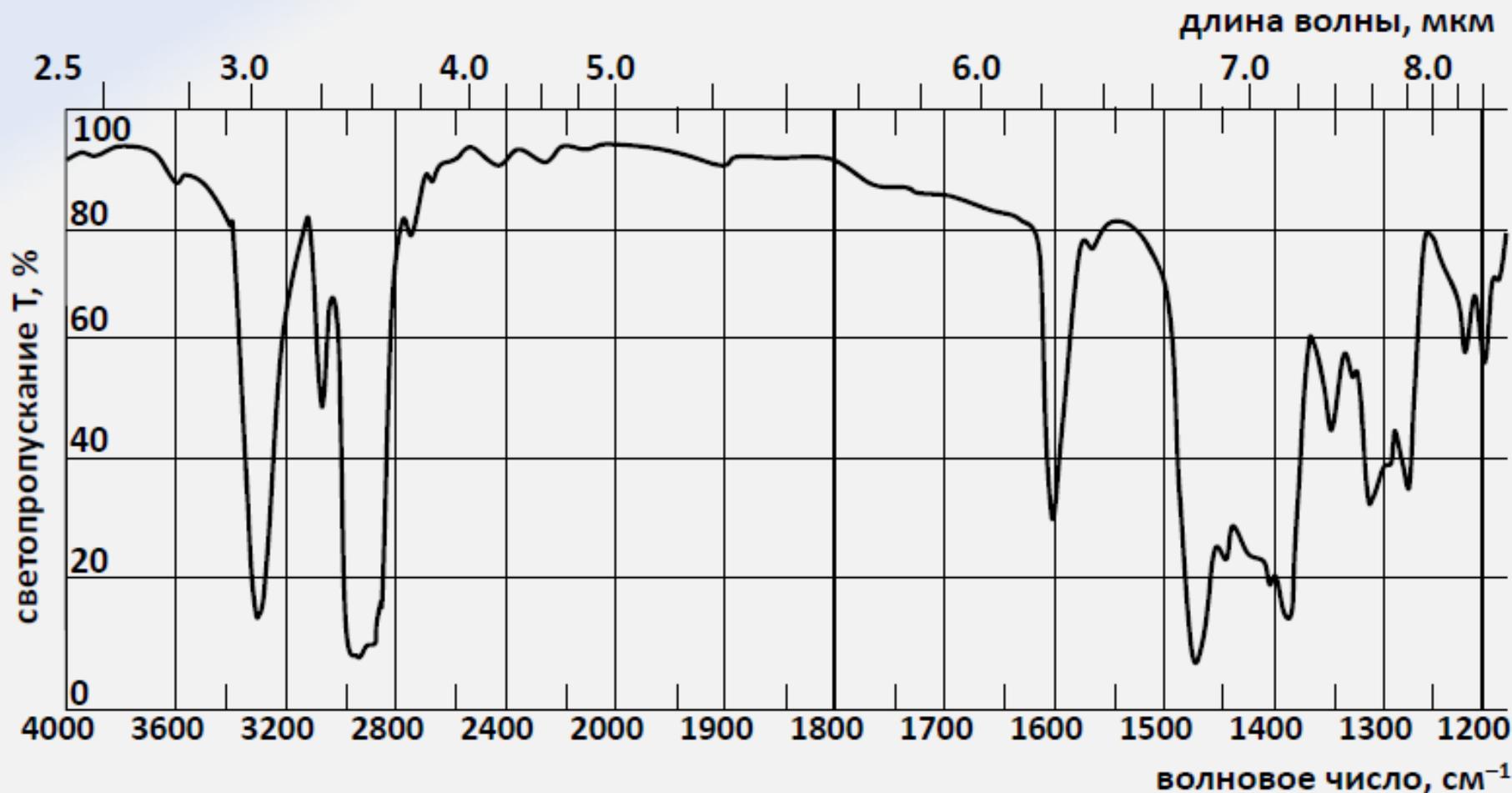
6. Веерное колебание



- Каждое колебание в молекуле имеет определенную частоту, которая зависит от:
 1. вида колебания (валентные колебания имеют бóльшую частоту, чем деформационные колебания тех же связей);
 2. массы атомов, участвующих в образовании связи;
 3. прочности связи.

Виды колебаний и их проявление в ИК-спектре

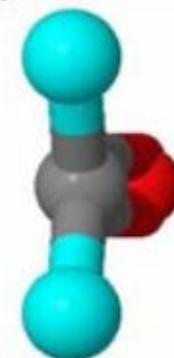
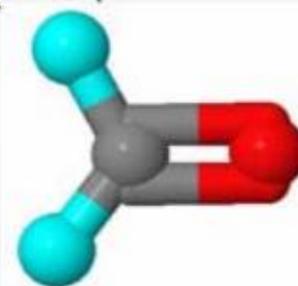
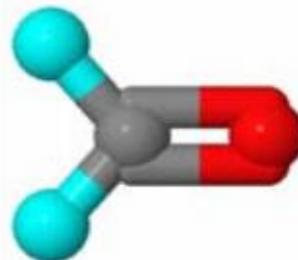
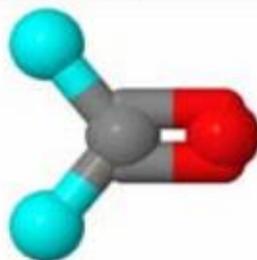
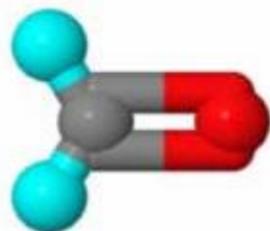
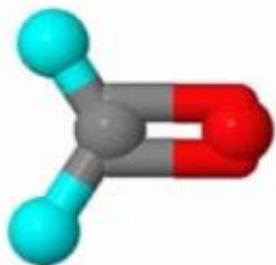
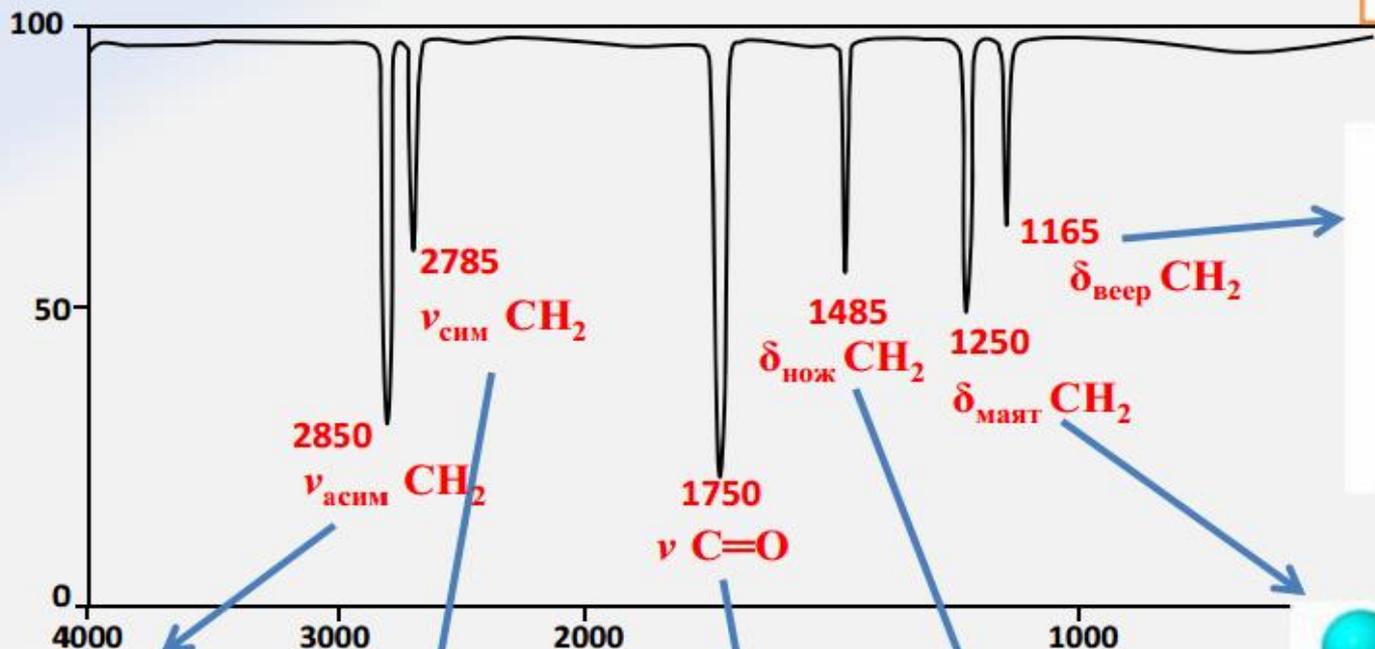
ИК-СПЕКТР



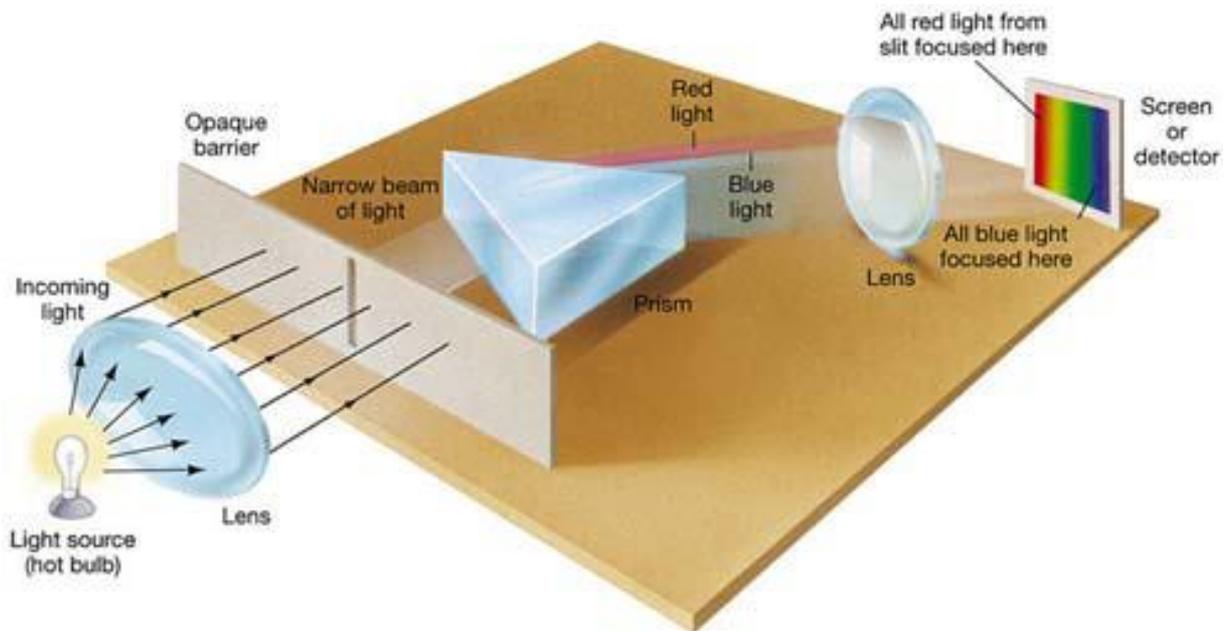
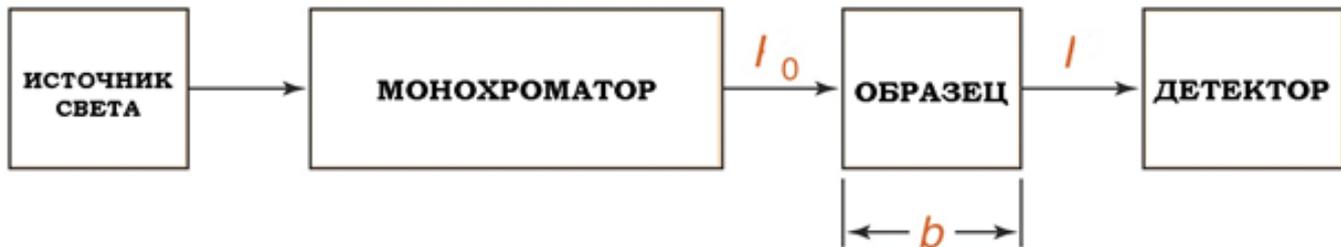
$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log(T)$$

Виды колебаний и их проявление в ИК-спектре

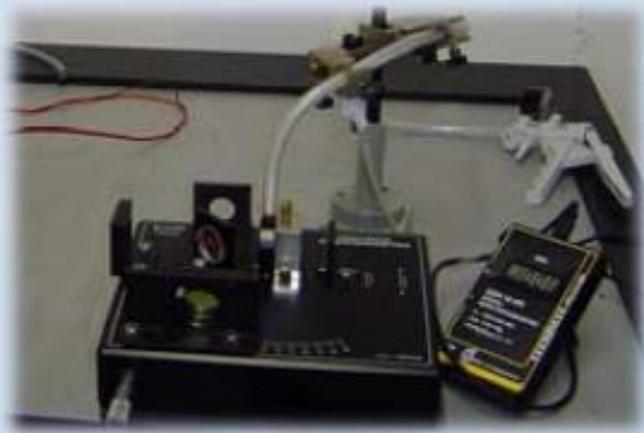


Принципиальная схема ИК-спектрометра

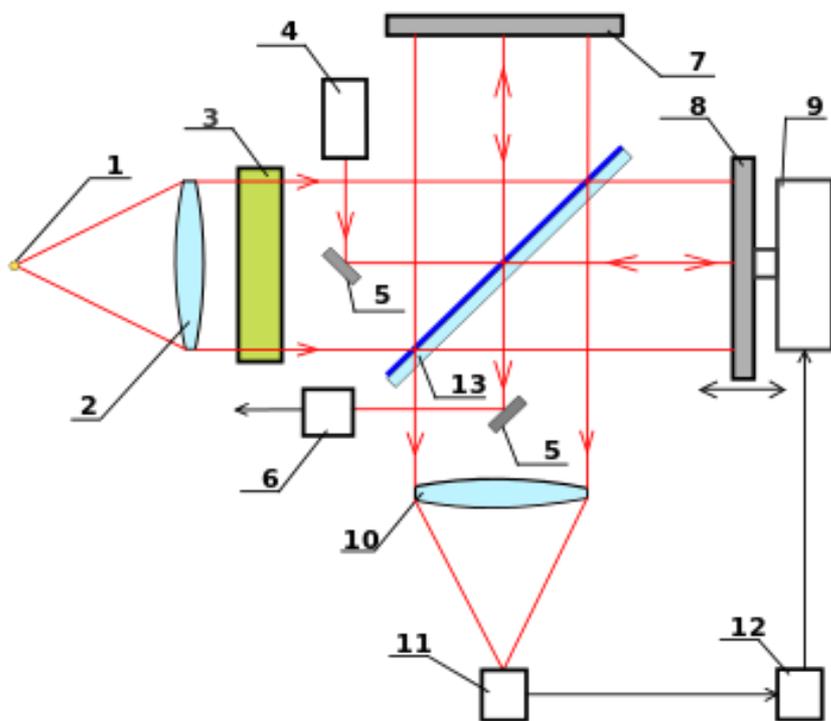


Аппаратура для ИК-спектроскопии

УСТРОЙСТВО ИК-СПЕКТРОМЕТРА



Оптическая схема ИК-спектрометра



- 1 — Источник белого света или исследуемый источник;
- 2 — Линза коллиматора;
- 3 — Кювета с исследуемым веществом;
- 4 — Опорный (эталонный) лазер;
- 5 — Вспомогательные зеркала опорного пучка от лазера;
- 6 — Фотоприёмник опорного пучка;
- 7 — Неподвижное зеркало;
- 8 — Подвижное зеркало;
- 9 — Механический привод подвижного зеркала;
- 10 — Объектив фотоприёмника;
- 11 — Фотоприёмник;
- 12 — Управляющий и обрабатывающий интерферограмму компьютер;
- 13 — Светоделительная пластина.

Аппаратура для ИК-спектроскопии

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

область $4000-400 \text{ см}^{-1}$ (иногда до 200 см^{-1})



*Источники излучения:
раскаленные тв. тела*

штифты Нернста
 $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$
 $1900 \text{ }^\circ\text{C}$

Глобары
 SiC
 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$



дальняя ИК-область (от $200 - 10 \text{ см}^{-1}$ или $50 - 1000 \text{ мкм}$): **ртутные разрядные лампы высокого давления**

ближняя ИК-область ($4000-12800 \text{ см}^{-1}$, $2500-780 \text{ нм}$): **вольфрамовые лампы накаливания**

Аппаратура для ИК-спектроскопии

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Штифт Нернста

Штифт Нернста является превосходным источником для исследований и опытов в области инфракрасных лучей до 15 мкм. Для него характерны:

- стабильность работы,
- отсутствие продуктов сгорания, способных портить аппаратуру,
- простота использования ,
- интенсивное излучение в рассматриваемой области.

Штифт Нернста, как известно, **представляет собой тонкий стержень из различных металлических окислов, накаливаемый с помощью электрического тока.**

- *Используя для питания штифта аккумуляторы, можно достигнуть замечательно постоянного излучения.*
- *В состав стержня входят окислы, обладающие значительным избирательным инфракрасным излучением, например окиси церия, тория, циркония и др.*

Глобар

Глобар источник инфракрасного излучения. Представляет собой стержень из карбида кремния диаметром 5 мм и длиной порядка 40 мм, нагреваемый пропускаемым через него электрическим током до температуры порядка 1200-1400 °С.



Монохроматоры



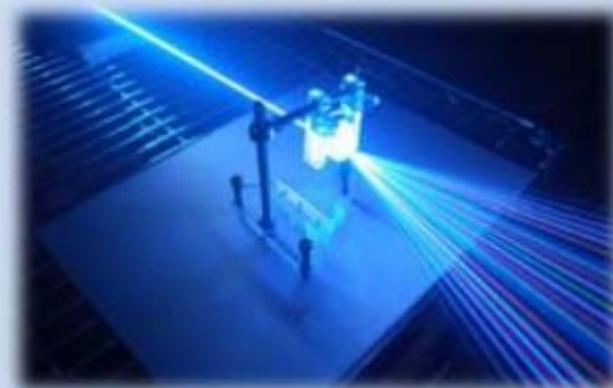
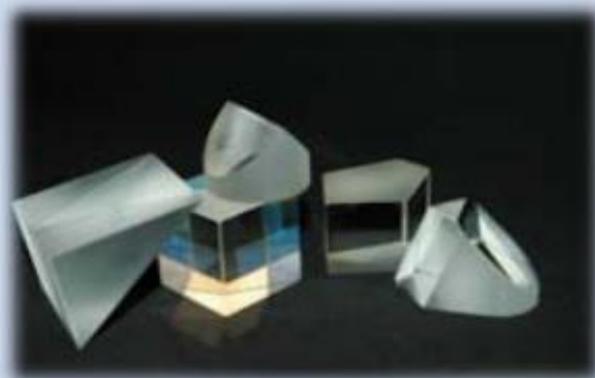
кварц (от 0,16 до 2,8 мкм)

LiF (2-6 мкм)

NaCl (2,5-15 мкм)

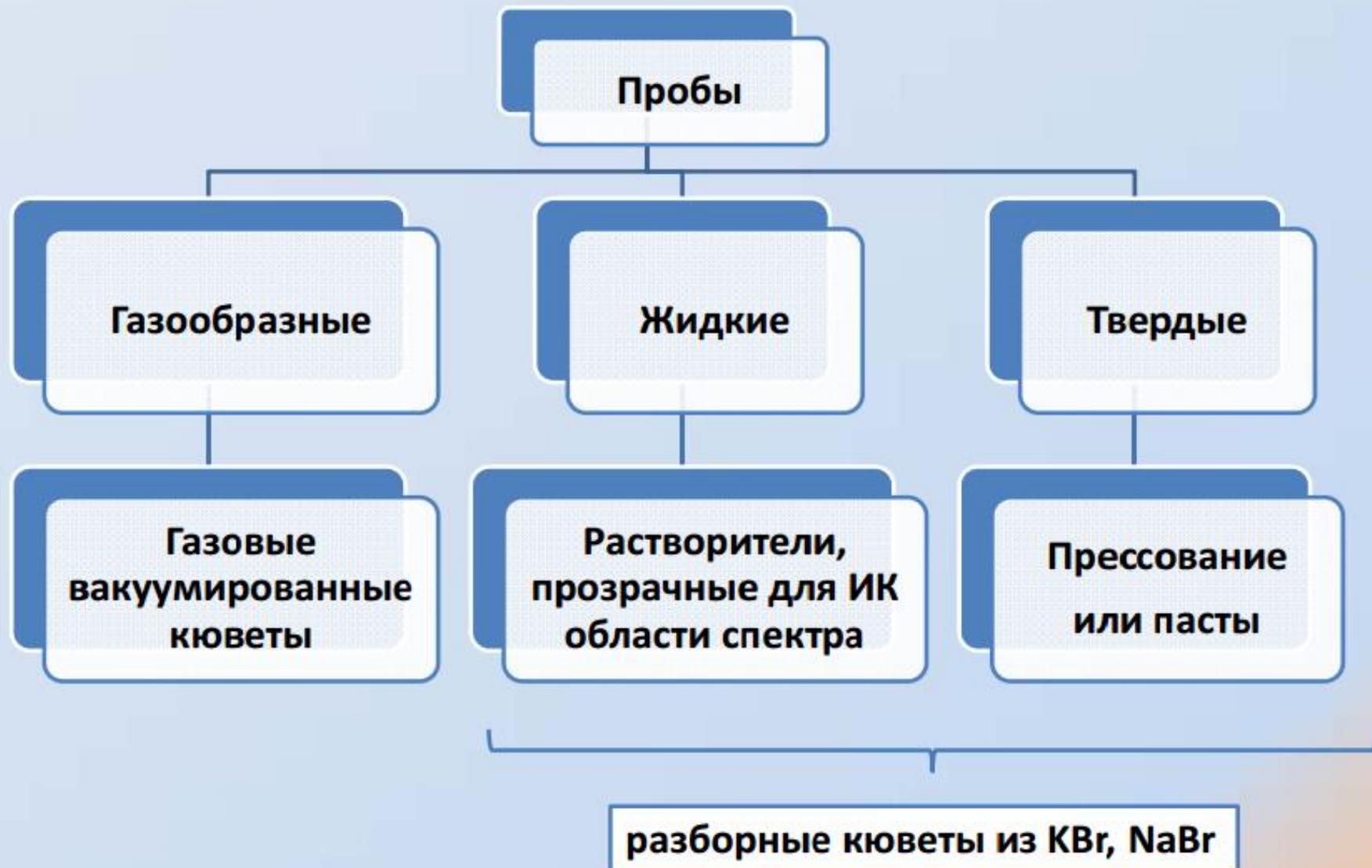
KBr (12-25 мкм)

CsI (20-50 мкм)



Аппаратура для ИК-спектроскопии

ПРОБЫ



Подготовка образцов для снятия ИК-спектров

1. Для твердых веществ

а) Пасты

10-20 мг тв. вещества с 1-2 каплями иммерсионной жидкости

б) Диски с KBr

смесь 1-3 мг тв. вещества и 150-200 мг KBr

2. Для жидких веществ

а) В пленке исследуемого вещества

б) Растворы

0,5-1,5% р-р тв. или жидкого вещества

Вазелиновое масло, растворители не полностью прозрачны по всей области ИК спектра

- вазелиновое масло (нуйол) поглощает: $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$, 1460 и 1380 см^{-1}
- CCl_4 поглощает: $1600, 800 \text{ см}^{-1}$
- CHCl_3 поглощает: $1560-1540, 800-700, 1250-1200, 800-650 \text{ см}^{-1}$

Материал	Длина волны, мкм	Материал	Длина волны, мкм
Стекло	≤ 2.5	CsBr	≤ 15
Плавленый кварц	≤ 4.0	CsI	≤ 40
NaCl	≤ 16.0	CaF ₂	≤ 10
KBr	≤ 25	BaF ₂	≤ 13
AgCl	≤ 22		



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров

Так как обычные оптические стёкла поглощают среднее и длинноволновое ИК излучение, то в качестве материалов для изготовления окон кювет и светоделителей используют монокристаллы различных солей. В спектроскопии внутреннего отражения применяют материалы с высокими показателями преломления.

Сведения о свойствах некоторых распространённых материалах для ИК.

Материал	Область прозрачности, мкм (см ⁻¹)	Показатель преломления	Примечания
LiF	0,11-7,0 (90910-1429)	1,39	Чувствителен к кислотам
Флюорит CaF ₂	0,12-9,0 (83333-1111)	1,40	Нерастворим в воде. Чувствителен к солям NH ₄ ⁺
BaF ₂	0,14-12,0 (71430-833)	1,45	Нерастворим в воде
NaCl	0,20-16,0 (50000-625)	1,52	Растворим в воде, слегка растворим в спиртах.
KBr	0,21-25,0 (47620-400)	1,53	Гигроскопичен, растворим в воде, спиртах, глицерине.
Si	От 1,5 мкм (6667-)	3,40	Растворим в щёлочи и HF, длинноволновая граница зависит от чистоты материала
ZnSe	0,5-20 (20000-50)	2,42	Водостойкий, раств. в сильных кислотах, разлагается в HNO ₃ .
KRS-5, (TlI TlBr)	0,55-35,0 (18180-286)	2,38	Мягкий, раств. в тёплой воде, основаниях, спирте и HNO ₃ . Токсичен!
Полиэтилен высокой плотности.	20,0-200,0 (500-50)	1,52	Мягкий, устойчив к большинству растворителей.

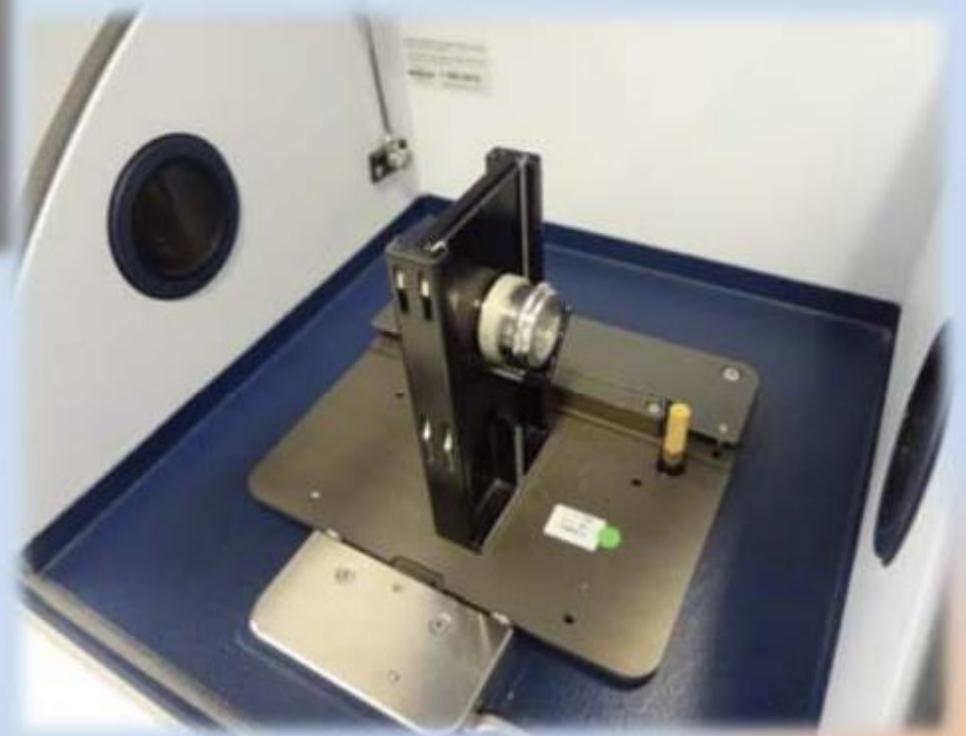
Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров

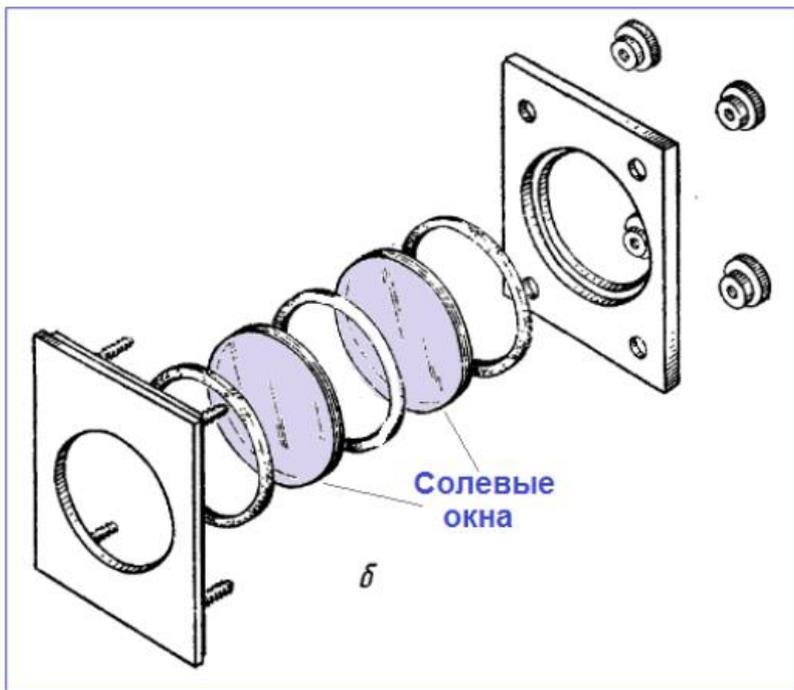


Кювета газовая



Кювета жидкостная разборная

Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров

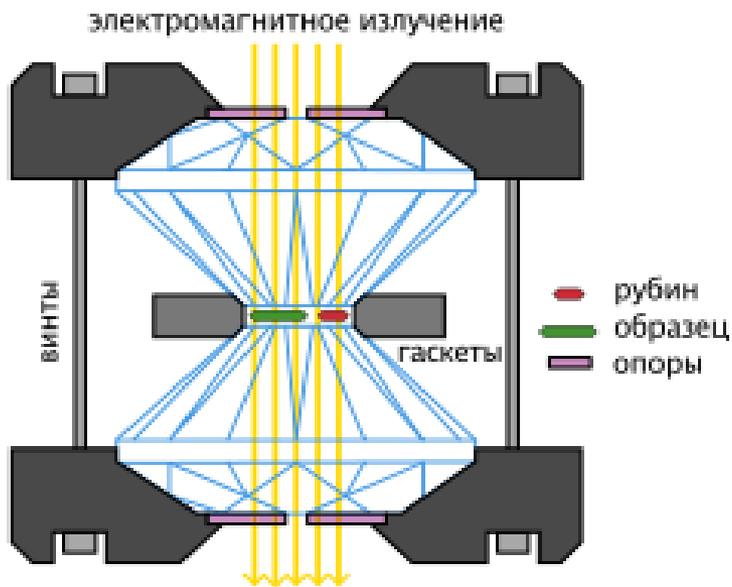


Разборная жидкостная кювета

В некоторых случаях исследователи предпочитают приготовление проб в виде растворов, **хотя этот метод более трудоемок**, чем другие, его преимущество заключается в высокой воспроизводимости и в возможности выполнять количественные измерения.

Требования к растворителям.

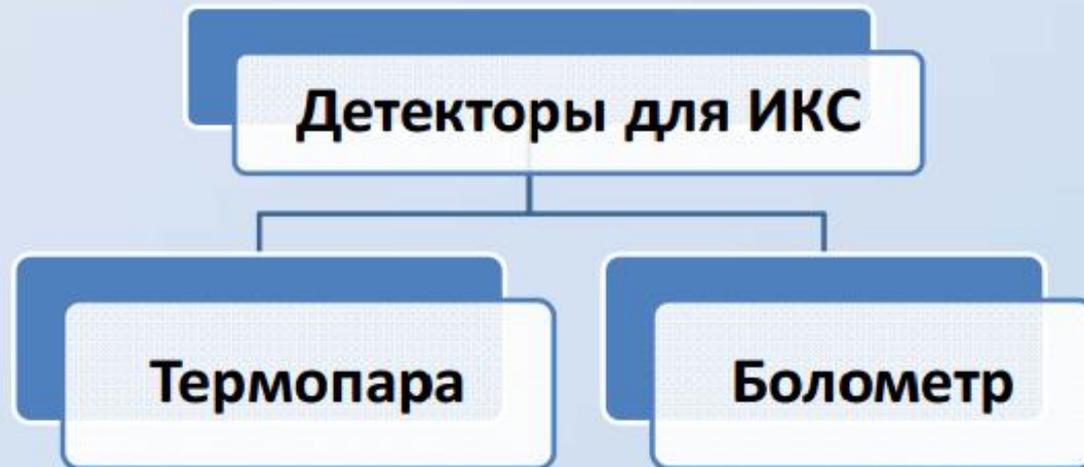
- Хорошая растворяемость пробы
- Растворитель должен быть химически инертным, поддаваться очистке и осушке.



Из-за специфики анализируемых материалов эксперты применяют ряд необычных модификаций инфракрасной спектроскопии.

Например, часто используется **ячейка с алмазными наковальнями**, позволяющая под действием высокого давления расплющить даже очень небольшой образец (порядка 5 мкм) до приемлемой площади, позволяющей запись инфракрасного спектра пропускания.

Детекторы



Термопара (термоэлемент) преобразует энергию ИК-излучения в тепловую, а затем электрическую. Разность потенциалов регистрируют обычным способом.

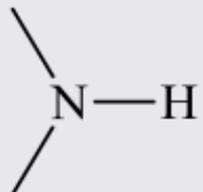
Болометр – термометр сопротивления. Рабочим материал: металл или сплав (Pt, Ni), электрическое сопротивление которых сильно изменяется с изменением температуры

ПРОБЛЕМА: тепловой шум окружающей среды

- изоляция
- модуляция полезного сигнала с помощью прерывателя

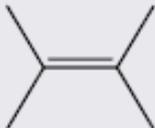
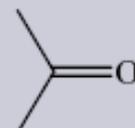
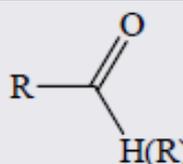
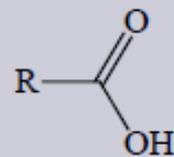
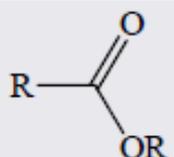
Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Валентные колебания

Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Одинарные связи	
O–H (спирты)	3600–3200
O–H (карбоновые кислоты)	3600–2500
	3500–3350
sp C–H	3320–3310
sp ² C–H	3100–3000
sp ³ C–H	2950–2850
sp ² C–O	1200
sp ³ C–O	1200–1025

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Валентные колебания

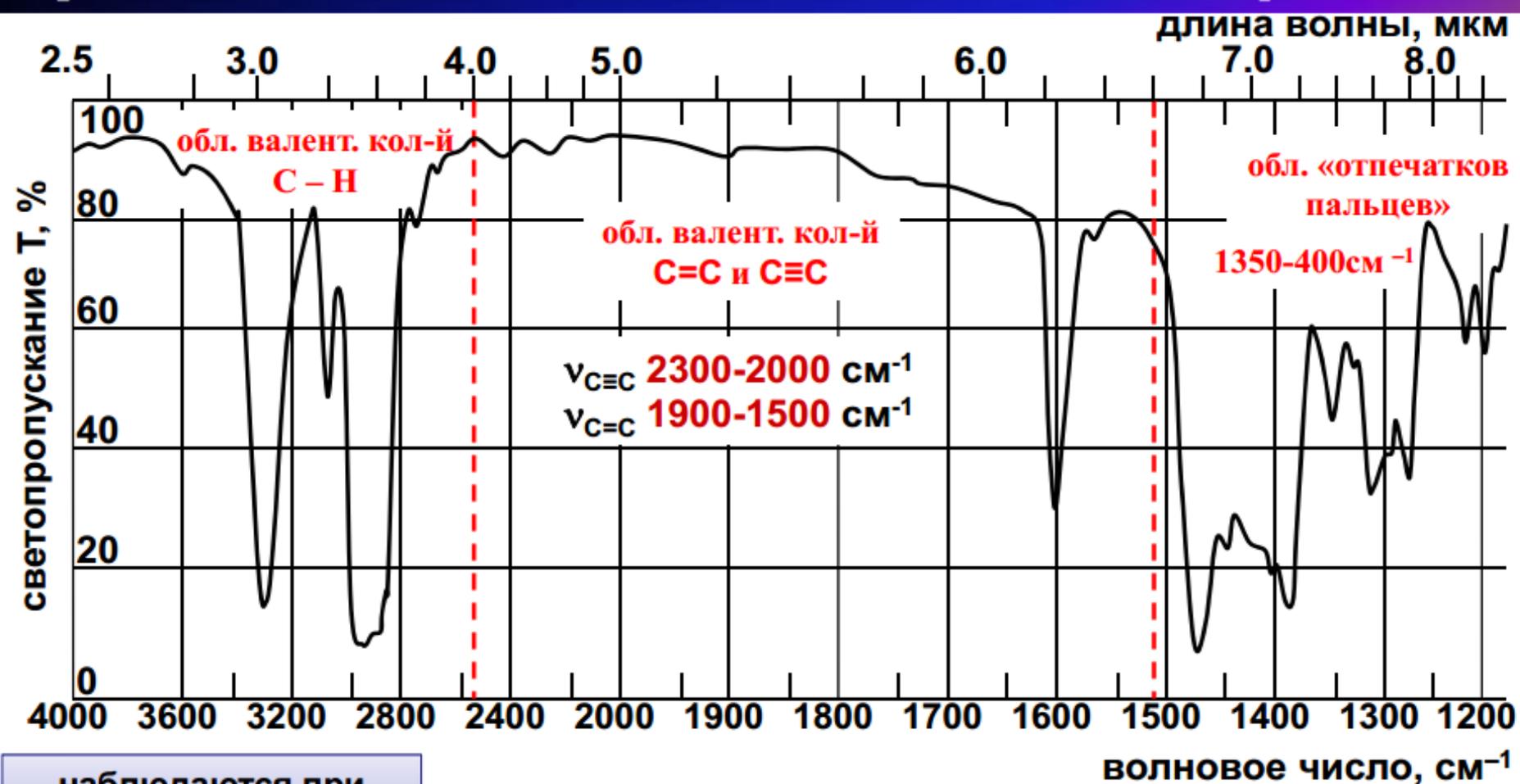
Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Кратные связи	
Алкены 	1680–1620
Карбонильные соединения 	
Альдегиды и кетоны 	1750–1710
Карбоновые кислоты 	1725–1700
Сложные эфиры 	1750–1730

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Деформационные колебания

Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Алкены	
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	990, 910
$>\text{C}=\text{CH}_2$	890
<i>цис</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	730–665
<i>транс</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	980–960
Производные бензола	
монозамещенные	770–730 и 710–690
<i>о</i> -дизамещенные	770–735
<i>м</i> -дизамещенные	810–750 и 730–680
<i>п</i> -дизамещенные	840–790

Проявление видов колебаний в ИК-спектре



наблюдаются при
больших длинах волн

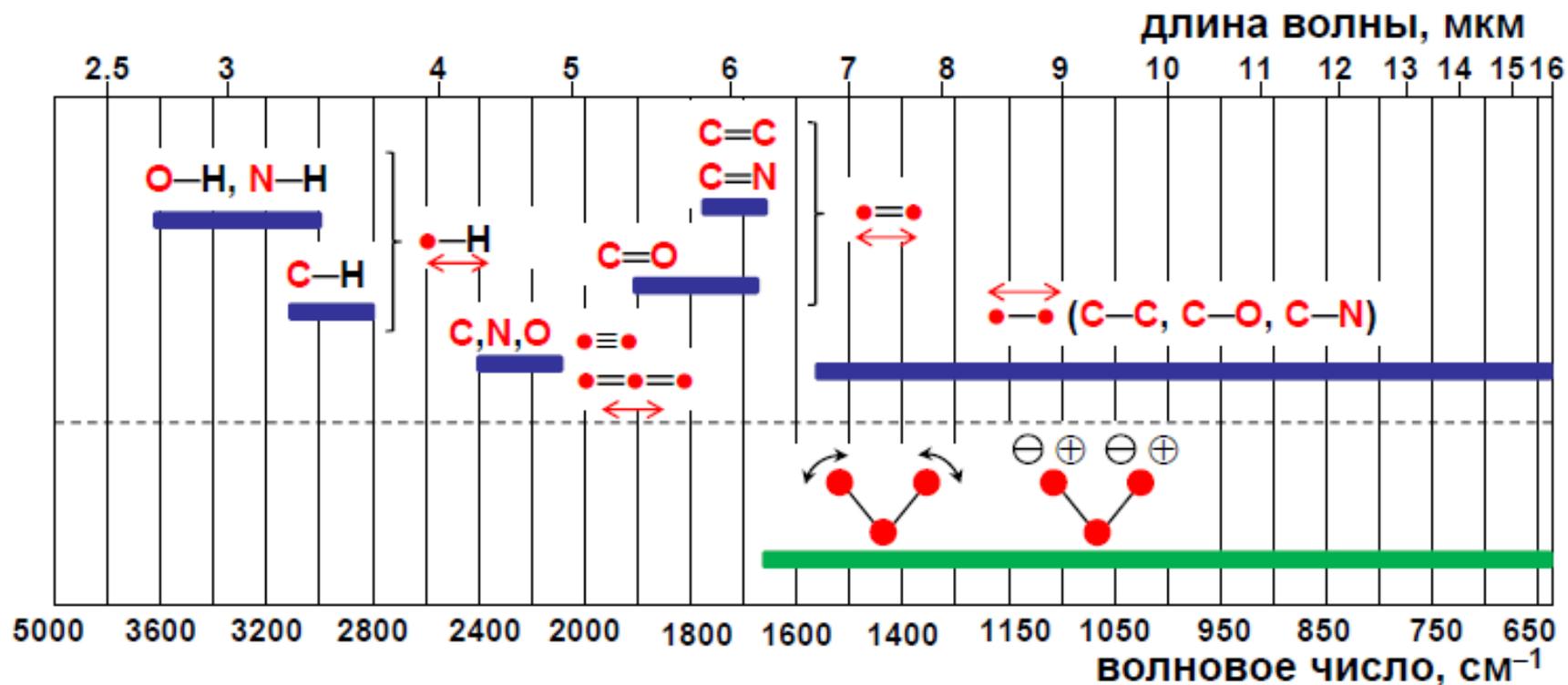
$$E_{\delta} < E_{\nu}$$

частота связана с прочностью
соответствующих связей

Наиболее интенсивные – пики, отвечающие валентным колебаниям

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы располагаются в коротковолновой области частот (4000 до 1500 см⁻¹)

Проявление видов колебаний в ИК-спектре



Качественный анализ

- * **Изучение инфракрасных спектров веществ проводится двумя методами:**
 1. выявлением характеристических частот
 2. сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Качественный анализ

Метод характеристических частот. Молекулы, имеющие одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называют характеристическими.

Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и **высокочастотных полос** в области валентных колебаний ОН-связи. По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи.

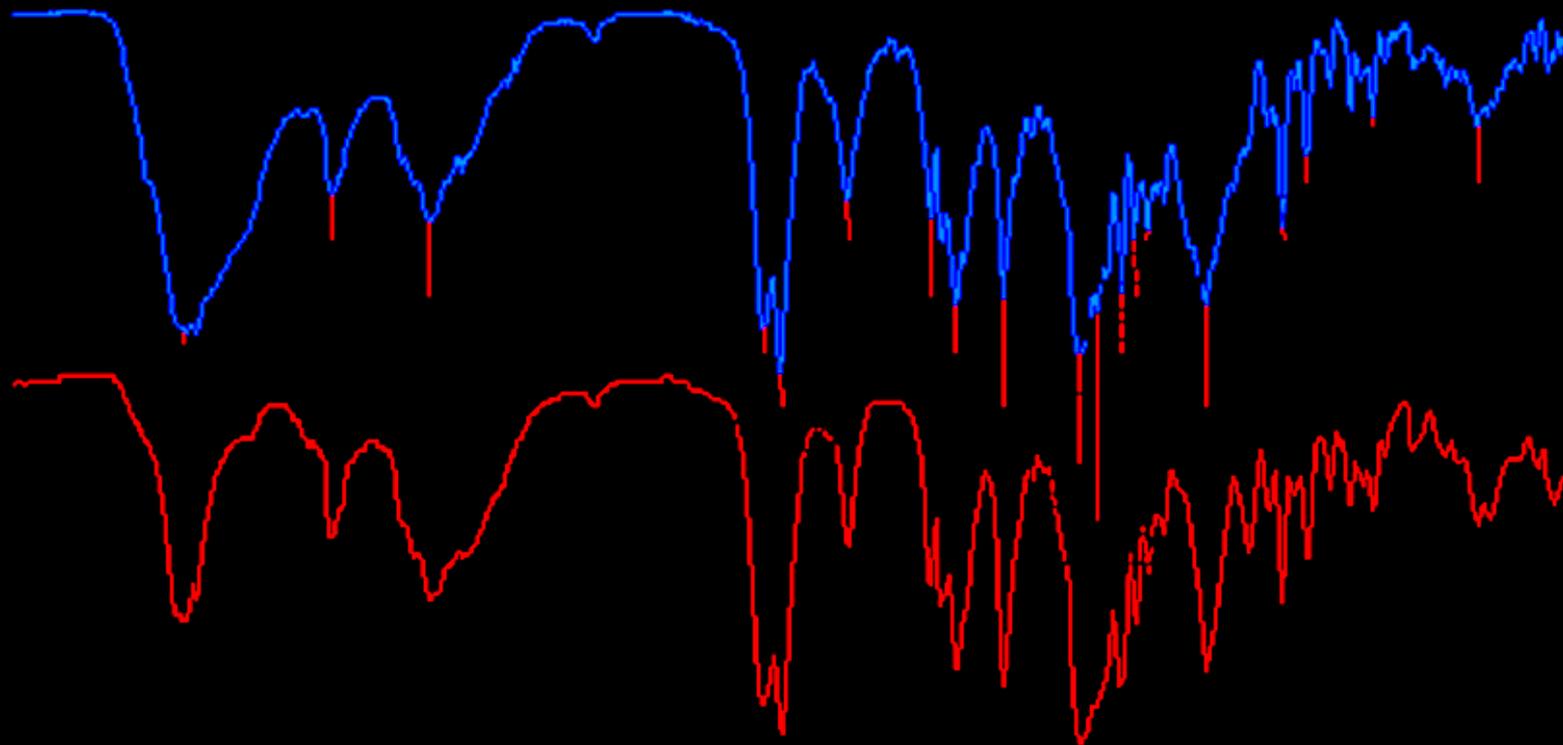
Наличие той или иной связи подтверждают **деформационной полосой поглощения**, относящейся к данной связи.

Качественный анализ

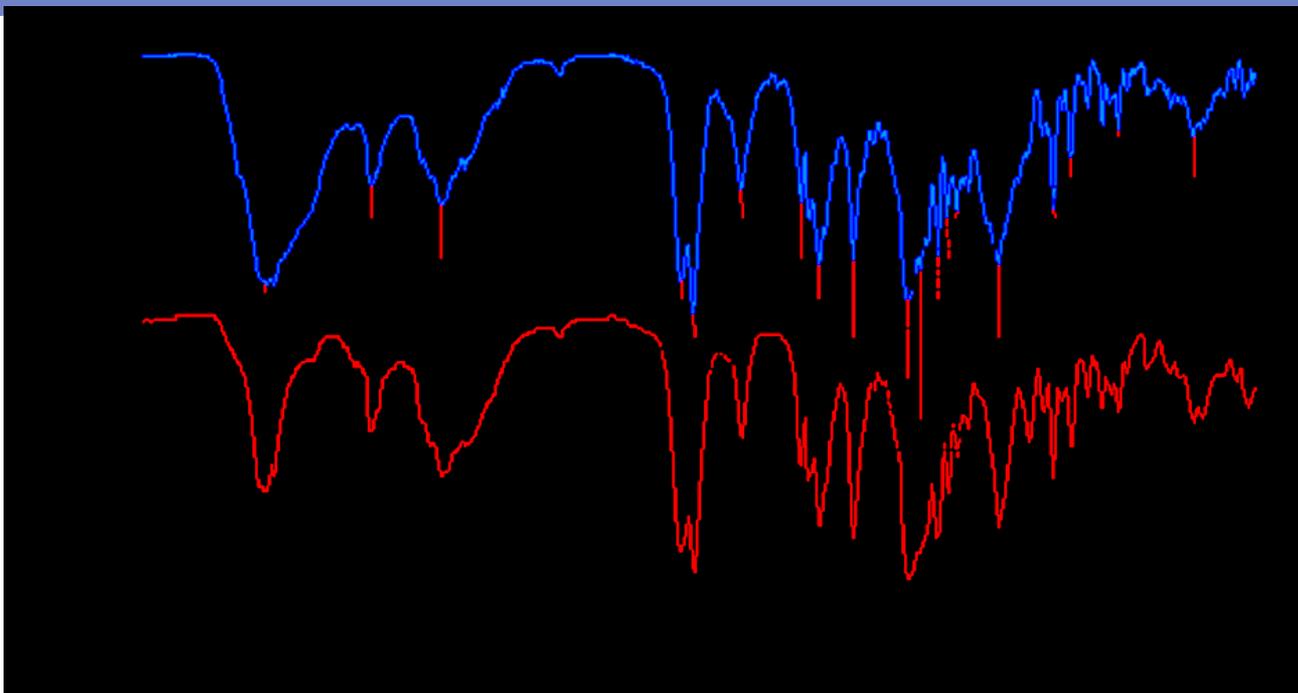
Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами.

- * *Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы органических и неорганических соединений.*

ИК-спектры найденного порошка (вверху) и чистого героина (внизу)

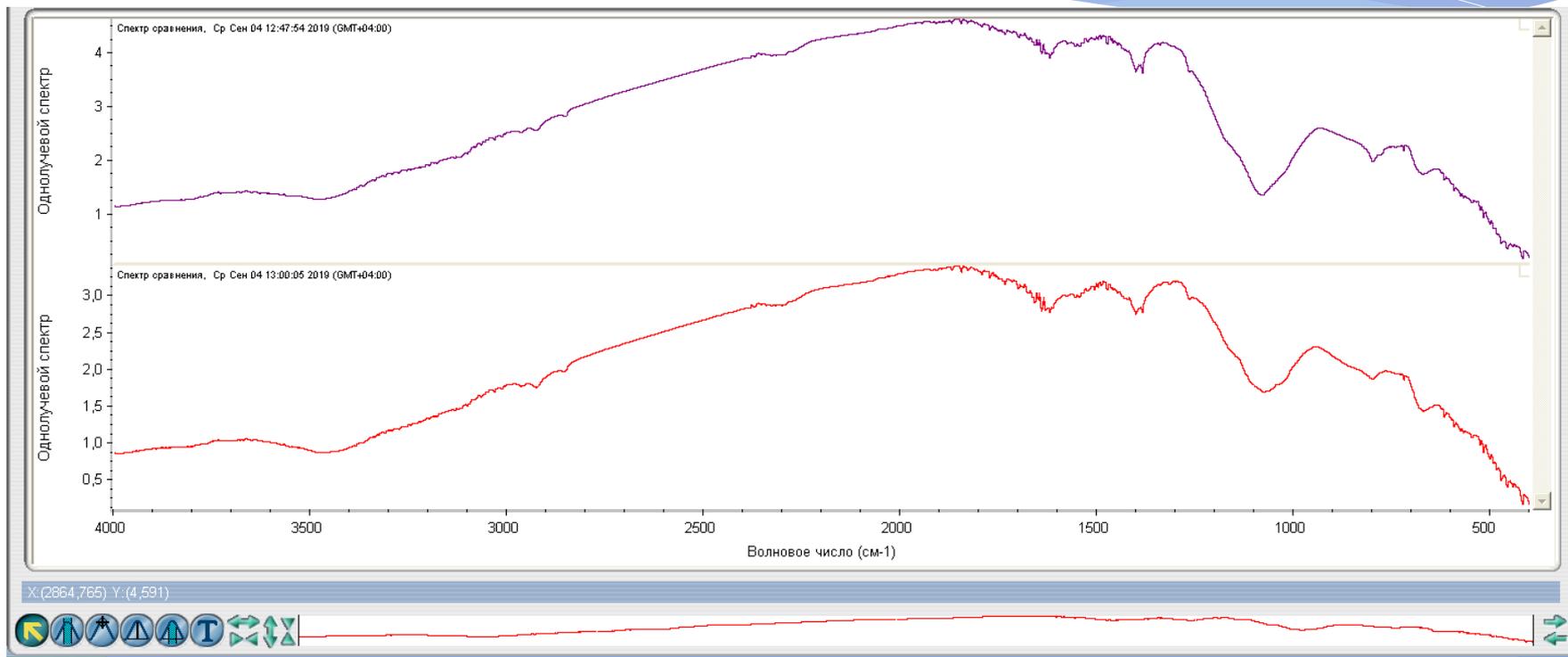


ИК-спектры найденного порошка (вверху) и чистого героина (внизу)

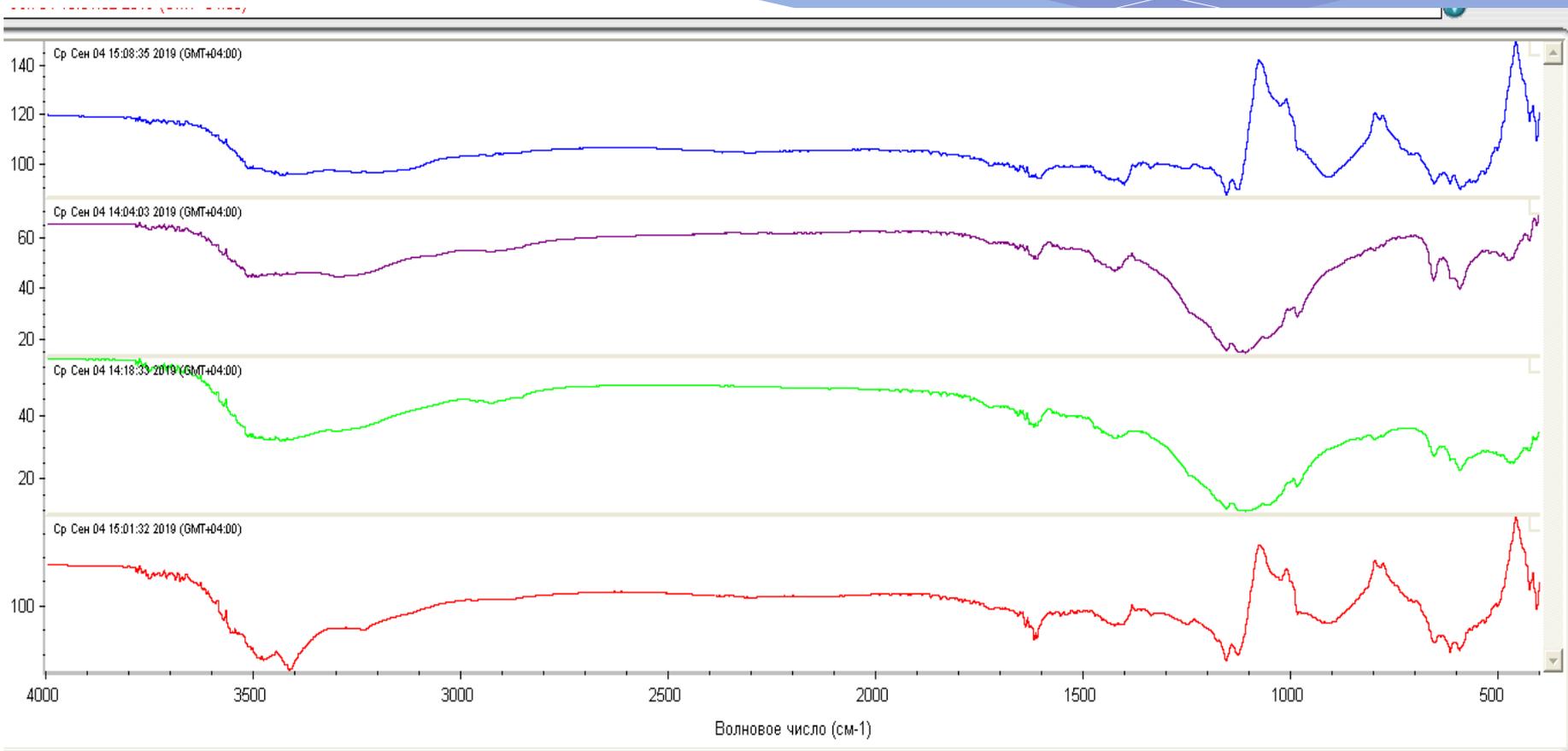


Если исследуемый образец представляет собой индивидуальное вещество, то дальнейшее исследование можно ограничить регистрацией ИК спектра и сравнением его с библиотечным спектром. Если спектр совпадает с библиотечным, можно утверждать, что образец идентифицирован.

Пример ИК спектра солей лантаноидов

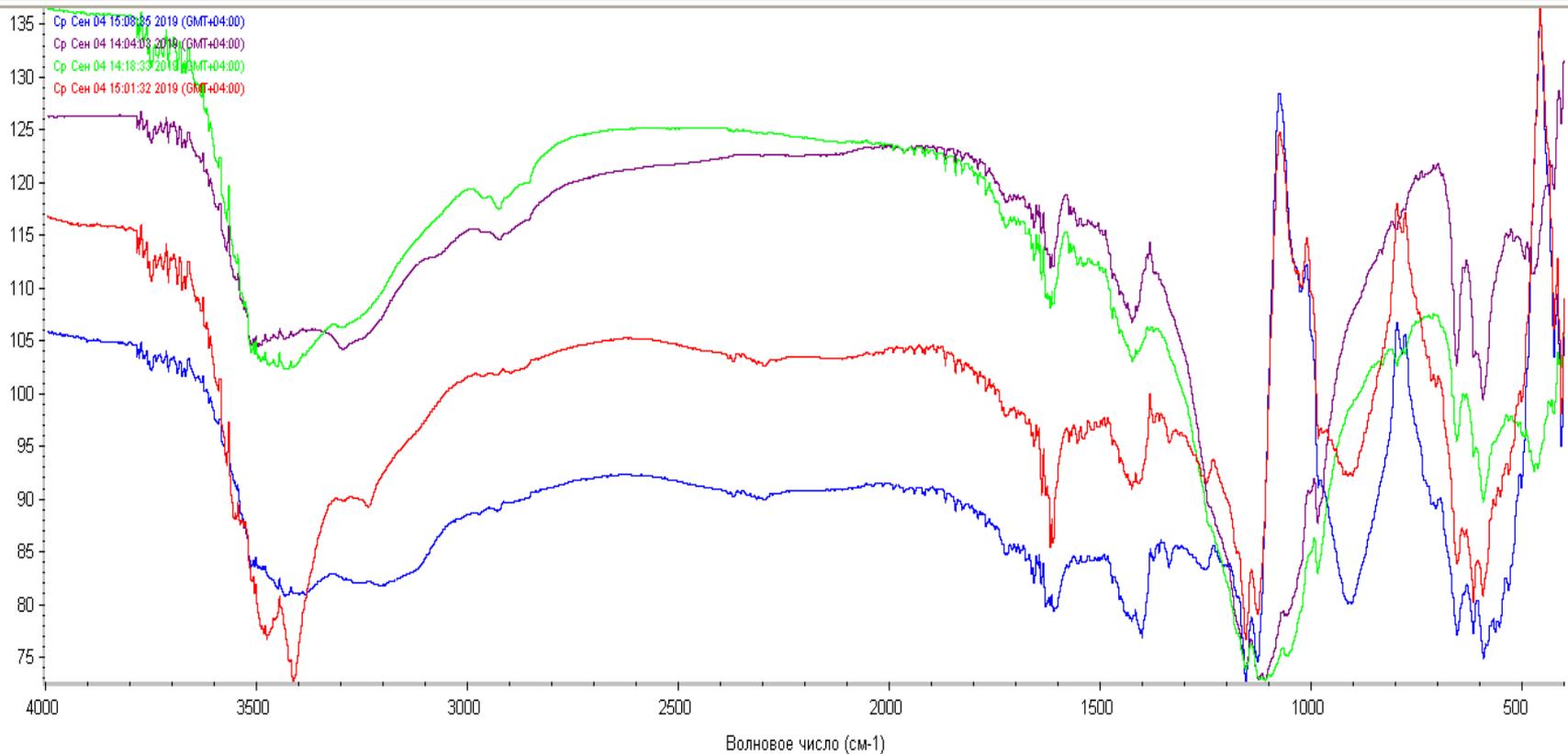


Пример ИК спектра солей лантаноидов



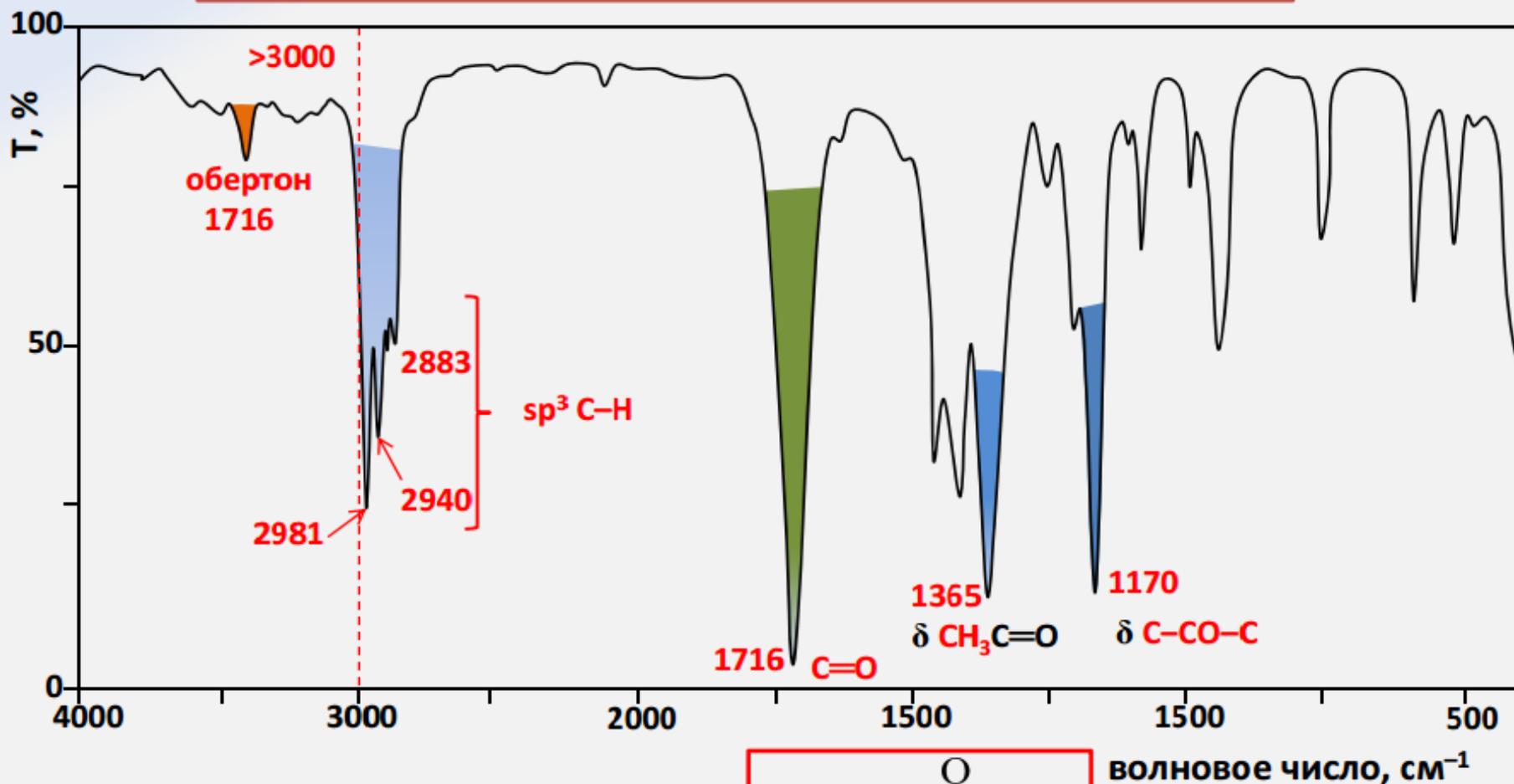
Пример ИК спектра солей лантаноидов

Ср Сен 04 15:01:32 2019 (GMT+04:00)

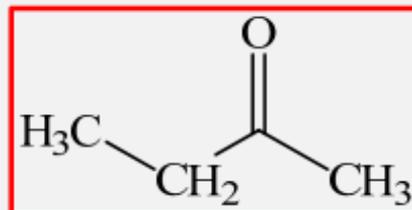


Пример установления структуры молекулы

Имеется соединение брутто-формула которого: C_4H_8O
УСТАНОВИТЬ СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЫ



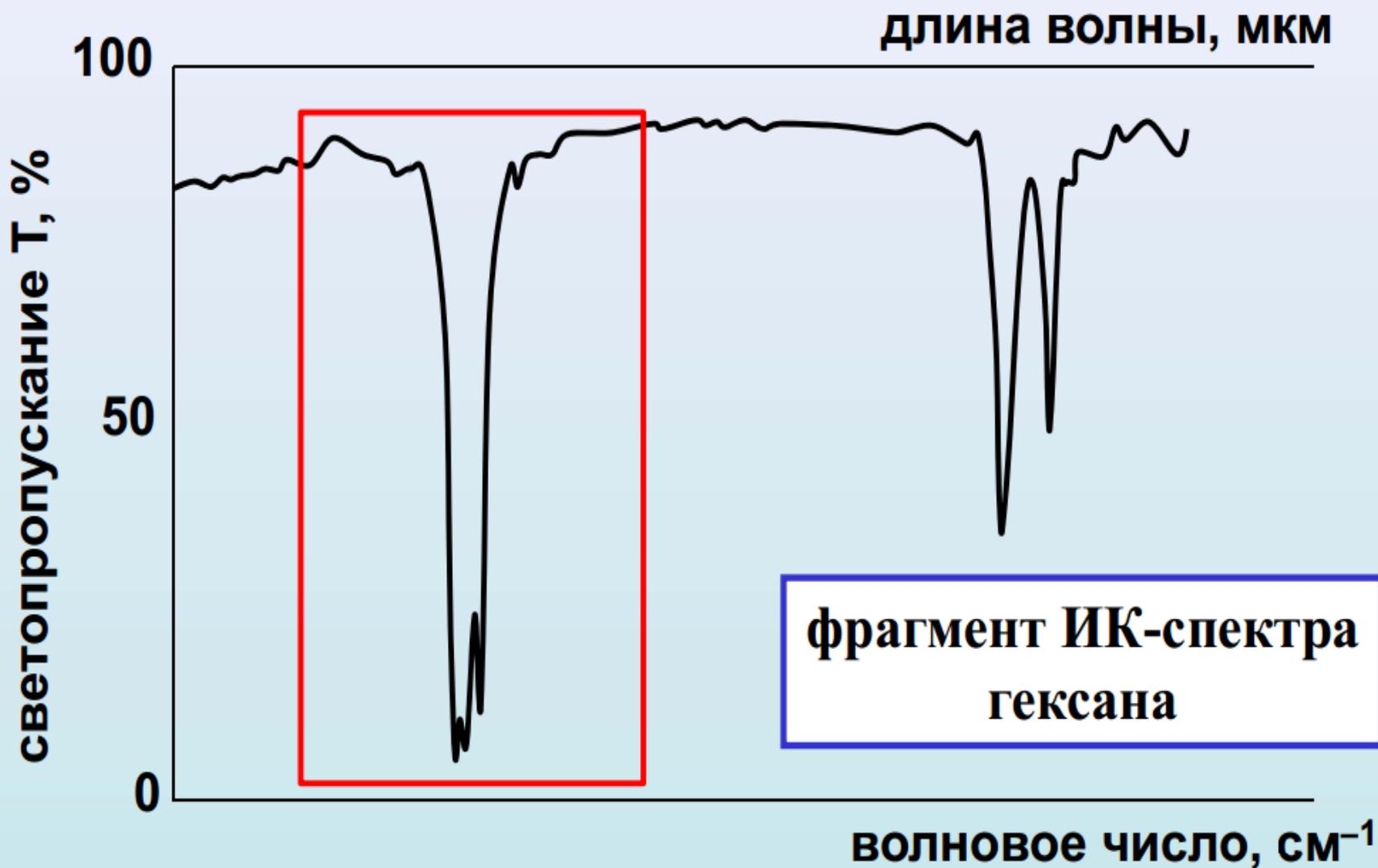
Структурная формула соединения



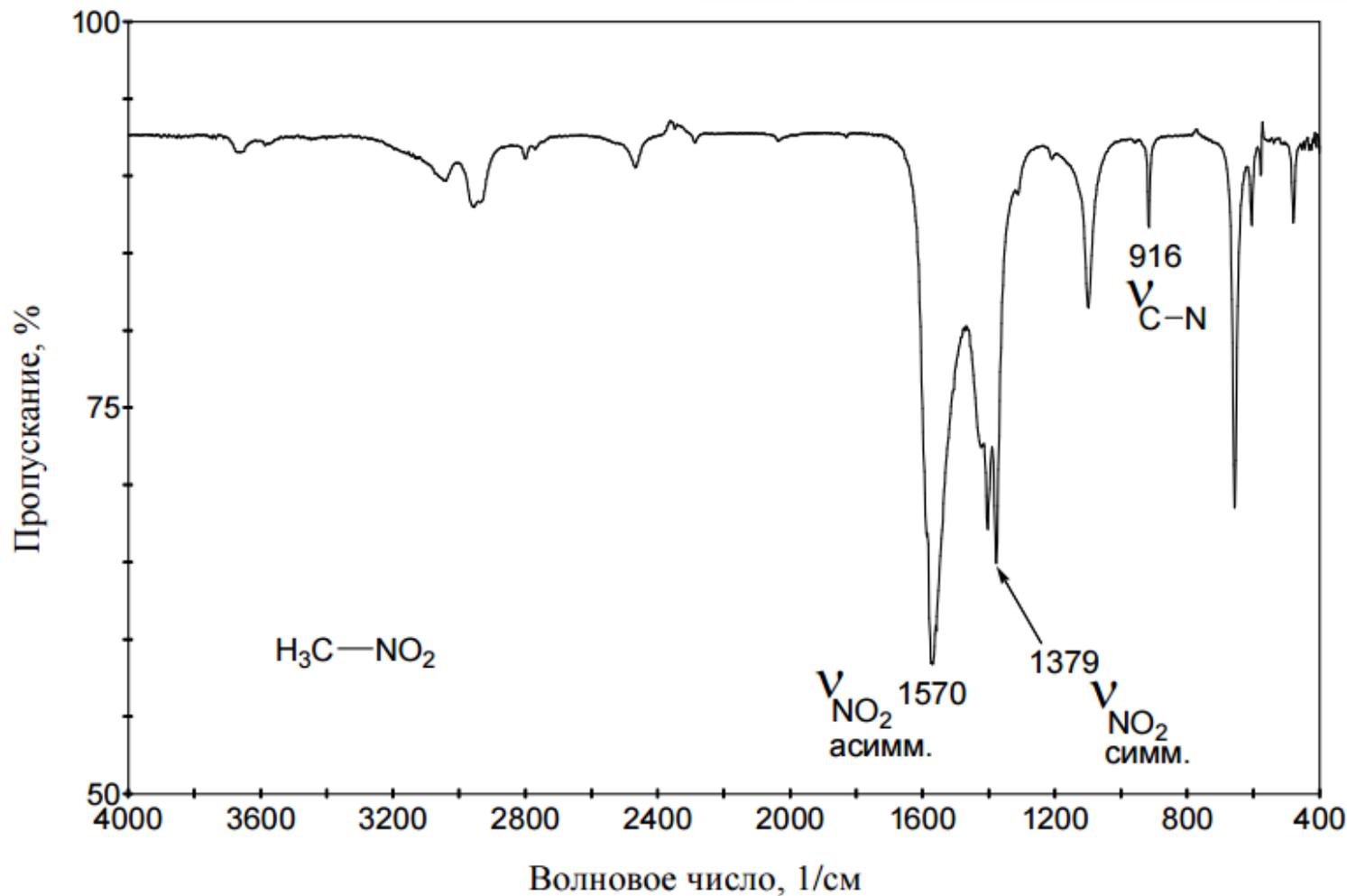
волновое число, см⁻¹

бутанон-2

Количественный анализ в ИКС

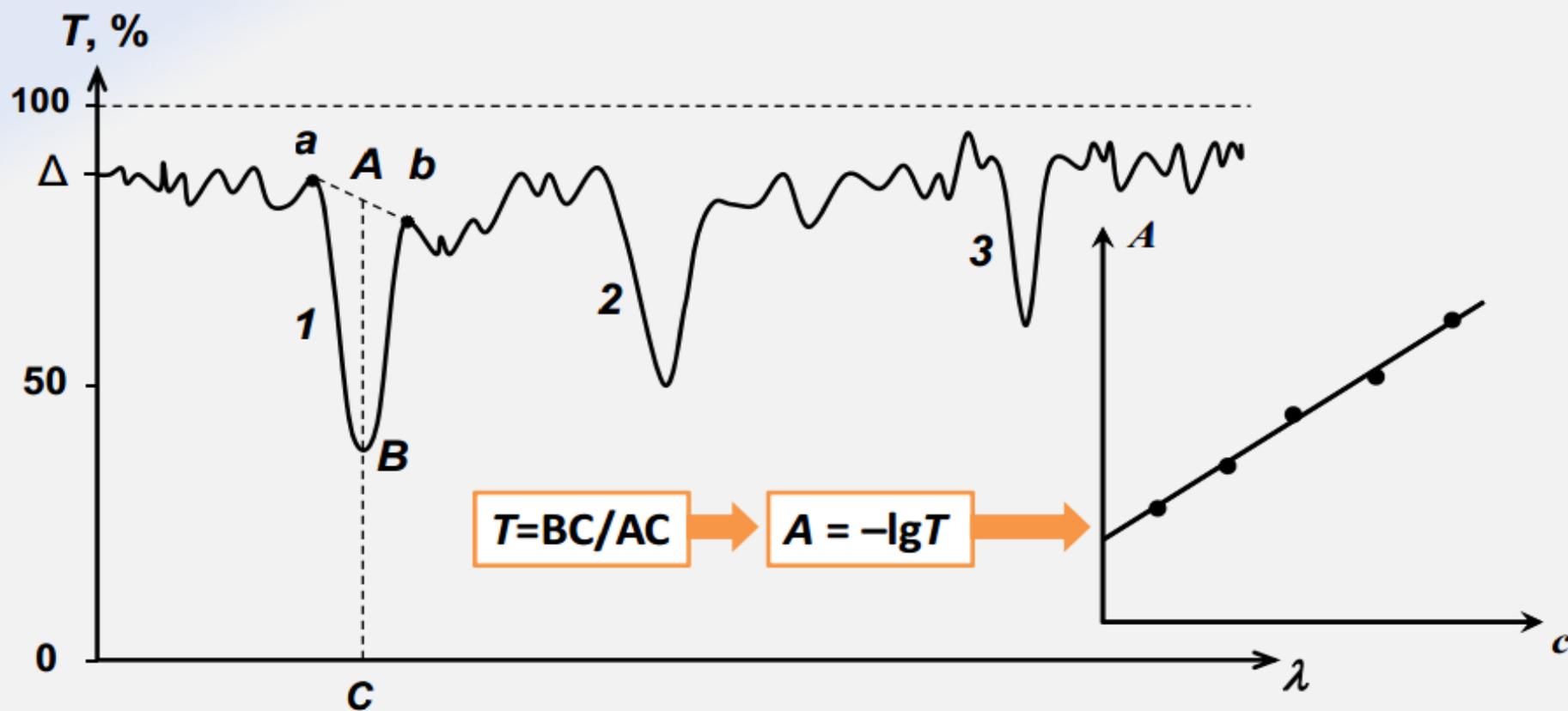


Спектр нитрометана



Количественный анализ в ИКС

МЕТОД БАЗИСНЫХ ЛИНИЙ



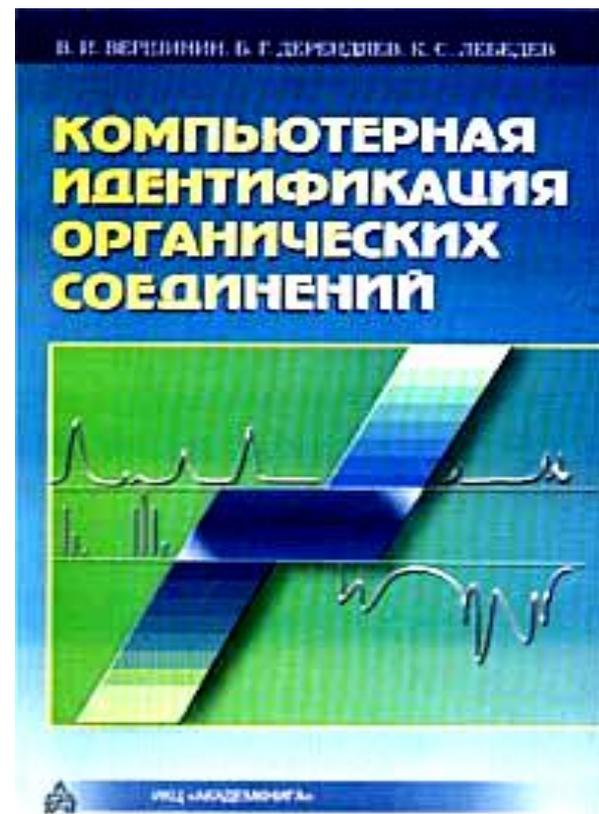
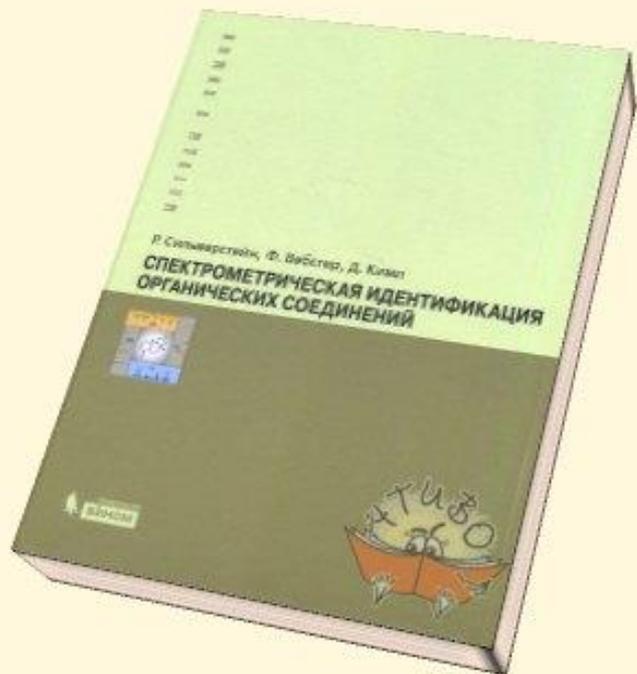
Назначение Инфракрасной спектроскопии

- идентификация веществ
- определение отдельных связей и групп в молекулах
- исследование внутри- и меж-молекулярных взаимодействий водородных связей
- исследование адсорбции молекул
- исследование различных видов изомеров
- исследование фазовых переходов

Области применения

- **в материаловедении** для исследования любых типов неорганических и органических материалов
- **в нанотехнологиях** для исследования любых типов наноструктур
- **в минералогии** для изучения драгоценных камней, минералов
- **в органической химии** для изучения механизмов реакций и характеристики продуктов синтеза
- при разработке и контроле различных **производственных процессов**
- при проведении криминалистической и таможенной **экспертиз**
- **в фармацевтике** при разработке и контроле производства ЛС

Где рассмотрены теория и практика идентификации?



Пример: в ходе анализа 200 проб, где X заведомо отсутствовал, ложноположительный ответ получен в 4 случаях $\alpha \approx 0,02$ (2%)

В ходе анализа 300 проб, в которых X заведомо присутствовал, ложноотрицательный ответ получен в 3 случаях $\beta \approx 0,01$ (1%)

Достоверность обнаружения X по данной методике
 $P = 1 - \alpha - \beta = 0,97$