

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Н.А. РЕДЬКИН

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

С А М А Р А
Издательство Самарского университета
2019

УДК 54(075)

ББК 24я7

P-336

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова;

канд. хим. наук А. А. Сорокин

Редькин, Николай Анатольевич

P-336 **ИК-Фурье спектроскопия и масс-спектрометрия в идентификации органических соединений: учеб. пособие / Н.А. Редькин.** – Самара: Изд-во Самарского университета, 2019. – 92 с.

ISBN 978-5-7883-1421-1

Настоящее пособие содержит сведения о двух спектральных методах анализа: ИК-Фурье спектроскопии и масс-спектрометрии. В пособии рассмотрены основы методов и их практическое применение при исследовании веществ и материалов. В пособие включены лабораторные работы, выполняемые с использованием данных методов, задачи с решениями.

Предназначено для студентов химического факультета (магистратура, специалитет, бакалавриат) и может быть использовано при изучении курсов «Аналитические измерения» специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и «ИК-спектроскопия в идентификации» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, а также смежных с ними дисциплин.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 54(075)

ББК 24я7

ISBN 978-5-7883-1421-1

© Самарский университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ИК СПЕКТРОМЕТРИЯ	7
1.1. Общие сведения	7
1.2. Основные понятия и термины ИК спектроскопии	8
1.3. Законы поглощения света	10
1.4. ИК спектры	12
1.5. Групповые частоты	14
1.6. Пробоподготовка в ИК спектроскопии	18
1.6.1. Запись спектров по методу прессования таблетки с галогенидами щелочных и щелочно-земельных металлов	19
1.6.2. Запись спектров в виде суспензий в вазелиновом или других маслах	23
1.6.3. Запись спектров тонких пленок	23
1.6.4. Запись спектров жидкостей на стеклах из бромида калия	25
1.6.5. Запись спектров в жидкостных кюветках	26
1.6.6. Запись спектров газообразных веществ	27
1.6.7. Использование приставки нарушенного полного внутреннего отражения	28
1.6.8. Использование приставки диффузионного отражения	30
1.6.9. Запись спектров с использованием приставки зеркального отражения	31
1.6.10. Запись спектров с помощью ИК микроскопа	32
1.7. Качественный ИК-Фурье спектроскопический анализ веществ и материалов	32
1.8. Количественный ИК-Фурье спектроскопический анализ	36
2. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	38
2.1. Основные определения и сущность метода	38
2.2. Способы ввода образцов в масс-спектрометр	38
2.3. Методы ионизации	40
2.4. Разделение и регистрация ионов	41
2.5. Виды масс-спектров	44

2.6. Основные правила фрагментации органических соединений	45
2.7. Применение масс-спектрометрии для анализа	46
2.8. Применение масс-спектрометрии для количественного анализа	50
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	52
Лабораторная работа №1. Пробоподготовка в ИК спектрометрии	52
Лабораторная работа №2. Идентификация медицинских препаратов по ИК спектрам	57
Лабораторная работа №3. Сравнение образцов губных помад с использованием методов хроматографии и ИК-Фурье спектрометрии	58
Лабораторная работа №4. Идентификация соединений по масс-хроматограммам	60
4. ЗАДАЧИ ПО ИК- И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	63
4.1. Задачи с решениями	63
4.2. Задачи для самостоятельного решения	72
4.3. Ответы к задачам	90
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	92

ВВЕДЕНИЕ

Идентификация веществ и материалов является сложной аналитической задачей, требующей не только изучения характеристик аналита, полученных с использованием комплекса аналитических методов, но и учета особенностей происхождения объекта анализа, проведенной пробоподготовки, условий хранения. Для решения этой задачи чаще всего используют современные аналитические методы, такие как атомно-эмиссионная, атомно-адсорбционная спектроскопия, хроматография, масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез, ИК спектрометрия и другие.

Для идентификации органических веществ традиционно используют три метода: ИК спектрометрию, масс-спектрометрию и метод ядерного магнитного резонанса (или парамагнитного резонанса). Однако в большинстве случаев применение этих методов возможно только при идентификации или исследовании структуры чистых индивидуальных веществ. При анализе смесей веществ каждый компонент вносит в спектр свои сигналы, что значительно усложняет суммарный спектр и, как правило, не позволяет без предварительного разделения идентифицировать отдельные компоненты.

Аналитики почти никогда не работают с индивидуальными веществами, а исследуемые ими смеси могут содержать от двух до нескольких тысяч компонентов, что требует в идентификации иных подходов. Так, в аналитической химии практически не используется метод ядерного магнитного резонанса, в первую очередь из-за высокой стоимости единичного анализа. Метод масс-спектрометрии используется только в варианте хромато-масс-спектрометрии, так как предварительное хроматографическое разделение позволяет по масс-спектрам идентифицировать отдельные компоненты. Что же касается ИК спектрометрии, то данный метод широко используется как для анализа материалов без их предварительного разделения на отдельные компоненты, так и в сочетании с методами растворения, экстракции, хроматографии или другими методами разделения, фракционирования и концентрирования.

В данном пособии представлены основы методов ИК-Фурье спектрометрии и масс-спектрометрии (в варианте хромато-масс-спектрометрии), подробно разбираются основные закономерности образования спектров, подходы к идентификации веществ с

помощью этих методов, а также представлен ряд лабораторных работ. Основной упор в пособии делается на практическое применение указанных выше методов в идентификации веществ и материалов.

В основу главы «ИК спектрометрия» легли книги А. Смита «Прикладная ИК спектроскопия», Л.А. Казицыной и Н.Б. Куплетской «Применение ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии в органической химии», Ю. Беккера «Спектроскопия» и другие, в основу главы «Масс-спектрометрия» – книги А.Т. Лебедева «Масс-спектрометрия в органической химии», Н.С. Вульфсона, В.Г. Заикина, А.И. Микая «Масс-спектрометрия органических соединений» и другие, а также опыт автора по использованию методов ИК-Фурье спектрометрии и масс-спектрометрии в анализе объектов природного и техногенного происхождения.

1. ИК СПЕКТРОМЕТРИЯ

1.1. Общие сведения

ИК спектрометрия – это метод анализа веществ и материалов, основанный на избирательном поглощении излучения инфракрасной части спектра веществом при прохождении через него этого излучения.

В настоящее время можно широко встретить два термина, используемые для описания одного метода: «ИК спектрометрия» и «ИК спектроскопия». Термин «ИК спектроскопия» использовался с момента появления метода и в настоящее время его принято считать устаревшим, хотя в современных статьях по органической химии его используют. Замена слова «спектроскопия» на «спектрометрия» связана с изменением принципов работы приборов и появлением ИК-Фурье спектрометров.

Первые ИК спектрометры были сканирующими, то есть частота падающего на образец излучения в них изменялась постепенно через равные заданные промежутки. В процессе работы на сканирующих приборах было необходимо делать выбор: получить качественный спектр и затратить на его запись несколько часов или понизить качество записи ИК спектров, сократив время записи до 30-60 мин.

В современных приборах – ИК-Фурье спектрометрах – через образец пропускают излучение с широким набором частот, а затем из полученной интерференционной картины с помощью обратного Фурье преобразования рассчитывают ИК спектр. Благодаря использованию высоких расчетных возможностей современных компьютеров ИК спектры фиксируются за считанные минуты, причем за это время прибор может сделать от одного до нескольких десятков и даже сотен сканирований, а затем вывести усредненный спектр на экран компьютера.

Если сканирующие приборы, наряду с масс-спектрометрами и ЯМР спектрометрами, использовались в основном для идентификации чистых органических соединений, то в настоящее время ИК-Фурье спектрометрия стала одним из важнейших методов качественного и количественного анализа веществ и материалов. С помощью этого метода проводят такие исследования, как:

1. Контроль качества и установление подлинности горючесмазочных материалов, кислородсодержащих добавок к бензинам.
2. Идентификация и определение сроков службы масел (моторных, трансформаторных, турбинных и т.д.) и присадок к ним.
3. Контроль качества сырья и органических растворителей на производстве.
4. Определение ингибиторов коррозии в упаковочных материалах.
5. Определение природы и качества полимерных материалов и композитов на их основе.
6. Идентификация и определение качества строительных материалов: лакокрасочных покрытий, клеевых составов, мастик, герметиков и др.
7. Установление подлинности лекарственных препаратов.
8. Определение происхождения, подлинности и наличия запрещенных добавок винно-водочной продукции.
9. Идентификация и контроль качества ПАВ и сырья, из которого они получают.
10. Определение подлинности и наличия запрещенных добавок к косметическим средствам (губные помады, кремы, пудры и т.д.).
11. Определение состава твердых бытовых отходов перед их переработкой.

Следует отметить, что это далеко не полный список задач, решаемых с помощью ИК-Фурье спектроскопии. В настоящее время этот метод используется не только на уровне качественного, но в отдельных случаях и для количественного анализа материалов. Широкому распространению метода ИК-Фурье спектроскопии способствовал тот факт, что этот метод является неразрушающим. Современные решения в области ИК-Фурье спектроскопии и портативные приборы позволяют проводить анализ сырья и готовой продукции без длительной пробоподготовки, а в ряде случаев проводить анализ объекта без нарушения целостности его упаковки.

1.2. Основные понятия и термины ИК спектроскопии

ИК спектроскопия основана на взаимодействии вещества с излучением инфракрасной части спектра – диапазон излучения от 800 до 200000 нм. Однако в ИК спектроскопии чаще этот диапазон измеряют не в нм, а единицах волнового числа – см⁻¹.

Волновое число связано с длиной волны соотношением

$$\nu(\text{см}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda},$$

где ν – волновое число, см^{-1} ;

λ – длина волны, мкм.

Волновое число прямо пропорционально энергии колебания и частоте колебаний и связано с ними соотношением

$$\frac{\nu}{n} = \frac{E}{hc} = \bar{\nu},$$

где n – показатель преломления воздуха;

E – энергия колебания, эрг;

h – постоянная Планка;

c – скорость света в вакууме;

$\bar{\nu}$ – частота в секундах.

Условно область инфракрасного излучения делят на три части:

1. Ближняя инфракрасная область $5000\text{-}14000 \text{ см}^{-1}$ (от $0,7\text{-}0,8$ до 2 мкм). В качестве материала оптики используют стекло или кварц, в качестве источников излучения – лампы накаливания и тепловые источники, детекторов излучения – фотоспротивления, термоэлементы, болометры. В анализе используется достаточно редко.

2. Фундаментальная инфракрасная область $300\text{-}5000 \text{ см}^{-1}$ ($2\text{-}40$ мкм).

В данной области в качестве материала оптики используются галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов KBr, CsI, NaCl, CaF₂ и другие. Источниками излучения служат силовых стержни, а приемниками – термоэлементы и болометры.

Практически всегда в анализе используется именно фундаментальная область инфракрасного излучения, так как именно в этой области спектра расположены частоты колебаний связей и атомных группировок основных классов органических веществ.

3. Далекая инфракрасная область $50\text{-}300 \text{ см}^{-1}$ ($40\text{-}200$ мкм).

Данная область исследуется с помощью дифракционных решеток. Ее практическое значение ограничено. Обычно в данную

область попадают частоты колебаний ковалентных связей, в образовании которых принимает участие хотя бы один атом тяжелых металлов.

Инфракрасное излучение имеет ряд особенностей, обуславливающих ограничения и преимущества этого метода. В ИК диапазоне активны только те колебания, которые сами по себе или при взаимодействии с другими колебаниями будут изменять дипольный момент молекулы. Из этого можно вывести ряд важных следствий:

1. В ИК спектрах не активны колебания двухатомных молекул, поэтому инфракрасные спектры могут быть записаны в воздушной атмосфере.

2. Содержание в воздухе небольших количеств углекислого газа и паров воды безусловно будет влиять на ИК спектр, однако такое влияние может быть легко компенсировано при записи спектров.

3. Колебания ионных связей не активны в ИК спектрах, поэтому:

- ИК спектрометрия не пригодна для исследования большинства неорганических соединений. Однако это не касается ковалентно-построенных ионов, таких как ионы аммония, сульфат-, сульфит-, нитрат-, нитрит-, силикат-, карбонат-ионы. Существует даже ряд методик определения этих ионов в различных объектах с помощью ИК-фурье спектрометрии;

- В качестве материала оптики в фундаментальной инфракрасной области используют соли щелочных металлов, прозрачные для ИК излучения. Однако, так как большинство галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворимы в воде, при работе на ИК спектрометре следует избегать водных растворов, расходные материалы (окна из бромида калия для кювет, бромид калия для приготовления таблеток) хранить в эксикаторе над слоем свежего осушителя (силикагель, цеолиты), приборы располагать в лаборатории как можно дальше от водопровода, канализации, окон и кондиционеров, а также избегать разливов водных растворов вблизи прибора и немедленно убирать их.

1.3. Законы поглощения света

Поглощение ИК излучения подчиняется основным законам светопоглощения.

Поток лучей монохроматического света при прохождении через однородную поглощающую среду уменьшается по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_1 l},$$

где I_0 – интенсивность монохроматического излучения, падающего на поглощающий объект;

I – интенсивность монохроматического излучения, прошедшего через поглощающий объект;

k_1 – коэффициент светопоглощения;

l – толщина поглощающего слоя.

Этот закон известен как закон Бугера-Ламберта. Закон Бугера-Ламберта справедлив для всех веществ и обычно записывается в логарифмической форме:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 l,$$

где A – оптическая плотность раствора.

Позднее Бер показал, что поглощение зависит также от концентрации вещества в растворе. Новый закон был назван законом Бугера-Ламберта-Бера и в математической форме записывается так:

$$I = I_0 \cdot e^{-klC},$$

где k – коэффициент светопоглощения;

C – концентрация вещества в поглощающем слое.

В логарифмической форме он записывается уравнением

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = klC.$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера не универсален, отклонения от этого закона связаны с межмолекулярными взаимодействиями в растворах. Для спектров в инфракрасной области отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера встречаются очень часто, так как в большинстве случаев работа ведется с растворами, концентрации определяемых веществ в которых высоки, то есть межмолекулярные взаимодействия ощутимы.

1.4. ИК спектры

Для изображения спектра в ИК-Фурье спектроскопии по оси абсцисс откладывают волновое число или длину волны, по оси ординат – пропускание, поглощение или оптическую плотность. причем длину волны и оптическую плотность используют чрезвычайно редко, обычно в тех случаях, если при записи ИК спектров эти параметры выставлены в программном обеспечении спектрометра «по умолчанию».

ИК спектром называется графическое изображение зависимости величины пропускания (поглощения) инфракрасного излучения от длины волны или частоты.

Пропускание – это физическая величина, показывающая, какая доля излучения прошла через образец. Выражается она в процентах:

$$\frac{I}{I_0} \cdot 100\% .$$

Поглощение – это физическая величина, показывающая, какая доля излучения была поглощена образцом. Выражается она тоже в процентах:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100\% .$$

Оптической плотностью называется логарифм отношения интенсивности падающего на образец света к интенсивности прошедшего через него. Данная величина безразмерная:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} .$$

На рис. 1 представлены ИК спектры аминокислоты, записанные по методу прессования таблеток с бромидом калия. Хорошо видно, что данные изображения спектров зеркальны друг другу. Спектры пропускания встречаются несколько чаще, иногда их даже называют «классическим» видом ИК спектров. Спектры

поглощения обычно используют, когда обсуждают количественный анализ или полуквантитативно сравнивают спектры между собой.

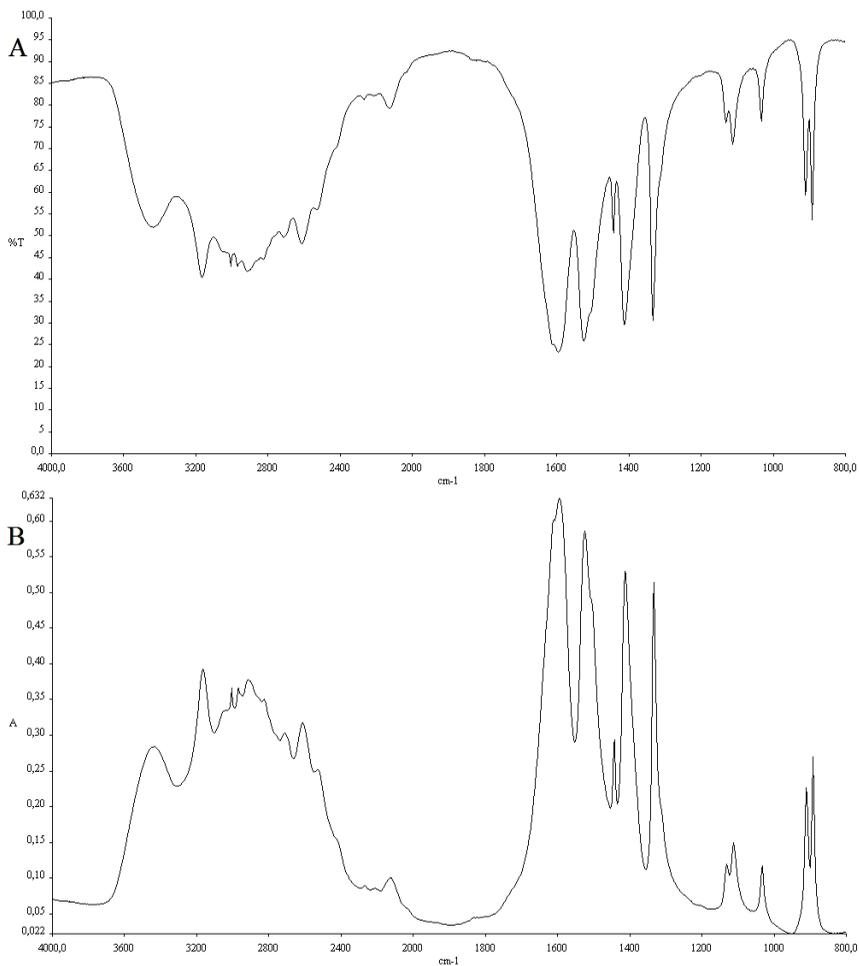


Рис. 1. ИК спектры пропускания (А) и поглощения (В) аминокислоты, записанные в таблетке из бромида калия

При интерпретации ИК спектров следует обращать внимание на их основные особенности:

1. Положение максимумов поглощения (минимумы см. на рис. 1,А и максимумы на рис. 1,В). Они характеризуют групповые частоты колебаний связей и функциональных групп в исследуемых соединениях.

2. Форму полос поглощения. Появление на спектре аналита слабо разрешенных полос и «плечей» на полосах поглощения при качественном анализе может свидетельствовать о наличии примесей.

3. На полосы поглощения, появление которых обусловлено особенностями пробоподготовки образцов.

1.5. Групповые частоты

Поглощение ИК излучения веществом происходит только в том случае, если достигается условие резонанса: частота излучения совпадает с частотой колебания связей и атомных групп.

Частота колебаний системы двух тел может быть выражена формулой

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1)$$

где c – скорость света в вакууме,

k – силовая постоянная связи,

μ – приведенная масса двух атомов с массами m_1 и m_2 :

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}.$$

Колебания в молекуле делят на валентные колебания (ν), связанные с изменением длин связей, и деформационные (δ), связанные с изменением валентных углов. Также отдельные обозначения имеют деформационные веерные колебания (ω) и деформационные маятниковые колебания (ρ). В свою очередь и валентные и деформационные колебания бывают асимметричными (as) и симметричными (s). Кроме того, при записи типа колебания часто указывают его интенсивность: сильная, то есть интенсивная (s), средняя (m) и слабая (w).

Частоты колебаний многих химических связей сохраняют свое положение (частоту) независимо от того, в какую молекулу они входят и какие функциональные группы их окружают. Такие частоты называют групповыми. Обычно выделяют три типа групповых частот.

Первый тип связан с колебаниями легкого атома водорода вокруг более тяжелого атома. В таких колебаниях движение локализовано на более легком атоме, а поэтому колебания этих связей почти не зависят от строения молекулы.

Второй тип колебаний реализуется для связей двух атомов, массы которых сравнимы между собой, однако эти колебания не взаимодействуют с оставшейся частью молекулы.

К третьему типу относят колебания, для которых интервал изменения положения достаточно высок, но может быть определен при учете сопряжения связей, расположения других функциональных групп или других факторов.

На групповые частоты могут влиять внутренние и внешние факторы. Внутренние факторы определяются строением самих молекул исследуемого вещества, поэтому эти факторы необходимо учитывать при расшифровке любых спектров. Внешние факторы зависят от условий записи ИК спектров, поэтому на них аналитик может сильно влиять. Во многих случаях его влияние можно уменьшить или учесть при расшифровке спектров.

К внутренним факторам относят:

- 1) влияние массы связанных атомов;
- 2) геометрия молекул;
- 3) колебательные взаимодействия;
- 4) порядок связи;
- 5) электронные эффекты.

Влияние массы можно оценить, используя уравнение (1). В системе двух связанных атомов при замене атома В на атом С происходит изменение частоты, которое можно оценить по формуле

$$\frac{\nu_{AB}}{\nu_{AC}} = \sqrt{\frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}}}.$$

Эта формула справедлива только при рассмотрении случая изотопного замещения, так как во всех остальных случаях наряду

с массой атома сильное влияние оказывают и другие факторы, например, изменяется электронное окружение и силовая константа связи.

Влияние геометрии молекул наиболее отчетливо проявляется при рассмотрении колебаний двойной связи. Так, полоса поглощения двойной связи в спектрах соединений с четырьмя одинаковыми заместителями около двойной связи отсутствует, так как колебания происходят вокруг центра симметрии и не вызывают изменения дипольного момента. В спектрах *транс*-изомеров, по тем же причинам, она имеет весьма низкую интенсивность или отсутствует вовсе. Вместе с тем, в спектрах *цис*-изомеров валентные колебания двойной связи взаимодействуют с деформационными колебаниями фрагмента $C=C-X$ (X – заместитель), поэтому эта полоса поглощения имеет достаточно высокую интенсивность.

Колебательные взаимодействия могут происходить, если две рядом расположенные функциональные группы имеют одинаковую симметрию и энергии этих колебаний практически равны. В этом случае колебания этих функциональных групп могут обмениваться энергией и, как правило, дают интенсивную полосу поглощения. Следует указать, что в отдельных случаях колебательное взаимодействие может приводить к появлению даже запрещенных по симметрии частот поглощения.

В уравнении (1) в числителе стоит корень из силовой постоянной, которая пропорциональна порядку связи. Поэтому можно говорить, что увеличение порядка связи будет приводить к смещению полос поглощения в сторону более высоких частот (влево).

Известные электронные эффекты (индуктивный и мезомерный) приводят к перераспределению электронной плотности в молекуле. Их влияние приводит к повышению или понижению электронной плотности на отдельных связях, то есть к повышению или понижению порядка связи, поэтому все заместители, увеличивающие электронную плотность химической связи, будут смещать ее частоту в сторону более высоких частот, а заместители, понижающие электронную плотность химической связи, будут смещать ее частоту в сторону более низких частот. Такое смещение может составлять от нескольких единиц до нескольких обратных сантиметров однако обычно значения частот поглощения не выходят за пределы, указанные в справочной литературе.

К внешним факторам, которые могут быть изменены исследователем, следует отнести такие, как:

- 1) агрегатное состояние;
- 2) температура;
- 3) наличие растворителя;
- 4) концентрация вещества в пробе;
- 5) ассоциация молекул.

Следует указать, что влияние многих внешних факторов происходит одновременно, например, при изменении температуры может происходить изменение агрегатного состояния, поэтому при рассмотрении этой группы факторов необходимо учитывать не отдельное влияние, а весь их комплекс.

Спектры газов состоят из узких полос поглощения, соответствующих основным электронным переходам. При переходе от газообразного к жидкому состоянию происходит уширение и смещение положения полос поглощения. Как правило, такое смещение не превышает $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$, но в отдельных случаях может превышать даже 100 см^{-1} . При переходе от жидкого состояния к твердому полосы поглощения становятся более узкими, часто расщепляются, а в некоторых случаях могут появляться новые. Это происходит из-за появления дальнего порядка в веществе, в результате чего элементарная ячейка сама может рассматриваться как колебательный элемент.

Влияние температуры коррелирует с агрегатным состоянием вещества. В целом повышение температуры приводит к уширению полос поглощения, небольшому смещению их максимумов. В отдельных случаях повышение температуры может снимать барьеры с запрещенных колебаний. Поэтому при идентификации соединений не рекомендуется сравнивать спектры, записанные при сильно различающихся температурах.

В различных растворителях ИК спектры соединений отличаются. Это вызвано не только тем, что каждый растворитель сам способен поглощать излучение в определенных областях, но и появлением специфических взаимодействий «молекула-растворитель». Многие растворители способны образовывать молекулярные комплексы и водородные связи с молекулами определяемых веществ. Первый процесс часто приводит к смещению полос поглощения исследуемых веществ, второй – к

уширению полос валентных и деформационных колебаний, в которых участвуют атомы водорода.

ИК спектры газов при низких давлениях состоят из набора узких полос, соответствующих отдельным энергетическим переходам. Эти полосы достаточно узкие и расположены близко друг к другу, поэтому не всегда могут быть разрешены прибором. При увеличении концентрации увеличивается число столкновений между молекулами, молекула теряет способность свободно вращаться, а соответствующие энергетические уровни несколько изменяются, поэтому происходит уширение полос поглощения и некоторое увеличение их интенсивности.

Концентрация вещества в пробе будет сильно влиять на характер спектра в тех случаях, если между молекулами определяемого вещества и растворителя возможно взаимодействие и образование ассоциатов.

Ассоциация молекул в веществе сильно влияет на характер ИК спектра. Такое влияние проявляется в уширении полос поглощения, их смещении, а при очень сильном взаимодействии приводит к появлению новых полос. Так, например, при образовании димера за счет водородных связей частота колебаний группы О–Н не совпадает с частотой колебаний в свободной гидроксильной группе. При образовании тримеров, тетрамеров и так далее наблюдается появление большого числа рядом расположенных полос поглощения, которые не могут быть разрешены прибором. Поэтому появляется одна широкая полоса поглощения. В случае образования межмолекулярных водородных связей ее форма и интенсивность сильно зависят от природы растворителя и концентрации исследуемого вещества в растворе. В случае наличия в молекуле внутримолекулярных водородных связей интенсивность полосы поглощения уменьшается с уменьшением концентрации, но ее форма и положение не меняются.

Кроме указанных внешних и внутренних факторов на характер ИК спектров во многом влияет правильность проведения пробоподготовки и записи ИК спектров.

1.6. Пробоподготовка в ИК спектроскопии

Выбор способа пробоподготовки в ИК спектроскопии определяется агрегатным состоянием и свойствами исследуемого

вещества или материала. Условно подходы к записи спектров следует разделить на три группы:

1. Пробоподготовка для ИК спектроскопии пропускания.
2. Пробоподготовка при использовании приставок.
3. Использование ИК микроскопии.

ИК спектроскопия пропускания является наиболее старым вариантом получения ИК спектров, но до настоящего времени она не утратила своего значения. Для твердых образцов используют прессование с бромидом калия или приготовление проб в вазелиновом (или другом) масле, получение тонких пленок, а в тех случаях, когда эти методы неприменимы, пробы переводят в раствор. Для записи спектров жидкостей используют диски (стекла, окна) из бромида калия или специальные разборные жидкостные кюветы. Запись спектров газообразных соединений проводят в специальных газовых кюветах.

1.6.1. Запись спектров по методу прессования таблетки с галогенидами щелочных и щёлочно-земельных металлов

Для пробоподготовки твердых кристаллических соединений часто их перетирают с галогенидами щелочных металлов и прессуют в таблетки. Выбор соли для получения таблеток чаще всего определяется материалом оптики. Наиболее часто используют фторид кальция, хлорид натрия и бромид калия. В данном пособии мы остановимся только на свойствах бромида калия как наиболее распространенного соединения для получения таблеток.

Бромид калия, который используется в ИК спектроскопии, выпускается в виде монокристаллов, гранул и порошков. Наиболее предпочтительной формой для хранения являются монокристаллы, так как бромид калия является гигроскопичным веществом и способен адсорбировать воду даже из воздуха на своей поверхности, а для монокристалла поверхность будет минимальной. Хранить бромид калия следует в эксикаторе над силикагелем или цеолитами, для предотвращения поглощения им воды.

Для записи ИК спектров следует использовать бромид калия марок «О.С.Ч.» или «ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ», однако на практике часто используют бромид калия марки «Х.Ч.». В этом случае необходимо записать его спектр и выявить, содержит ли он примеси, способные влиять на вид ИК спектра. Если бромид калия не содержит таких примесей, он может использоваться в работе. Наиболее часто в ИК

спектре проявляются линии поглощения 1650 и 3400 cm^{-1} , соответствующие колебаниям воды, адсорбированной бромидом калия. В этом случае его необходимо перед использованием просушить.

На рис. 2 представлены ИК спектры бромида калия. Хорошо видно, что при увеличении на спектре присутствуют полосы поглощения примесей, однако эти полосы имеют интенсивность не выше 5%, поэтому данный бромид калия может быть использован для записи ИК спектров.

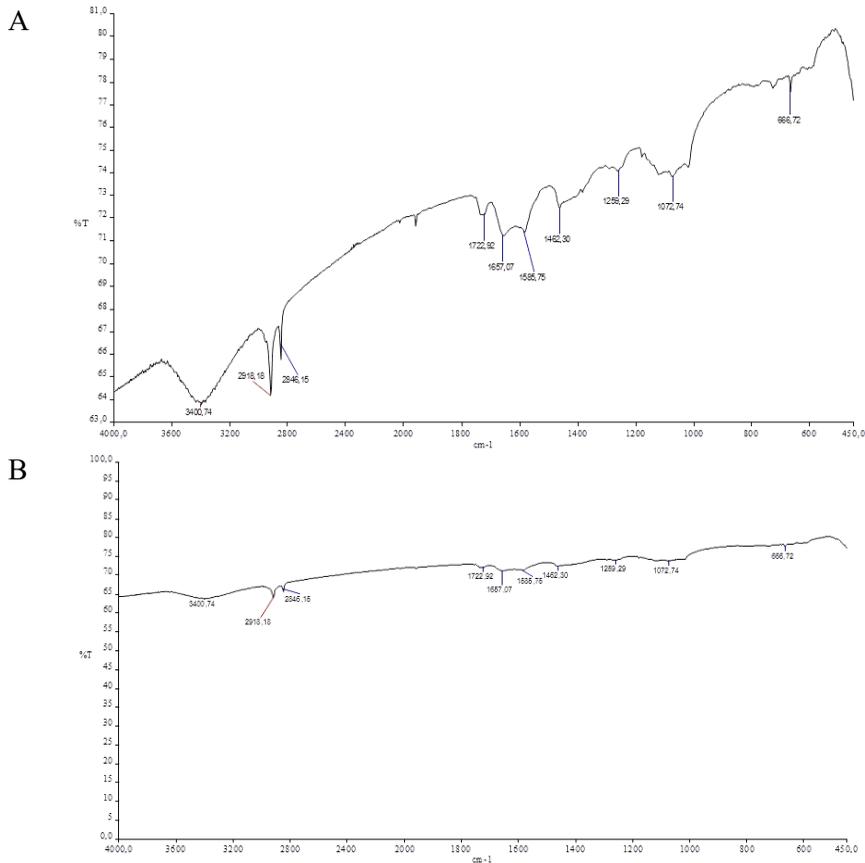


Рис. 2. ИК спектры бромида калия «Х.Ч.» с увеличением (А) и без увеличения (В)

При записи спектров данным методом необходимо смешать исследуемое вещество с бромидом калия в соотношении 1:200-1:500 в зависимости от того, насколько сильно вещество поглощает инфракрасное излучение. Полученные смеси следует перетереть с бромидом калия до получения однородного порошка, в котором размер зерен исследуемого вещества станет сопоставим с длиной волны. На практике размер зерен исследуемого объекта не определяется. Перетирают смесь в течение 10-15 минут до тех пор, пока при перетирании за пестиком не будет появляться глянцевый след. Затем полученный порошок переносят в пресс-форму и прессуют с помощью ручного или гидравлического пресса.

Пресс-форма для таблеток состоит из трех частей, нижняя и верхняя части которой часто одинаковы. Каждая из них состоит из двух цилиндров разного диаметра, соосно присоединенных друг к другу основаниями. Средняя часть пресс-формы представляет собой цилиндр с отверстием (шайбу). Если на малый цилиндр нижней части пресс-формы поместить среднюю часть, то получается микроювета, которую необходимо равномерно заполнить перетертой смесью анализа с бромидом калия.

Перед прессованием микроювету закрывают верхней частью пресс-формы и помещают в пресс.

При прессовании должна получиться прозрачная или полупрозрачная таблетка. Часто на полученной таблетке с одной стороны остается белый «месяц», означающий, что прессование прошло не полностью. Существуют две причины, вызывающие его появление:

1. Смесь анализа с бромидом калия была насыпана в пресс-форму неравномерно.

2. Пресс-форма деформирована при длительном использовании при высоких давлениях.

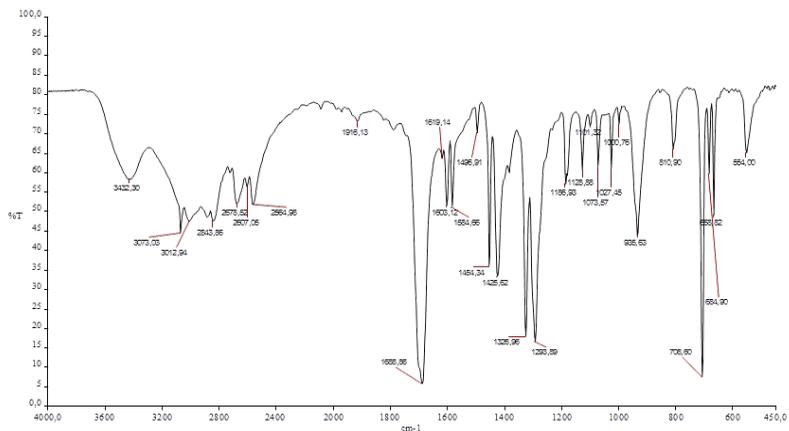
Устранить эти дефекты можно, не переделывая таблеток. Для этого достаточно немного повернуть пресс-формы относительно друг друга и повторить прессование.

При использовании гидравлического пресса существует возможность вакуумирования пресс-формы перед прессованием. Для проведения этого процесса используется специальное устройство. Вакуумирование используется для удаления воздуха из смеси и десорбции воды. В целом этот процесс способен значительно повысить

качество спрессованных таблеток, но его не рекомендуется применять при прессовании таблеток легколетучих соединений.

На рис. 3 представлены ИК спектры двух соединений. Верхний спектр записан с соблюдением основных правил. Для оценки качества спектра следует учесть три критерия:

A



B

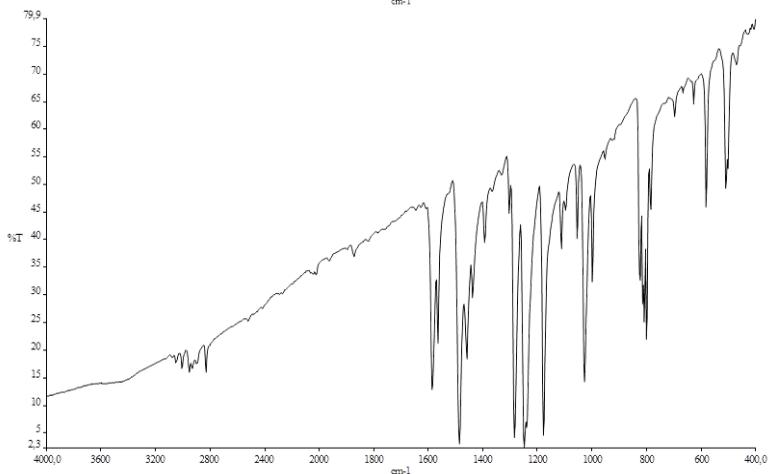


Рис. 3. ИК спектры соединений, записанные правильно (A) и неправильно (B)

1. Нулевая линия должна начинаться как можно ближе к 100%. Для большинства спектров достаточно, если нулевая линия будет находиться выше 80%.

2. Нулевая линия должна быть прямой и располагаться параллельно оси абсцисс.

3. Минимумы полос поглощения не должны быть ниже 5%.

Нижний спектр на рис. 3 не соответствует этим критериям. Для его улучшения необходимо выбить таблетку из пресс-формы, повторно перетереть и запрессовать.

На спектрах, записанных в бромиде калия, всегда присутствуют полосы поглощения воды, которая может содержаться в образце, а также сорбироваться при растирании пробы. Поэтому не рекомендуется использовать спектры, записанные методом прессования таблетки с бромидом калия для доказательства наличия гидроксильных групп или молекул воды (связанной или свободной).

1.6.2. Запись спектров в виде суспензий в вазелиновом или других маслах

В тех случаях, когда твердое вещество нельзя запрессовать в таблетке с бромидом калия, а это случается в тех случаях, когда вещество маслянистое или кристаллы при надавливании легко переходят в аморфное состояние, следует вместо бромида калия использовать масла. Наиболее часто используются вазелиновое или перфторуглеродные масла.

Для записи спектра к небольшому количеству исследуемого вещества следует добавить подходящее масло и перетереть до образования однородной пасты. Эту пасту шпателем наносят на окно (диск) из бромида калия, закрывают еще одним окном, а затем помещают в спектрометр.

На спектрах, записанных этим методом, проявляются сигналы не только исследуемых соединений, но и используемого масла, поэтому соотношение аналит:масло не должно быть слишком маленьким. Для получения спектра аналита из спектра смеси следует вычесть спектр масла.

1.6.3. Запись спектров тонких пленок

Полимерные материалы плохо перетираются с бромидом калия или маслами, поэтому для их записи удобнее использовать метод тонких пленок. Этим методом можно получить спектры любых термопластичных (не сшитых) полимеров.

Для получения тонких пленок используется специальная пресс-форма, нижняя часть которой способна нагреваться и охлаждаться по заданной программе. На эту нижнюю часть помещают кольцо из инертного материала известной толщины, а внутрь кольца пробу. При нагревании пробы и ее сжатии кольцо заполняется анализом, образуя пленку постоянной толщины. Именно такую пленку после охлаждения помещают в ИК спектрометр для записи спектров.

Обычно при записи спектров пленок без проведения специальной пробоподготовки наблюдается «зашкал» некоторых полос поглощения (рис. 4). Можно услышать мнения, что такую пленку следует растянуть, тогда она станет тоньше и «зашкал» исчезнет, или предлагают использовать специальный игольчатый валик. Следует, однако, заметить, что оба эти способа не приводят к желаемому результату. Растянуть пленку равномерно так, чтобы ее толщина сильно уменьшилась, а сама пленка осталась целой, практически невозможно. При использовании валика в пленке образуются микроотверстия, которые формально устраняют «зашкал», однако на таких спектрах сохраняются сильные искажения частот поглощения, которые «зашкаливали» на исходном спектре.

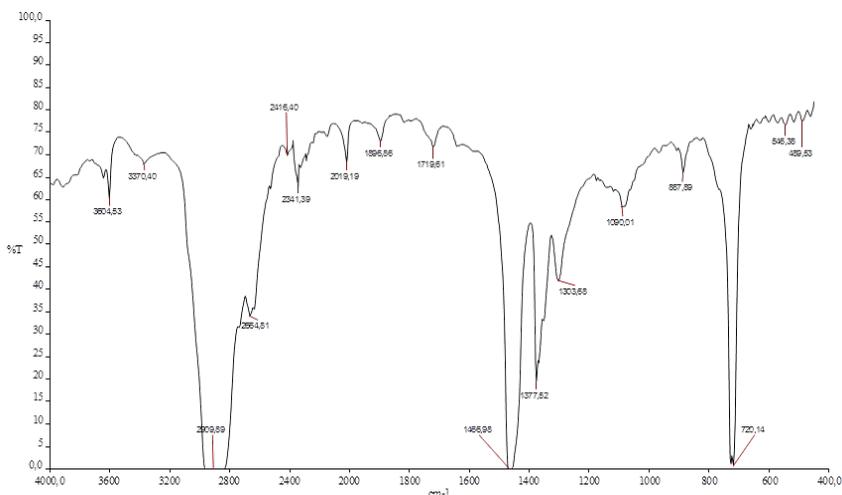


Рис. 4. ИК спектр полиэтиленовой пленки, вырезанной из хозяйственного пакета, без специальной обработки

Поэтому от применения этих двух методов следует воздерживаться при наличии альтернативных методов, например, при наличии приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

1.6.4. Запись спектров жидкостей на стеклах из бромида калия

Образцы жидкости для качественного анализа могут быть нанесены на окно (диск) из бромида калия, закрыты еще одним таким же окном (дискон) и в таком виде помещены в ИК спектрометр. Пример ИК спектра, записанного данным методом, приведен на рис. 5. Однако для количественного анализа данный метод не подходит, так как невозможно проконтролировать толщину слоя жидкости между двумя окнами (дисками).

Следует избегать запись спектров жидкостей, способных растворять бромид калия: в первую очередь водных растворов и спиртов, так как эти жидкости могут повредить окна (диски) из бромида калия.

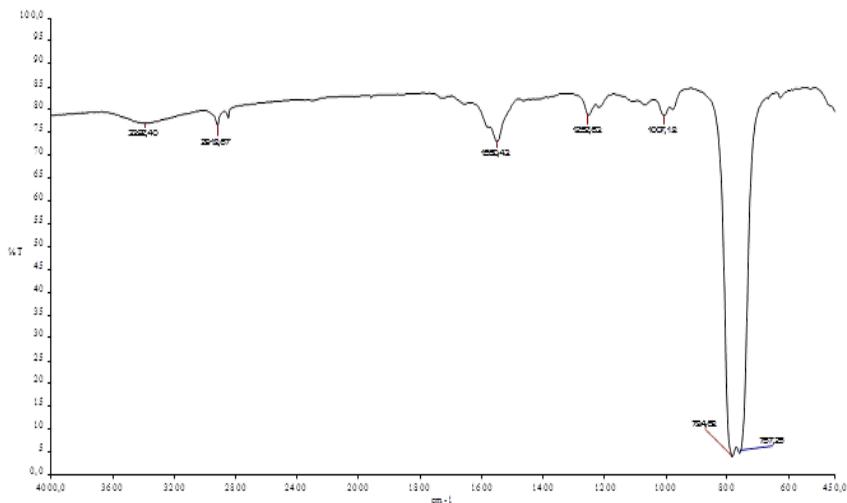


Рис. 5. ИК спектр четыреххлористого углерода, записанный с использованием окон (дисков) из бромида калия

После записи спектров пробу следует удалить ветошью, смоченной в подходящем, безводном растворителе. Следует

избегать растворителей, которые очень быстро испаряются, например, диэтиловый эфир, так как при испарении поверхность сильно охлаждается, это может вызвать сорбцию воды из воздуха, в результате которой окно (диск) быстро потемнеет. Окна (диски), на которых появились царапины или утратившие прозрачность, могут быть отполированы.

1.6.5. Запись спектров в жидкостных кюветах

Для проведения количественного анализа чаще всего используют именно этот метод пробоподготовки, так как жидкостные кюветы позволяют наилучшим образом воспроизвести толщину поглощающего слоя. Жидкостная кювета состоит из множества деталей, которые необходимо собирать строго в установленном порядке. При работе с такими кюветами следует соблюдать указанные правила:

1. Не рекомендуется для анализа использовать водные и спиртовые растворы, а также промывать ими кюветы после анализа, так как это приведет к повреждению окон из бромида калия.

2. Для заполнения и опорожнения кювет конструктивно предусмотрены два отвода. При сборке кюветы необходимо обеспечить соосность этих отводов и отверстий в прокладках и окне из бромида калия, только в этом случае при заполнении и опорожнении кювет не возникнет проблем.

3. Перед записью новой пробы кювету следует промыть большим количеством растворителя, а затем исследуемого раствора. Однако, так как толщина кюветы мала, этого не всегда оказывается достаточно для очистки кюветы, поэтому в большинстве случаев при переходе от пробы к пробе кювету проще разобрать, очистить, а потом заново собрать.

4. Так как используемый растворитель также поглощает инфракрасное излучение, следует подбирать его таким образом, чтобы необходимые частоты аналита попадали в области прозрачности растворителя (участки на спектре, на которых растворитель поглощает не более 25% излучения).

Пример ИК спектра раствора представлен на рис. 6. Хорошо видно, что спектры раствора и растворителя зашкаливают в некоторых областях. При вычитании спектра раствора из спектра растворителя получается спектр, на котором отсутствуют некоторые

участки, а все остальные частоты аналита оказываются не искаженными. Поэтому для качественного анализа спектры, записанные в растворах, практически не используются, так как теряется значительная часть информации о строении образца. Однако использование данных спектров для количественного анализа позволяет надежно установить концентрацию аналита в растворе. Для построения градуировочного графика и определения концентрации могут быть использованы любые частоты, однако следует отдать предпочтение тем частотам, которые не перекрываются с частотами других определяемых компонентов и имеют высокую интенсивность, так как в этом случае ошибка определения концентрации будет минимальной.

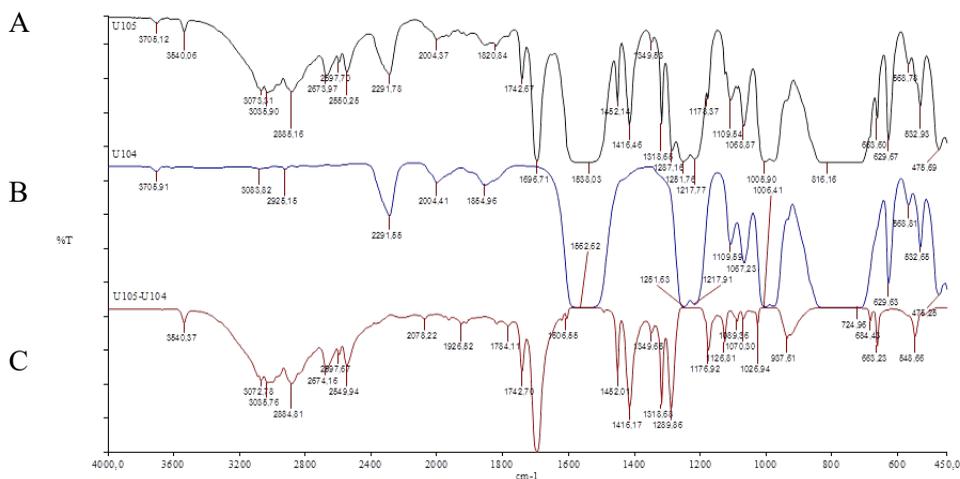


Рис. 6. ИК спектры исследуемого раствора (А), растворителя (В), записанные в кювете с одинаковой длиной оптического пути, и спектр, показывающий различия между ними (С)

1.6.6. Запись спектров газообразных веществ

ИК спектры газообразных веществ записывают в специальных газовых кюветах, которые бывают двух типов: кюветы с постоянной и кюветы с переменной длиной оптического пути.

Первые кюветы состоят из стеклянного цилиндра с отводами (кранами) для заполнения и опорожнения кювет, торцы которого закрыты окнами из бромида калия. Такие кюветы помещают в ИК спектрометр и излучение через одно окно поступает в кювету, проходит через исследуемый газ, а затем проходит через второе окно и попадает на детектор. В ИК спектрах, записанных с помощью кювет с постоянной длиной оптического пути, высокую интенсивность будут иметь частоты поглощения только основных компонентов газовой смеси.

Для записи спектров компонентов, содержащихся в небольших количествах, используют кюветы с переменной длиной оптического пути. В таких кюветах находится система зеркал, которая заставляет инфракрасное излучение, попавшее в кювету, многократно проходить через исследуемый образец, прежде чем оно попадет на детектор. Каждый раз при прохождении ИК излучения через вещество поглощается только небольшая часть этого излучения, однако за счет многократного повторения поглощения интенсивность сигнала значительно увеличивается, поэтому такие кюветы используют даже для определения микропримесей.

1.6.7. Использование приставки нарушенного полного внутреннего отражения

При падении луча света на поверхность часть его отражается, а часть проникает в объект (поглощается). Если угол падения превышает величину критического угла, то весь свет отражается от объекта, наступает полное отражение.

На практике даже при превышении критического угла падающего света, при отражении свет проникает на несколько молекулярных слоев и частично способен поглощаться. Именно это явление лежит в основе работы приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Следует отметить, что в литературе можно встретить две аббревиатуры: НПВО и МНПВО. Первая означает «нарушенное внутреннее отражение», а вторая «многократное нарушенное полное

отражение», однако в некоторых статьях она используется как сокращение «метод нарушенного внутреннего отражения». При оценке результатов следует учитывать особенность использования аббревиатуры.

На рис. 7 представлены схемы работы приставок НПВО и МНПВО. Отличие этих приставок заключается в том, что в МНПВО пучок излучения после первого контакта с образцом отражается от зеркала и снова контактирует с образцом. Благодаря многократному контакту с образцом спектр получается более интенсивным.

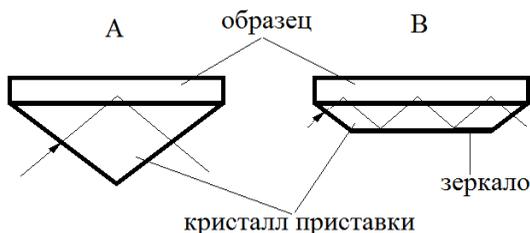


Рис. 7. Принципиальная схема работы НПВО (А) и МНПВО (В)

При работе с НПВО или МНПВО необходимо обеспечить хороший контакт между кристаллом приставки и образцом. Поэтому кристаллические вещества часто измельчают, а от крупных кусков отрезают небольшие или счищают опилки. Далее эти образцы без дополнительной пробоподготовки помещаются на кристалл приставки и прижимаются специальным механизмом. При записи жидких образцов их помещают непосредственно на кристалл приставки, иногда используя для этого специальную воронку.

На рис. 8 представлен спектр бензойной кислоты, записанный на приставке НПВО. Особенности таких спектров являются:

1. Высокорасположенная ровная нулевая линия.
2. Низкая интенсивность спектра из-за недостаточно сильного контакта между образцом и кристаллом приставки.
3. Отсутствие пиков посторонних компонентов, как, например, пики воды при записи спектров с бромидом калия.
4. Интенсивности спектров отличаются от спектров, записанных другими способами, поэтому необходимо выполнять их коррекцию.

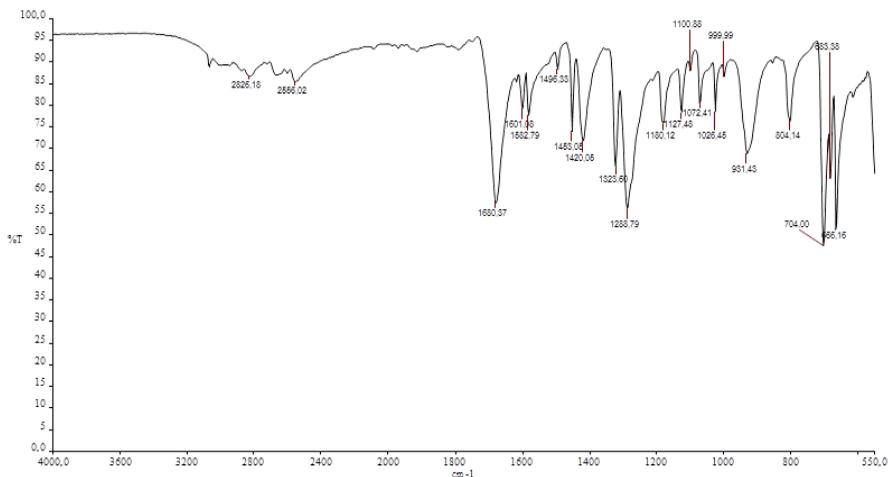


Рис. 8. ИК спектр бензойной кислоты, записанный на приставке НПВО

1.6.8. Использование приставки диффузионного отражения

Приставка диффузионного отражения работает на принципе отражения излучения от граней пробы, поэтому она хорошо работает с идеально шероховатыми поверхностями.

Для записи спектров можно использовать смеси исследуемого вещества с бромидом калия, однако для приставки диффузионного отражения концентрация вещества в пробе должна быть несколько выше, чем при записи по методу прессования таблетки с бромидом калия. ИК спектр бензойной кислоты, записанный этим методом, представлен на рис. 9. Кроме того, так как запись спектра осуществляется относительно кюветы с бромидом калия, то в случае, если в бромиде калия содержится больше адсорбированной воды, чем в пробе, может образовываться полоса поглощения в области 3400 см^{-1} .

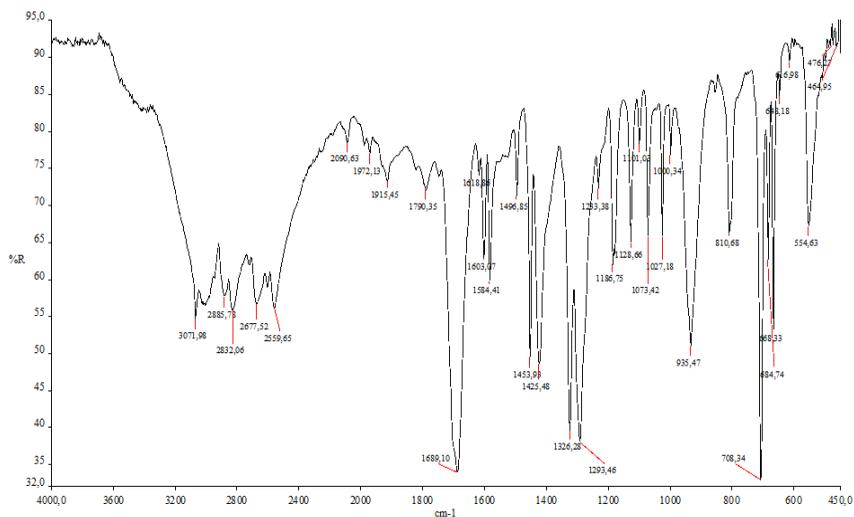


Рис. 9. ИК спектр бензойной кислоты, записанный с помощью приставки диффузионного отражения

Уникальной особенностью приставки диффузионного отражения является возможность записи спектров с использованием специальных дисков и стержней с абразивным материалом. Такие стержни и диски позволяют записывать спектры многих объектов без дополнительной пробоподготовки: самими абразивными материалами с поверхности образца можно счистить небольшое его количество, а затем прямо на этих стержнях и дисках поместить в приставку.

1.6.9. Запись спектров с использованием приставки зеркального отражения

В этой приставке образец в виде тонкой пленки наносится на зеркальную поверхность. При прохождении инфракрасного излучения через такую тонкую пленку оно поглощается и получается ИК спектр. Дополнительной пробоподготовки в данном случае проводить не нужно. Получаемый спектр близок к спектрам, полученным другими методами.

1.6.10. Запись спектров с помощью ИК микроскопа

ИК микроскоп может быть использован как отдельный прибор или как приставка к ИК спектрометру. Он может работать как в режиме пропускания, так и в режиме отражения. ИК микроскоп имеет две оптические системы: в видимой области и в инфракрасной области спектра. Эти оптические системы синхронизированы, поэтому аналитик может выбрать визуально интересующий его участок образца, а затем получить ИК спектр именно этого участка. Размер объекта, необходимый для исследования этим методом, очень мал, его площадь может составлять всего 1 мм² или меньше. ИК микроскопия может быть использована для получения спектров любых образцов, однако наиболее сильно ее возможности проявляются при анализе различных включений в материалы.

1.7. Качественный ИК-Фурье спектрометрический анализ веществ и материалов

Идентификация соединений и материалов может быть проведена тремя методами:

1. Путем сравнения спектра стандарта со спектром неизвестного компонента.
2. При сравнении спектра со стандартными спектрами из библиотек.
3. Путем расшифровки спектра с использованием таблиц характеристических частот.

Использование стандартных веществ или их смесей при идентификации образцов является наиболее удобным, так как использование одного метода пробоподготовки всех образцов и идентичных условий записи спектра на одном и том же приборе позволяет получить наиболее воспроизводимые ИК спектры. Однако такой подход может быть реализован только в том случае, если анализу подвергается небольшой набор объектов, а стандартные образцы достаточно дешевы.

В большинстве же случаев используют библиотеки ИК спектров. По разным оценкам в настоящий момент существуют библиотеки более 100000-300000 органических соединений и до 500000 различных материалов (смесей). Достаточно часто в лаборатории необходимо проводить сравнение партий сырья и отбраковывать

некачественные. В этом случае часто каждый записанный ИК спектр вносят в библиотеку, снабжая его подробным описанием. При сравнении новых партий такого сырья можно быстро установить, насколько качественным оно будет и следует ли его использовать в производстве.

Вместе с тем, при работе с библиотеками следует учитывать некоторые особенности:

1. Характер спектра зависит от метода пробоподготовки, поэтому сравнение следует проводить только со спектрами соединений, записанных этим же способом.

2. При сравнении спектров с помощью компьютера на экран всегда будет выводиться заданное число библиотечных спектров. Уровень их соответствия определяемому веществу приходится выбирать аналитику на основании своего опыта.

3. Далеко не всегда соединение, имеющее наибольший коэффициент сходимости спектра, обеспечивает правильность идентификации. В случае присутствия примесей определяемый компонент может занимать любую позицию в списке идентификации или отсутствовать вовсе.

4. Существуют бесплатные электронные библиотеки, содержащие в том числе ИК спектры соединений. Наиболее полными из них являются библиотеки NIST и AIST.

В тех случаях, когда библиотечный поиск не позволяет однозначно идентифицировать соединение или материал, необходимо провести расшифровку ИК спектров, а на основании полученных данных провести групповое отнесение и лишь затем провести индивидуальную идентификацию. Для этого удобно использовать таблицы характеристических частот для химических связей, входящих в различные соединения. Как показывает практика, имеющиеся дополнительные сведения об исследуемых образцах значительно облегчают интерпретацию их спектров.

Так как расшифровка ИК спектров во многом основана на переборе частот из атласов, нами не будут рассмотрены в данном пособии интервалы, в которых содержатся частоты поглощения соединений различных классов.

В качестве примера использования ИК-Фурье спектроскопии в качественном анализе приведем два анализа загрязнений окружающей среды:

1. Загрязнениями являлись строительные отходы (битый кирпич, цемент, краска), сваленные в овраге. Возможными источниками загрязнения являлись несколько площадок, на которых велись строительные работы. Для анализа были отобраны пробы белой краски со строительного мусора, а также пробы белой краски со строений, расположенных на территории предполагаемых нарушителей (рис. 10). Совпадение ИК спектров краски позволило однозначно установить источник загрязнения – стройплощадку. Для увеличения надежности идентификации были отобраны также образцы других материалов, подтвердившие правильность определения источника загрязнения.

2. В качестве загрязнения выступала жидкость серого цвета, мутная, при стоянии которой отделялась жидкость розового цвета. Зона загрязнения была обнаружена в лесополосе вблизи коттеджного поселка. Идентификацию проводили с использованием методов ИК-Фурье спектроскопии и тонкослойной хроматографии (ТСХ). По ИК спектрам (рис. 11) было установлено, что жидкость содержит два основных компонента: полиэтиленгликоль и минеральное машинное масло.

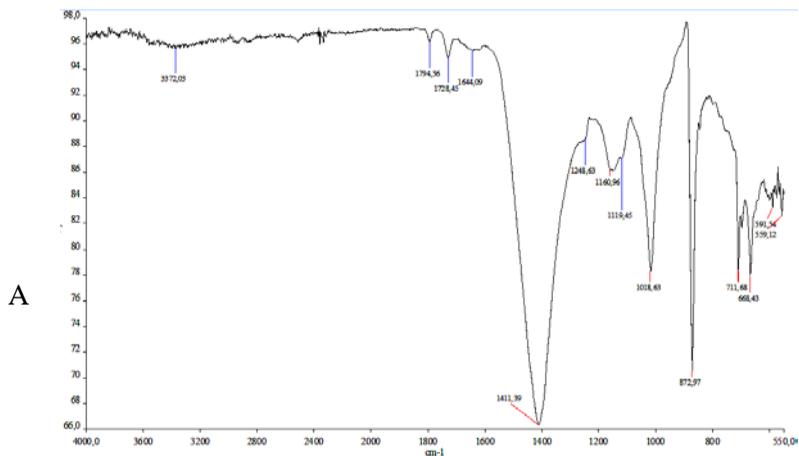


Рис. 10 ИК спектры краски с загрязнения (А), от источника 1 (В), от источника 2 (С) (Начало)

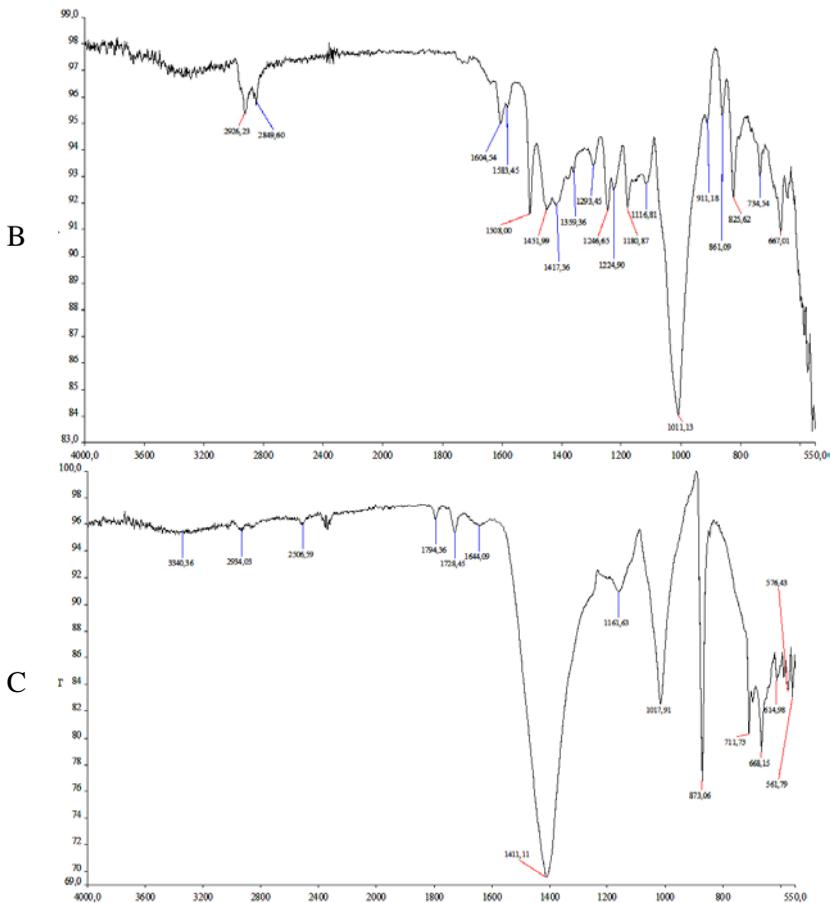


Рис. 10. ИК спектры краски с загрязнения (А), от источника 1 (В), от источника 2 (С) (Окончание)

Для идентификации машинного масла провели экстракцию хлороформом и получили ТСХ хроматограммы, используя пластины с силикагелем ПТСХ-П-В-УФ (Sorbfil), и одно- и двухкомпонентные подвижные жидкие фазы, состоящие из органических растворителей. По набору R_f компонентов удалось соотнести загрязнитель с образцами масел стандартов и определить источник загрязнения – один из коттеджей поселка.

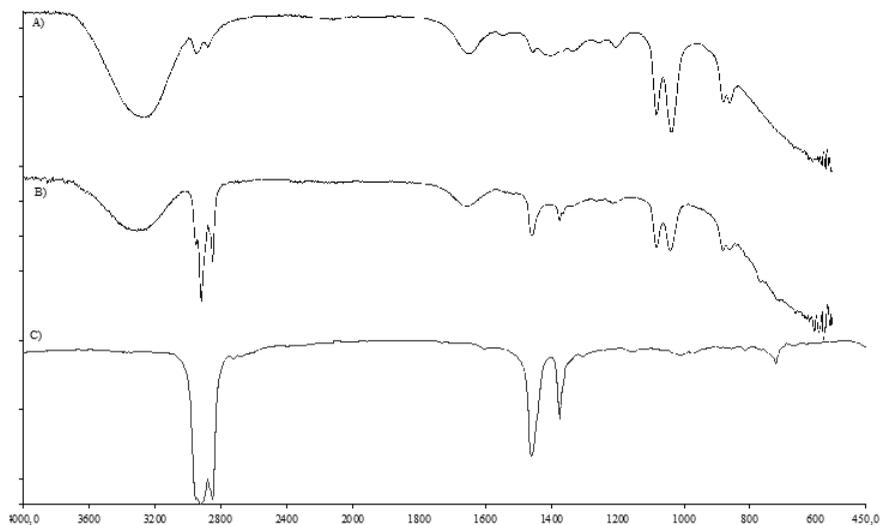


Рис. 11. ИК спектры полиэтиленгликоля (А), загрязнения (В) и машинного масла (С)

1.8. Количественный ИК-Фурье спектрометрический анализ

При количественном ИК-Фурье спектрометрическом анализе наибольшая воспроизводимость результатов достигается при записи спектров растворов с использованием жидкостных кювет, так как в этом случае легче всего воспроизвести толщину поглощающего слоя. В отдельных случаях можно использовать метод прессования таблеток с бромидом калия, однако в данном случае необходимо контролировать массу смеси анализата с бромидом калия перед прессованием таблеток.

Выбор количественного метода обработки сигналов определяется характеристиками объекта. как правило, выделяют три типа задач:

1. Анализ соединений с неперекрывающимися сигналами.
2. Анализ соединений, у которых полосы поглощения частично перекрываются с полосами поглощения других компонентов.
3. Анализ соединений с полным перекрыванием сигналов.

Для первого случая чаще всего используют метод абсолютной градуировки. В качестве полосы поглощения, по которой ведут расчет, выбирают достаточно интенсивную полосу. Не рекомендуется выбирать полосы ОН группы, так как их площадь во многом зависит от способности образовывать водородные связи.

В отдельных случаях также можно использовать метод добавок или метод внутреннего стандарта.

В случае частично перекрывающихся сигналов необходимо построить несколько градуировочных графиков, по которым с учетом принципа аддитивности площадей рассчитать концентрации каждого компонента.

При решении задачи с полностью перекрывающимися сигналами необходимо составить и решить систему уравнений, используя принцип аддитивности площадей. Данный метод считается наиболее точным.

Методики названных методов абсолютной градуировки и добавок такие же, как и в случае спектрофотометрии, однако у аналитика появляется возможность использования для количественного расчета большего числа частот поглощения, чем в спектрофотометрии.

2. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

2.1. Основные определения и сущность метода

Масс-спектрометрия (масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ) - метод исследования вещества путём определения отношения массы к заряду и количества заряженных частиц, образующихся при том или ином процессе воздействия на вещество (ионизации).

В настоящее время данный метод используется в аналитической химии совместно с хроматографией. Хромато- масс-спектрометрия – метод качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических соединений, сочетающий хроматографическое разделение смесей на отдельные компоненты с их последующим масс-спектрометрическим детектированием.

Вместе с тем, следует отметить, что рассматривать метод хромато-масс-спектрометрии как хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием или масс-спектрометрии с хроматографическим вводом пробы некорректно, так как только комплексный подход к этому методу позволяет решать уникальные задачи по идентификации компонентов сложных смесей и их количественному определению.

Так как ионы, образующиеся в масс-спектрометре, являются высокоэнергетическими, реакционно-активными и короткоживущими частицами, то при работе с ними необходим глубокий вакуум.

Современные масс-спектрометры состоят из следующих блоков:

- 1) устройство ввода пробы;
- 2) камера ионизации;
- 3) система разделения ионов;
- 4) система регистрации ионов;
- 5) компьютер, который управляет работой всех блоков и позволяет вывести на экран результат работы – масс-спектр.

2.2. Способы ввода образцов в масс-спектрометр

Для идентификации соединений используют в основном два способа ввода пробы в масс-спектрометр:

- 1) прямой ввод в масс-спектрометр;
- 2) хромато-масс-спектрометрия.

В данном случае под прямым вводом понимается не классический вариант термодесорбционной масс-спектрометрии, а более общий подход, заключающийся в вводе образца непосредственно в масс-спектрометр без хроматографического разделения. Такой ввод пробы может быть реализован с использованием пиролизеров (термодесорбционный ввод), полупроницаемых мембран (мембранный ввод) и других методов. Прямой ввод используется часто для идентификации органических соединений, выделенных в чистом виде, например, при определении продуктов синтетических реакций.

Использование хроматографического ввода пробы в масс-спектрометр целесообразно проводить во всех случаях, если исследуемые соединения обладают достаточной термической устойчивостью. В настоящее время разработаны системы, позволяющие сочетать все известные методы хроматографии с масс-спектрометрией:

1. Газовая хроматография – масс-спектрометрия (ГХ-МС, GC-MS).

2. Жидкостная хроматография – масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС, HPLC-MS).

3. Сверхкритическая флюидная хроматография – масс-спектрометрия.

4. Тонкослойная хроматография – масс-спектрометрия (ТСХ-МС, TLC-MS).

В первых трех случаях существуют приборы, позволяющие производить ввод компонентов пробы непосредственно в масс-спектрометр после их хроматографического разделения. Следует отметить, что хромато-масс-спектрометр сочетает два прибора, для правильной работы которых необходимы противоположные условия. Хроматографическое разделение смесей проходит при повышенных давлениях, а масс-спектрометрия – в глубоком вакууме.

В сочетании ТСХ-МС, как правило, осуществляется off line детектирование. Исследуемые компоненты экстрагируют из хроматографических зон, а затем вводят в масс-спектрометр, или осуществляют десорбцию компонентов непосредственно с ТСХ пластин в масс-спектрометр.

2.3. Методы ионизации

Исследуемые вещества, попадая в масс-спектрометр, ионизируются под действием того или иного воздействия, образуя ионы. Выделяют три типа ионов:

1. Молекулярный ион (M^{+}) имеет массовое число (m/z), равное молекулярной массе анализируемого соединения.

2. Фрагментные ионы (осколочные ионы) образуются из молекулярного при гомо- или гетеролитическом разрыве связей.

3. Метастабильные ионы – ионы, образованные при распаде молекулярного или фрагментных ионов вне ионизационной камеры.

Молекулярный ион позволяет определить молекулярную массу вещества, а также брутто формулу соединения. Фрагментные ионы необходимы для выявления функциональных групп и установления строения исследуемого вещества. Метастабильные ионы не имеют строго определенного положения в спектре. Они интересны при установлении закономерностей фрагментации соединений, но в анализе не имеют практического значения.

Выделяют следующие основные методы ионизации:

1. Электронная ионизация происходит при взаимодействии вещества с потоком высокоэнергетических электронов (10-100 эВ). В результате такого взаимодействия молекула теряет один электрон, превращаясь в ион-радикал (частицу, обладающую одновременно зарядом и свободной валентностью):



2. Химическая ионизация включает в себя ряд методов ионизации, в основе которого лежит взаимодействие молекул исследуемых веществ с реагентом. Ионизация молекул аналита может происходить за счет различных процессов: перезарядки, протонирования, присоединения катиона или аниона и других.

3. Ионизация фотонами происходит, когда молекула исследуемого вещества попадает в поток фотонов с энергией 10-40 эВ, что позволяет ионизировать любые органические вещества. Следует отметить, что в данном методе ионизации фотоны полностью передают свою энергию молекуле.

4. Полевая ионизация реализуется при попадании молекулы в сильное поле. В этом методе ионизации ионы образуются за счет туннелирования электрона из молекулы на эмитер.

5. Бомбардировка быстрыми атомами чем-то напоминает метод электронной ионизации, только вместо потока электронов используется поток ускоренных атомов.

Существует также ряд комбинированных методов ионизации, при котором образование ионов происходит под действием нескольких факторов.

6. Десорбционная химическая ионизация.

7. Лазерная десорбционная ионизация.

8. Химическая ионизация при атмосферном давлении широко используется в ВЭЖХ-МС. Сущность метода заключается в том, что поток подвижной фазы из хроматографа попадает в камеру испарения, заполненную обычно нагретым газом, а затем в камеру ионизации. Ионизация молекул происходит под действием коронного разряда или потока электронов.

9. Электроспрей. В данном методе поток подвижной фазы из хроматографа попадает на тонкую иглу, к которой приложено высокое напряжение. В результате образуется аэрозоль, обладающий высоким поверхностным зарядом. За счет испарения с поверхности объем капель аэрозоля уменьшается при сохранении поверхностного заряда. Это вызывает разрушение капель на более мелкие. Процесс продолжается до образования ионов исследуемых молекул.

2.4. Разделение и регистрация ионов

Исторически первым анализатором ионов был магнитный секторный масс-спектрометр (рис. 12). В нем ионы из источника ионизации под действием приложенного электромагнитного поля двигались к магнитному анализатору, где на них воздействовало магнитное поле, заставляя двигаться по дуге окружности. При определенной напряженности магнитного поля ион двигался таким образом, что проходил через щель и попадал в детектор. Остальные ионы двигались по иным траекториям и не достигали детектора. Данная схема является наиболее простой, однако она чрезвычайно громоздкая, кроме того, так как каждый ион должен был фиксироваться отдельно, время сканирования было достаточно

большим. Теоретически магнитный анализатор позволяет фиксировать ион с любым массовым числом, на практике для фиксирования тяжелых ионов необходимо увеличивать размер магнита и время сканирования.

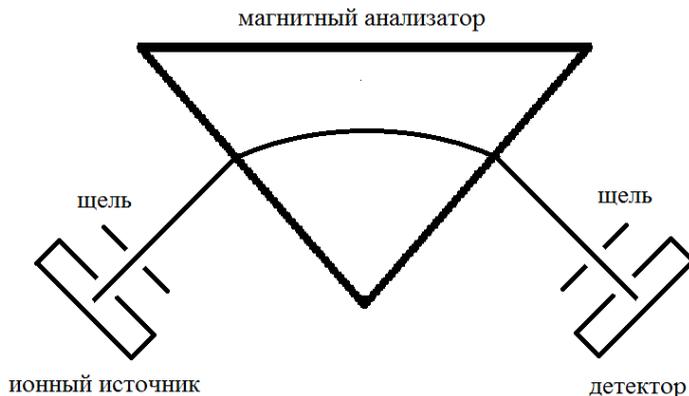


Рис. 12. Схема масс-спектрометра с магнитным анализатором

При работе в режиме газовая хроматография – масс-спектрометрия чаще всего в качестве анализатора используется квадрупольный масс-анализатор. Он состоит из четырех круглых стержней, расположенных параллельно друг другу (рис. 13). На все стержни подается одинаковое напряжение, причем для стержней 1 и 2 оно противоположно по знаку. Кроме того, к стержням 1 прилагают переменное напряжение, причем для электродов 1 и 2 оно смещено по фазе на 180° . Ион, попадающий в пространство между этими стержнями, начинает колебаться с определенной частотой. Если напряжение, приложенное к стержням, оптимально для иона, то он проходит между ними и достигает детектора, в противном случае ион гибнет на одном из стержней. Квадрупольный масс-анализатор достаточно дешев, компактен, имеет маленькое время отклика, обычно позволяет фиксировать ионы с массами до 1200 Да (отдельные квадруполи до 4000Да). К сожалению, данный анализатор имеет достаточно низкое разрешение.

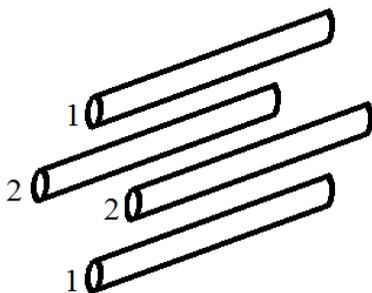


Рис. 13. Устройство квадрупольного масс-анализатора

Высокий интерес в качестве анализатора ионов представляет ионная ловушка. Она состоит из трех электродов, два из которых имеют гиперболическую форму и расположены на противоположных концах, а третий электрод имеет кольцевую форму и располагается между ними. Концевые электроды, как правило, заземлены, а на средний электрод подается переменное напряжение. Ионная ловушка может долго удерживать электроны, для которых параметры поля являются оптимальными, и затем направить их на детектор. С помощью ионной ловушки можно накапливать ионы соединений, имеющих низкие концентрации в пробе, а затем получить их масс-спектры.

Еще одной распространенной схемой ионного анализатора являются времяпролетные масс-спектрометры. В них ионы движутся прямолинейно под действием ускоряющего напряжения. Чем больше у иона заряд и меньше масса, тем он быстрее движется, и наоборот, чем меньше заряд и больше масса, тем позже он достигнет детектора. В результате ионы, имеющие разное отношение m/z , достигают детектора одновременно, а при сканировании во времени происходит запись масс-спектра. Приборы данного типа могут работать только в импульсном режиме, то есть не пригодны для сочетания их с газовой или высокоэффективной жидкостной хроматографией, зато они могут быть использованы для записи спектров с ТСХ пластин, особенно в сочетании с лазерной десорбционной ионизацией. Времяпролетные масс-спектрометры могут проводить измерения и фиксировать ионы с массами в несколько сотен тысяч дальтон.

Разделенные ионы достигают детектора, но так как их концентрация мала, ток, вызываемый ими, слишком мал для надежной записи масс-спектра, поэтому используют электронный множитель или фотомножитель для усиления сигнала.

2.5. Виды масс-спектров

Масс-спектром называют графическое изображение зависимости интенсивности тока ионов от отношения массы к заряду (m/z). Пример масс-спектра представлен на рис. 14. Также масс-спектр может быть представлен в виде таблицы, содержащей m/z ионов и их интенсивности. Графический вид масс-спектров удобно использовать для определения основных ионов, табличный вид необходим для проведения расчетов на основе соотношения ионов в кластерах.

Различают масс-спектры высокого и низкого разрешения. В масс-спектрах низкого разрешения отношение m/z округляется до целых значений, поэтому ионы, имеющие близкие массы в спектре, будут регистрироваться как один пик. Например, CO , C_2H_2 , N_2 в спектрах низкого разрешения будут проявляться в виде одной линии $m/z=28$. В спектрах высокого разрешения масса ионов определяется с точностью до пятого или шестого знака после запятой. В этом случае для тех же частиц будут наблюдаться существенные различия в значениях m/z : $m/z(\text{CO})=27,994915$, $m/z(\text{C}_2\text{H}_2)=28,031300$, $m/z(\text{N}_2)=28,006148$, а в спектре будут наблюдаться три линии.

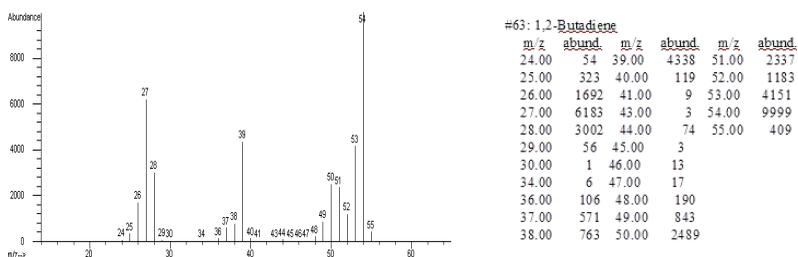


Рис. 14. Масс-спектр низкого разрешения

Для расшифровки спектров низкого разрешения необходимо опираться на правила фрагментации и учитывать особенности

фрагментации органических соединений различных классов. При определении состава ионов в спектрах высокого разрешения необходимо подобрать набор атомов, масса которых наилучшим образом соответствовала бы массе определяемого иона. Поэтому для успешной расшифровки масс-спектров высокого разрешения необходимо иметь программу подбора масс и мощный компьютер.

2.6. Основные правила фрагментации органических соединений

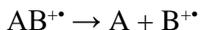
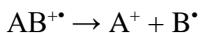
Основные правила фрагментации были установлены экспериментально. Среди них наиболее важными являются:

1. Азотное правило. Если молекулярный ион соединения имеет нечетную массу, то он содержит нечетное количество атомов азота. Если молекулярный ион имеет четную массу, то он может как не содержать азот вовсе, так и содержать четное число атомов азота.

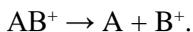
Следует иметь в виду, что для некоторых соединений, например спиртов, в спектрах могут появляться высокоинтенсивные пики $[M+H]^+$ или $[M-N]^+$, также имеющие нечетную массу. Следует иметь в виду, что интенсивность данных пиков зависит от концентрации соединения, а для соединений, содержащих нечетное число атомов азота – не зависит от концентрации.

2. «Четно-электронное» правило.

При распаде ион-радикалов могут отщепляться радикалы с образованием ионов или отщепляться нейтральные частицы с образованием ион-радикалов:



При распаде ионов, четноэлектронных частиц, могут отщепляться только нейтральные частицы, но не радикалы:



Исключением из правила являются галогены, которые могут элиминироваться из ионов в виде радикалов.

3. Правило Стивенсона-Одье.

При распаде ионов положительный заряд будет преимущественно локализован на том фрагменте, энергия ионизации которого меньше.

Правило непосредственно связано со стабильностью образующихся частиц.

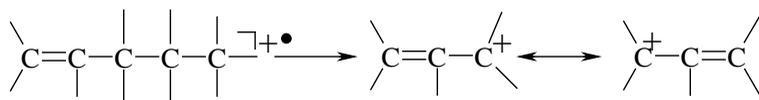
4. Правило выброса максимального алкильного радикала.

При фрагментации соединений, имеющих разветвление, преимущественно будет образовываться ион, образующийся при выбросе максимального алкильного радикала. Правило также связано с устойчивостью образующихся частиц. Так, вторичные и третичные катионы более устойчивы, чем первичные, и из радикалов более устойчив тот, который имеет максимальную длину цепи.

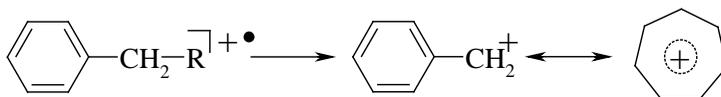
5. Затрудненный разрыв связей в α -положении к кратной связи.

Разрыв связей, непосредственно примыкающих к кратным связям в молекулах, затруднен.

При фрагментации таких молекул происходит резонансная стабилизация образующихся частиц:



Для ароматических соединений данный процесс известен как бензильный разрыв:



2.7. Применение масс-спектрометрии для анализа

В масс-спектрометрии достаточно редко используют стандарты для определения соединений, хотя такой вариант не исключен, а зачастую необходим при доказательстве правильности идентификации соединений. Поэтому среди основных способов идентификации следует выделить следующие:

1. Идентификация соединений по библиотекам спектров.
2. Построение структуры на основе общих закономерностей фрагментации органических соединений.

3. Использование специфических, структурно-специфических методов ионизации.

Идентификация по библиотекам в основном проводится для спектров электронной ионизации. В настоящий момент такие библиотеки насчитывают несколько сотен тысяч соединений. В качестве примера на рис. 15 представлены спектр электронной ионизации неизвестного вещества и результат его идентификации по библиотеке.

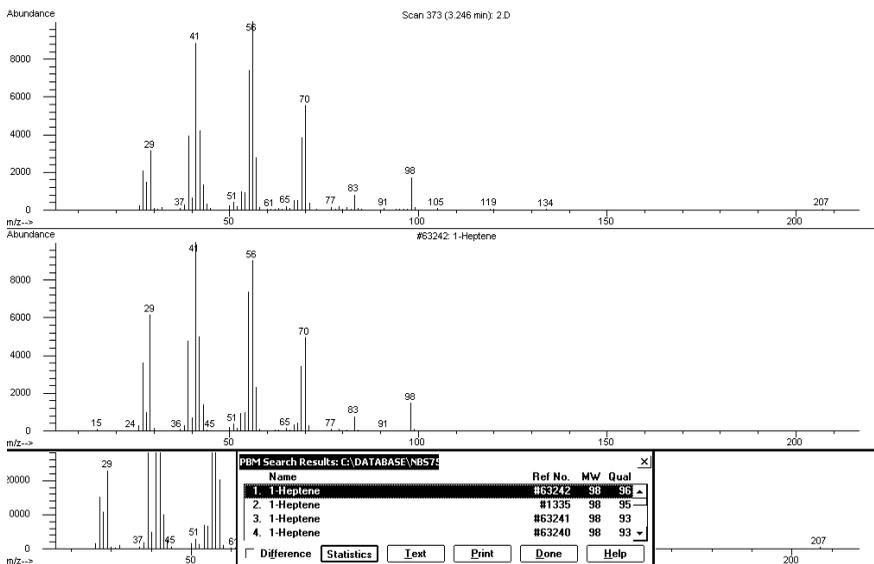


Рис. 15. Идентификация соединений по библиотеке масс-спектров

Верхний спектр является спектром исследуемого вещества, нижний – библиотечный спектр. Хорошо видно, что спектры близки. При библиотечном поиске компьютер находит не одно, а несколько соединений, для которых указывает коэффициент сходимости (на рисунке «Qual») и массу молекулярного иона (на рисунке «MW»). Также следует отметить, что ионы с массой выше 98 при библиотечном поиске были интерпретированы как шумы.

Что же касается библиотек спектров для иных методов ионизации, то они более редки и не столь многочисленны. Это объясняется меньшей воспроизводимостью условий записи спектров, а, значит, и самих спектров.

В тех случаях, когда по библиотекам не удастся надежно провести идентификацию исследуемых соединений, можно провести расшифровку ИК спектров на основании правил фрагментации и закономерностей фрагментации основных классов органических соединений. Такая работа достаточно сложная и включает в себя следующие стадии:

1. Обнаружение молекулярного иона и определение его брутто формулы.

2. Определение состава каждого фрагментного иона.

3. Построение схемы фрагментации.

Исследования с использованием структурно-специфических методов идентификации применяют в тех случаях, если молекулярный ион отсутствует в спектре и нет возможности определить его массу, например, из хроматографических данных, а также, если фрагментация соединения идет очень слабо и на основании спектра нельзя сделать вывод о наличии функциональных групп в молекуле.

Наибольшие возможности при идентификации соединений дает сочетание масс-спектрометрии с хроматографией. Хромато-масс-спектрометрия позволяет решать следующие задачи в идентификации:

1. Устранение мешающего влияния фона. При записи масс-спектра в камеру ионизации могут поступать в небольшом количестве посторонние вещества, которые будут составлять шум. Для соединений с низкими концентрациями в пробе часто уровень шумов оказывается сравним с сигналами определяемых компонентов. В этом случае необходимо из масс-спектра, записанного в максимуме хроматографического пика, вычистить спектр, записанный у подножья пика. Полученный масс-спектр может быть использован для идентификации соединения.

2. Расчет перекрывающихся хроматографических зон двух компонентов. Если соединения имеют близкие времена удерживания, то они будут регистрироваться как один хроматографический пик. Данная задача встречается довольно часто. Для правильной идентификации из спектра, записанного в максимуме хроматографического пика, вычитают спектр, записанный на восходящей стороне хроматографического пика. В этом случае получают спектр первого компонента и могут его идентифицировать. Если из спектра, записанного в максимуме хроматографического пика,

вычлесть спектр, записанный на нисходящей стороне хроматографического пика, то получится спектр второго компонента.

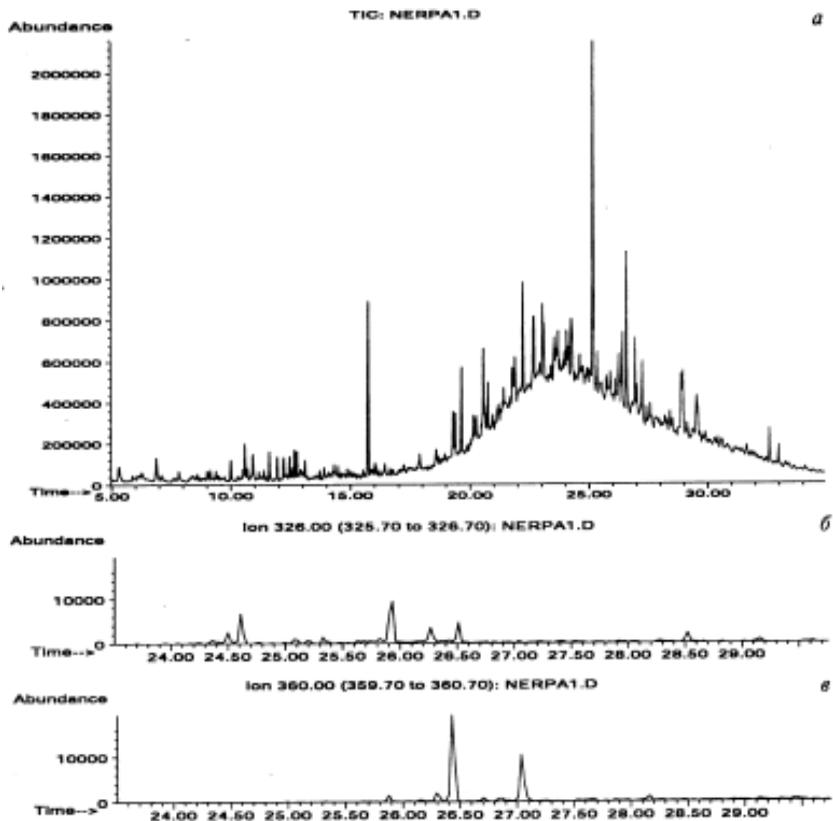


Рис. 16. Масс-хроматограммы, записанные по полному ионному току (а), и току выбранных ионов (б и в)

3. Определение компонентов, содержащихся в сложных матрицах. В тех случаях, если необходимо определить отдельные соединения или все соединения, принадлежащие одному классу, используют хроматограммы, записанные по отдельным ионам (рис. 16). На рис. 16, а представлена хроматограмма топлива, содержащего несколько сотен компонентов. На рис. 16 б, в с помощью компьютерной обработки построены хроматограммы по

отдельным ионам. Так как выбранные ионы содержатся не во всех соединениях, то все остальные ионы не могут повлиять на их обнаружение. Однако для реализации данного подхода необходимо знать времена удерживания и уникальные ионы, характеризующие исследуемые соединения.

В настоящее время данный подход приобрел еще большее распространение и несколько изменился. Так, зная время удерживания и уникальные ионы, характеризующие анализируемое вещество, не обязательно фиксировать весь спектр. Достаточно фиксировать только этот ион и только в определенный временной интервал. Такой подход получил название масс-фрагментография. За счет фиксирования только отдельных ионов нейтрализуется негативное влияние матричных компонентов, увеличивается скорость сканирования, а также точность количественных расчетов.

2.8. Применение масс-спектрометрии для количественного анализа

Количественный анализ с использованием только метода масс-спектрометрии почти никогда не используется. В основном применяется метод хромато-масс-спектрометрии. Поэтому чаще всего используются известные хроматографические методы количественных расчетов, хорошо описанные в соответствующей литературе:

- 1) метод абсолютной градуировки;
- 2) метод добавок;
- 3) метод внешнего стандарта;
- 4) метод внутреннего стандарта.

В качестве модификации метода внутреннего стандарта в хромато-масс-спектрометрии часто используется метод изотопного разбавления. Этот метод основан на использовании в качестве внутренних стандартов соединений, имеющих меченные атомы, например, perdeuterированные соединения. Эти стандарты имеют те же времена удерживания, что и определяемые компоненты, однако в масс-спектрах дают иные ионы. При использовании метода изотопного разбавления стандарт и определяемый компонент элюируются одновременно, поэтому условия эксперимента влияют абсолютно одинаково и на стандарт, и на определяемое вещество. Поэтому точность анализа при использовании этого метода очень

высока, однако, так как стоимость пердейтерированных соединений очень высока, его далеко не всегда целесообразно использовать.

Кроме того, при проведении количественного анализа необходимо помнить некоторые особенности самого метода:

1. Масс-спектры, записанные в максимуме хроматографического пика, на восходящей и нисходящей сторонах могут значительно отличаться по интенсивности.

2. Если скорость сканирования масс-спектров мала, то может фиксироваться только часть хроматографического пика, что не позволит провести количественный анализ. Современные приборы могут фиксировать до 60 спектров в секунду, что достаточно для использования масс-спектрометра для количественного анализа.

3. В тех случаях, если соединения плохо фиксируются масс-спектрометром, необходимо проводить дериватизацию компонентов пробы, то есть превращать их в производные.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа №1. ПРОБОПОДГОТОВКА В ИК СПЕКТРОМЕТРИИ

Реагенты и оборудование:

1. ИК спектрометр SPECTRUM 100 (PerkinElmer, США) или аналог.
2. Приставка нарушенного полного внутреннего отражения фирмы PIKE Technologies, (НПВО) или аналог.
3. Приставка диффузионного отражения фирмы PerkinElmer, США, (ПДО) или аналог.
4. Агатовая ступка с пестиком.
5. Пресс-формы для таблеток.
6. Ручной или гидравлический пресс.
7. Стекла (диски) из бромида калия.
8. Кюветы для приставки диффузионного отражения.
9. Абразивные диски и стержни для приставки диффузионного отражения.
10. Бромид калия, прокаленный, чда или осч.
11. Бензойная кислота.
12. Вазелиновое масло.
13. Полимерная пленка (полиэтилен, полипропилен и др.).
14. Полимер в гранулах (полиэтилен, полипропилен и др.).
15. Безводные органические растворители (четырёххлористый углерод, хлороформ и др.).

Ход работы

1. Перед записью спектров новым способом необходимо записать нулевую линию, а лишь затем приступить к записи спектра образцов.
2. Обратите внимание на способы очистки оборудования от остатков проб. Неправильная очистка оборудования может стать причиной порчи ИК спектрометра.

1. Спектрометрия пропускания

1.1. Запись спектров в таблетке из бромида калия

Небольшое количество (1-2 кристаллика, 0,1-0,2 мг) исследуемого вещества помещают в агатовую ступку, добавляют бромид калия в соотношении 1:200-1:500. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородного тонкодисперсного порошка (визуально определяется по появлению глянцевого блеска при растирании). Затем помещают перетертую пробу в пресс-форму, прессуют таблетку с помощью ручного или гидравлического пресса. Полученную таблетку помещают в держатель ИК спектрометра и записывают спектр.

После записи спектра таблетку разбивают, а пресс-формы и ступку с пестиком протирают от остатков пробы спиртом.

1.2. Запись спектров соединений, перетертых с вазелиновым маслом

Перед началом работы записывают спектр используемого вазелинового масла. Для этого небольшое количество вазелинового масла шпателем наносят на стекло (диск) из бромида калия и зажимают таким же стеклом. Стекла закрепляют в держателе ИК спектрометра и записывают спектр.

При записи спектра исследуемого вещества, небольшое количество его (1-2 кристаллика, 0,1-0,2 мг) помещают в агатовую ступку, добавляют вазелиновое масло в соотношении 1:200 –1:400. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородной массы. Затем небольшое количество полученной смеси шпателем наносят на стекло (диск) из бромида калия и зажимают таким же стеклом. Стекла закрепляют в держателе ИК спектрометра и записывают спектр.

После записи спектров со стекол (дисков) из бромида калия сухим тампоном удаляют вазелиновое масло, а затем тампоном, смоченным в безводном петролейном эфире, протирают от остатков пробы. Использовать спирт для протирки стекол или другие органические растворители не рекомендуется, так как они могут вызвать потемнение стекол (дисков) из бромида калия.

1.3. Запись спектров тонких пленок полимеров

Вариант 1. От исследуемого образца пленки отрезают небольшой кусочек (обычно 3×3 или 4×4см), зажимают в держателе спектрометра и записывают спектр.

Вариант 2. Гранулу полимерного материала помещают на предметное стекло, осторожно нагревают над плиткой, а затем раздавливают вторым стеклом для получения тонкой пленки. Осторожно снимают полученную пленку со стекла, помещают в держатель ИК спектрометра и записывают спектр.

1.4. Запись спектров жидкостей и растворов на стеклах из бромидов калия

При необходимости получения спектров вязких соединений применяют метод записи спектров на стеклах (дисках) из бромидов калия. В качестве исследуемого образца хорошо подходит любое индустриальное масло. Сначала берут два стекла (диска) из бромидов калия, складывают их вместе, зажимают в держателе ИК спектрометра и записывают спектр дисков. Затем на один из дисков помещают одну каплю исследуемого вещества, зажимают вторым стеклом и помещают в держатель ИК спектрометра. Записывают спектр. Из спектра пробы при необходимости можно вычлесть спектр стекол.

Для удаления исследуемых соединений со стекол используют сухой ватный тампон. Очистку стекол от загрязнителей проводят безводным петролевым эфиром.

1.5. Запись спектров жидкостей и растворов в жидкостных кюветах

При проведении количественного анализа чаще всего используют спектры растворов, записанные в специальных жидкостных кюветах. Для этого собирают жидкостную кювету, предварительно выбрав соответствующую толщину оптического пути. Кювету заполняют безводным растворителем и записывают ИК спектр. Затем удаляют растворитель из кюветы, разбирают ее и просушивают (при необходимости можно очистить детали кюветы петролевым эфиром). Собирают заново кювету, заполняют ее

анализируемым раствором и записывают ИК спектр. После записи спектра из кюветы удаляют исследуемый раствор, разбирают кювету, очищают ее части с помощью петролейного эфира и просушивают.

1.6. Запись спектров паров и газов

Для записи паров и газообразных соединений используют специальные газовые кюветы. Такие кюветы заполняют исследуемым газом или парами вещества, помещают в ИК спектрометр и записывают спектр.

Для очистки газовых кювет через них пропускают инертный, высушенный газ (азот или воздух).

2. Запись спектров с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения

Запись спектров сыпучих образцов

Небольшое количество порошка или кристаллик исследуемого соединения помещают на кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения, прижимают к кристаллу с помощью специального зажима и записывают спектр.

Очистку кристалла приставки нарушенного полного внутреннего отражения рекомендуется проводить безводным ацетоном или изопропанолом.

Запись спектров пленок

Пленку исследуемого полимера помещают на кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения, прижимают к кристаллу с помощью специального зажима и записывают спектр.

Очистку кристалла приставки нарушенного полного внутреннего отражения рекомендуется проводить безводным ацетоном или изопропанолом.

Запись спектров жидкостей

При записи ИК спектров жидких образцов используют специальную воронку, которая крепится с помощью накидной гайки. Исследуемую жидкость помещают в углубление воронки,

закрывают крышкой, чтобы избежать ее испарения, и записывают спектр.

После записи спектра исследуемую жидкость убирают с помощью сухого ватного тампона, затем воронку и кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения очищают безводным ацетоном или изопропанолом.

3. Запись спектров с использованием приставки диффузионного отражения

Запись спектров твердых образцов

Для записи спектров твердых или сыпучих образцов их перетирают с бромидом калия. Небольшое количество (1-2 кристаллика, 0,1-0,2 мг) исследуемого соединения помещают в агатовую ступку, добавляют бромид калия в соотношении 1:200-1:500. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородного тонкодисперсного порошка (визуально определяется по появлению глянцевого блеска при растирании). Затем помещают перетертую пробу в кювету приставки и записывают спектр относительно кюветы, содержащей перетертый бромид калия.

Очистку кювет после записи спектров можно проводить спиртом.

Запись спектров с использованием абразивных дисков

С поверхности исследуемого образца с помощью абразивного круга счищают небольшое количество вещества. Абразивный круг помещают в держатель приставки диффузионного отражения и записывают спектр относительно такого же абразивного круга, не содержащего посторонних веществ. Абразивные круги после использования не регенерируют.

Запись спектров с использованием абразивных стержней

С поверхности исследуемого образца с помощью абразивного стержня счищают небольшое количество вещества. Абразивный стержень помещают в держатель приставки диффузионного отражения и записывают спектр относительно такого же абразивного стержня, не содержащего посторонних веществ. Абразивные стержни после использования не регенерируют.

Задания по лабораторной работе

1. Запишите спектры предложенных соединений с использованием всех доступных способов.
2. Укажите особенности проведения пробоподготовки образцов при записи их ИК спектров различными способами.
3. Выявите особенности спектров, записанных разными способами. Обратите внимание на положение нулевой линии в спектре, интенсивность полос поглощения, наличие полос поглощения посторонних компонентов.
4. Проведите расшифровку спектров для 1-2 образцов.

Лабораторная работа №2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРЕПАРАТОВ ПО ИК СПЕКТРАМ

Реагенты и оборудование

1. ИК спектрометр SPECTRUM 100 (PerkinElmer, США) или аналог.
2. Агатовая ступка с пестиком.
3. Пресс-формы для таблеток.
4. Ручной или гидравлический пресс.
5. Бромид калия, чда или осч.
6. Медицинские препараты.

Ход работы

Для работы подбирают 5-6 медицинских препаратов, которые можно разбить на две группы:

1. Медицинские препараты первой группы должны содержать только по одному действующему веществу. Всего для работы нужно 3-4 таких препарата.

2. Медицинские препараты второй группы должны быть комплексными, то есть содержать несколько действующих компонентов, причем хотя бы один из них в каждом препарате должен совпадать с действующим веществом, содержащимся в препаратах первой группы. Таких медицинских препаратов для работы должно быть 2-3 образца.

Для всех медицинских препаратов записывают спектры в идентичных условиях. Наиболее удобным, как правило, является метод записи спектров в бромиде калия.

Таблетку медицинского препарата растирают в агатовой ступке, от полученной смеси отбирают небольшое количество вещества (0,1-0,2 мг), помещают в агатовую ступку, добавляют бромид калия в соотношении 1:200-1:500. Полученную смесь перетирают в течение 10-15 мин до появления однородного тонкодисперсного порошка (визуально определяется по появлению глянцевого блеска при растирании). Затем помещают перетертую пробу в пресс-форму, прессуют таблетку с помощью ручного или гидравлического пресса. Полученную таблетку помещают в держатель ИК спектрометра и записывают спектр.

Задания по лабораторной работе

1. Запишите ИК спектры всех исследуемых медицинских препаратов
2. Сравните записанные спектры медицинских препаратов со спектрами, содержащимися в библиотеках. Чем обусловлены расхождения записанных спектров и библиотечных?
3. Сравните спектры препаратов первой и второй групп. Объясните, можно ли, используя такие спектры, провести количественный анализ действующих компонентов.

Лабораторная работа №3. СРАВНЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ГУБНЫХ ПОМАД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ

Реагенты и оборудование

1. 5-10 образцов губных помад одного производителя разных тонов или разных производителей, но одного тона.
2. Пластины для тонкослойной хроматографии с силикагелем 10*10 см ПТСХ-П-А-УФ (Сорбфил) или аналоги.
3. Хроматографическая камера для пластин 10*10 см.
4. Капилляры для нанесения проб.

5. Подвижные жидкие фазы:
гексан –этилацетат– уксусная кислота (80:18:2),
этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (30:50:10:1).
6. Облучатель хроматографический (254, 365 нм).
7. ИК спектрометр SPECTRUM 100 (PerkinElmer, США) или аналог.
8. Агатовая ступка с пестиком.
9. Пресс-формы для таблеток.
10. Ручной или гидравлический пресс.
11. Бромид калия, чда или осч.

Ход работы

Перед анализом губные помады растворяют в хлороформе. Для этого навеску помады 0,05 г растворяют в 1 мл хлороформа, интенсивно встряхивая.

Анализ губных помад методом ТСХ проводят в две стадии. Первоначально сравнивают состав воскожировой основы. Для этого на хроматографическую пластину «Sorbfil» капилляром наносят 0,05 мл хлороформного экстракта губной помады. Хроматографируют образцы в системах растворителей гексан –этилацетат – уксусная кислота (80:18:2). После высушивания пластин окрашенные зоны компонентов определяют визуально, а затем обнаруживают люминесцирующие зоны в УФ камере при 365 нм и 254 нм.

На второй стадии сравнивается состав красителей и пигментов методом ТСХ. На ТСХ пластины капилляром наносят по 0,05 мл хлороформных экстрактов губных помад. Разделение компонентов проводят с использованием подвижной жидкой фазы этилацетат – изопропанол – вода – уксусная кислота (30:50:10:1). Детектирование зон красителей осуществляют визуально по их окраске, а также по их люминесценции в УФ свете с длинами волн 365 нм и 254 нм.

Сравнивая хроматограммы воскожировой основы и красителей и пигментов, для всех образцов определяют наборы аналитических сигналов, позволяющих провести групповую и индивидуальную идентификацию губных помад.

В том случае, если образцы губных помад имеют одинаковые идентификационные параметры, в качестве дополнительного метода

используют ИК-Фурье спектроскопию и сравнивают ИК спектры как материала самих губных помад, так и отдельных хроматографических.

При записи спектров губных помад их небольшое количество перетирают с бромидом калия до получения однородного порошка. Полученную смесь прессуют в таблетки, после чего анализируют на ИК-Фурье спектрометре.

При записи спектров хроматографических зон отдельных компонентов их счищают в центрифужные пробирки, добавляют 3-5 мл подвижной фазы, в которых проводили разделение, встряхивают 5-10 мин, центрифугируют, а полученный центрифугат упаривают досуха на часовом стекле. К полученному осадку добавляют 100-200 мг бромида калия, перетирают в агатовой ступке, а затем прессуют таблетки и записывают ИК спектры.

Задания по лабораторной работе

1. Проведите разделение 5-10 образцов губных помад с использованием предложенных подвижных жидких фаз, отметьте хроматографические зоны и рассчитайте для них значения R_f .
2. Выберите аналитические параметры, которые могут быть использованы для идентификации данных губных помад.
3. Запишите ИК спектры всех исследуемых губных помад и сравните их спектры.
4. Проведите экстракцию хроматографических зон губных помад с ТСХ пластин после разделения, запишите их ИК спектры и проведите индивидуальную идентификацию губных помад.

Лабораторная работа №4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПО МАСС-ХРОМАТОГРАММАМ

Ход работы

Запишите хроматограмму смеси соединений согласно правилам работы на приборе или откройте уже записанную хроматограмму и проведите идентификацию соединений, зафиксированных на ней.

Работа с программой HP Chemstation

С помощью команды Load Data File откройте файл, содержащий хроматограмму. Нажав и удерживая левую кнопку мыши, можно выделять области на хроматограмме, которые необходимо увеличить. Двойной щелчок левой кнопкой мыши, покажет предыдущий вид на хроматограмме. Для просмотра масс-спектра надведите курсор на хроматографический пик, для которого хотите посмотреть масс-спектр, и щелкните на нем.

Удерживая левую кнопку мыши, можно увеличить интересующую область на спектре. Двойной щелчок левой кнопкой мыши покажет предыдущий вид на масс-спектре.

Для сравнения спектра с библиотечным щелкните на нем дважды второй кнопкой мыши. В появившемся окне будут отражены 10 спектров соединений, содержащихся в библиотеке, для которых наблюдается наилучшая сходимость с экспериментальным спектром. Кроме названия соответствующего соединения (Name) в окне также отражаются массовое число для молекулярного иона (MW) и коэффициент сходимости спектров (QUAL). Если коэффициент сходимости более 95, то соединение считается надежно идентифицированным, а если он менее 80, то необходимо проводить дополнительные исследования для установления структуры исследуемого соединения.

Некоторые команды программы HP Chemstation приведены ниже:

Draw chromatogram – показывает первоначальный вид хроматограммы.

Extract Ion Chromatograms – показывает хроматограммы по отдельным ионам.

Integrate –рассчитывает времена удерживания и площади для хроматографических пиков.

Tabulate – представляет масс-спектр в виде таблицы.

SelectLibrary – позволяет выбрать библиотеку, по которой будет идти сравнение спектров.

Задания по лабораторной работе

1. Приведите масс-хроматограмму смеси с указанием на ней 10 соединений, для которых будет проведена идентификация.

2. Проведите идентификацию не менее 10 соединений с использованием программы HP Chemstation, результаты запишите в виде табл. 1:

Таблица 1. Образец оформления результатов идентификации

№	t _R	Идентификация по библиотеке			Идентифицировано
		Название соединения	Молекулярный ион	Коэффициент сходимости	

3. Для соединений, масс-спектры которых представлены в библиотеке, но коэффициент сходимости для которых составил менее 90, уточните структуру. Для этого проведите ручную расшифровку масс-спектров и постройте схемы фрагментации соответствующих соединений (не менее трех соединений).

4. Постройте хроматограммы по отдельным ионам, характеризующим наличие заданного класса соединений.

4. ЗАДАЧИ ПО ИК- И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

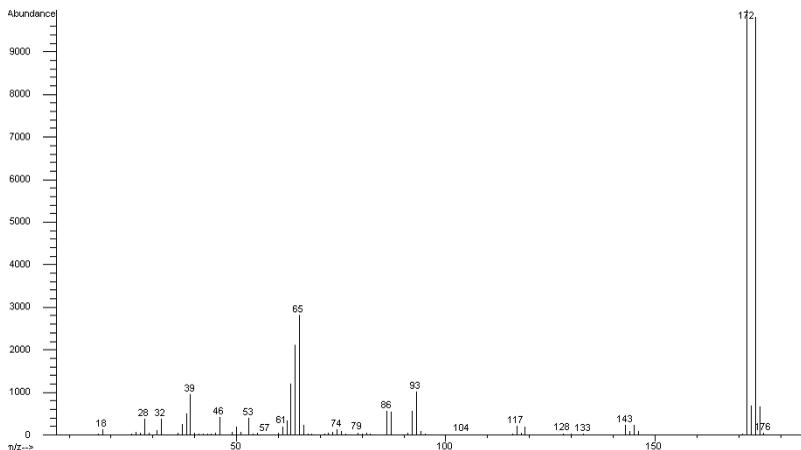
4.1. Задачи с решениями

Во всех задачах необходимо провести идентификацию соединений, используя ИК и масс-спектры. При решении задач рекомендуется использовать справочные таблицы по частотам поглощения связей и функциональных групп в ИК спектрах, расположенные в книгах Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетской «Применение ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии в органической химии» и А. Смита «Прикладная ИК спектроскопия», при расшифровке масс-спектров таблицы из книги А.Т. Лебедева «Масс-спектрометрия в органической химии».

Рекомендуется использовать следующий алгоритм решения задач:

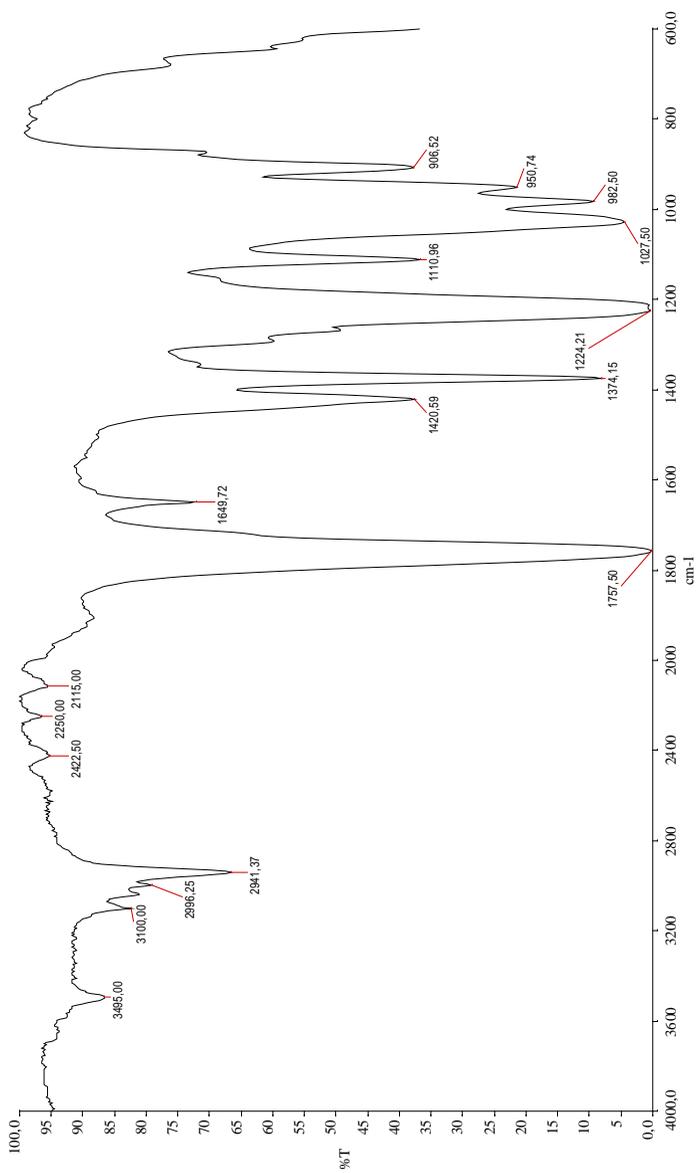
1. Определить молекулярный ион в масс-спектре.
2. Определить состав молекулярного иона на основе соотношения изотопов.
3. Провести расшифровку масс-спектров, используя справочные таблицы.
4. Используя справочные таблицы, провести расшифровку ИК спектров.
5. Сопоставить результаты, полученные при расшифровке ИК- и масс-спектров между собой, определить основные функциональные группы.
6. Для ароматических соединений определить тип замещения по ИК спектрам.
7. Составить структуру исследуемого соединения.
8. Построить схему фрагментации для подтверждения правильности идентификации.
9. В случае наличия затруднений следует обратиться к справочным библиотекам NIST и AIST.

Задача 1. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
17.00	30	38.00	490	50.00	190	64.00	2112
18.00	120	39.00	941	51.00	70	65.00	2803
25.00	20	40.00	40	52.00	10	66.00	230
26.00	60	41.00	20	53.00	390	67.00	30
27.00	40	42.00	20	54.00	20	68.00	20
28.00	370	43.00	30	55.00	50	71.00	20
29.00	50	44.00	20	57.00	10	72.00	40
31.00	110	45.00	50	60.00	40	73.00	70
32.00	370	46.00	410	61.00	190	74.00	120
36.00	50	48.00	10	62.00	340	75.00	80
37.00	250	49.00	70	63.00	1191	76.00	30

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
77.00	10	94.00	80	128.00	30	173.00	691
79.00	50	95.00	20	130.00	20	174.00	9809
80.00	20	104.00	10	131.00	10	175.00	651
81.00	50	105.00	10	133.00	20	176.00	40
82.00	20	106.00	10	135.00	10		
86.00	550	107.00	10	143.00	220		
87.00	540	116.00	30	144.00	80		
90.00	10	117.00	200	145.00	220		
91.00	40	118.00	40	146.00	80		
92.00	550	119.00	190	171.00	30		
93.00	1011	120.00	10	172.00	9999		



Решение:

1. Молекулярный ион имеет самую высокую массу. Поэтому за молекулярный ион необходимо принять ион с m/z 172. По табличному виду масс-спектра хорошо видно, что кластер молекулярного иона имеет две линии с m/z 172 и 174, имеющие практически одинаковую интенсивность. Это может свидетельствовать о присутствии одного атома брома.

2. Оценим состав молекулярного иона. Для этого нормируем интенсивности на 10%, а затем интенсивность иона 173 разделим на вклад атома углерода (1,12)

Ион m/z	Интенсивность	
	по спектру	относительно 100%
172	9999	100
173	691	6,91
174	9808	98,09
175	651	6,51
176	40	0,4

$$n(\text{C}) = 6,91 : 1,12 = 6,17 \approx 6.$$

Определим массу обнаруженных атомов $M(\text{C}_6\text{Br}) = 12 \cdot 6 + 79 = 151$.

Из массы молекулярного иона вычтем массу полученного фрагмента:

$$172 - 151 = 21.$$

Так как 21 атом водорода присутствовать в данном соединении не может, предположим наличие гетероатома. В данном случае определить количество атомов кислорода по изотопной картине невозможно, поэтому будем использовать метод перебора:

$$M(\text{C}_6\text{BrO}) = 12 \cdot 6 + 79 + 16 = 167.$$

Из массы молекулярного иона вычтем массу полученного фрагмента:

$$172 - 167 = 5.$$

Поэтому брутто формула соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}$.

3. Проведем расшифровку масс-спектров, используя справочные таблицы.

Ион m/z	Относительно молекулярного	Формула	Пояснения
143	[M-29], [M-COH]	C ₅ H ₄ Br	Характерен для фенолов
93	[M-79], [M-Br],	C ₆ H ₅ O	
65		C ₅ H ₅	
53		C ₄ H ₅	
39		C ₃ H ₃	

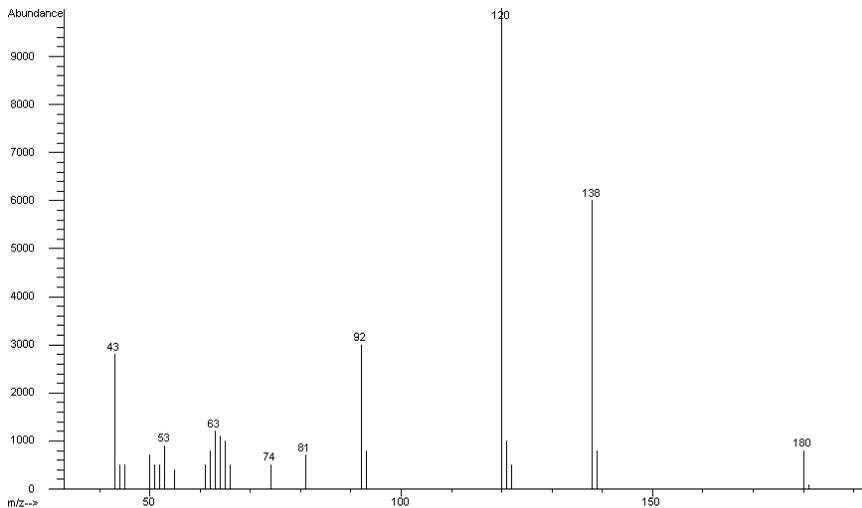
4. Используя справочные таблицы, проведем расшифровку ИК спектров.

Частота, см ⁻¹	Группа	Частота, см ⁻¹	Группа
3495	ν O-H	1374	δ O-H
3100	ν O-H, ν C-H	1110	скелетные
2996	ν C-H	1028	колебания кольца
2941	ν C-H	983	C-H
1756	=C-H	950	колебания кольца
1650	C=C	906	колебания кольца
1420	δ C-H		

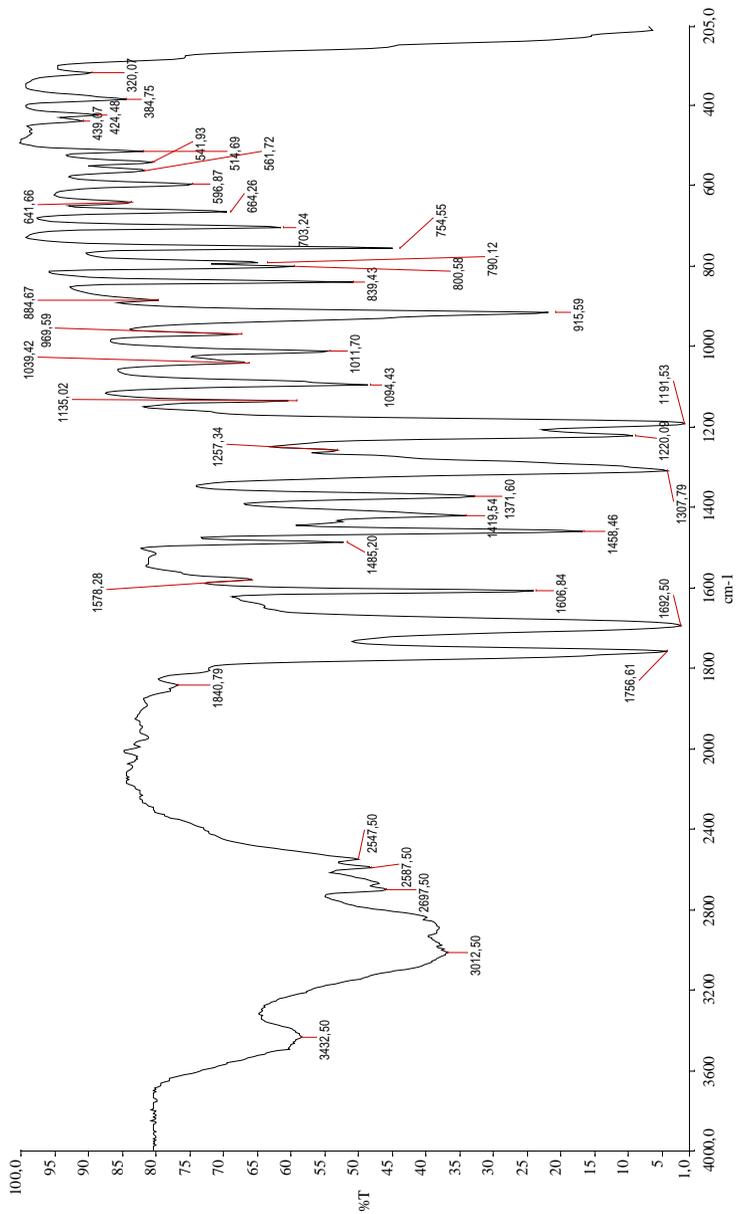
5. Сопоставляя результаты, полученные при расшифровке ИК- и масс-спектров между собой, можно утверждать, что данное соединение содержит бензольное кольцо, гидроксигруппу и бром.

Наличие в ИК спектре частоты поглощения в области 740-760 см⁻¹ может свидетельствовать, что данное соединение является *орто*-бромфенолом.

Задача 2. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам.



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
43.00	2800	64.00	1100	139.00	800
44.00	500	65.00	1000	180.00	800
45.00	500	66.00	500	181.00	83
50.00	700	74.00	500	182.00	10
51.00	500	81.00	700	183.00	1
52.00	500	92.00	3000		
53.00	900	93.00	800		
55.00	400	120.00	9999		
61.00	500	121.00	1000		
62.00	800	122.00	500		
63.00	1200	138.00	6002		



Решение:

1. Молекулярный ион данного соединения имеет m/z 180.

2. Определим состав молекулярного иона.

Ион m/z	Интенсивность	
	по спектру	относительно 100%
180	800	100
181	83	10,38
182	10	1,25
183	1	0,12

Так как четкой изотопной картины нет, то оценим количество атомов углерода. Для этого интенсивность иона 181 разделим на вклад углерода (1,12):

$$n(C) = 10,38/1,12 = 9,27 \approx 9.$$

Определим вклад 9 атомов углерода в интенсивность иона $M+2$ по таблице. Он составляет 0,44.

Определим количество атомов кислорода. Для этого из интенсивности иона $M+2$ вычтем вклад 9 атомов углерода и разделим на вклад атома кислорода:

$$n(O) = (1,25 - 0,44)/0,2 = 4.$$

Определим массу обнаруженных атомов $M(C_9O_4) = 12 \cdot 9 + 4 \cdot 16 = 172$.

Из массы молекулярного иона вычтем массу полученного фрагмента:

$$180 - 172 = 8.$$

Поэтому брутто формула соединения $C_9H_8O_4$

3. Проведем расшифровку масс-спектров, используя справочные таблицы

Ион m/z	Относительно молекулярного	Формула	Пояснения
180	M^{+}	$C_9H_8O_4$	
138	$[M-42],$ $[M-CH_2CO]$	$C_7H_6O_2$	Характерен для заместителя CH_3CO-
120	$[M-60],$	$C_9H_8O_4$	



92	C ₇ H ₈
81	C ₅ H ₅ O ₄
74	C ₆ H ₂
63	C ₅ H ₃
53	C ₄ H ₅
43	CH ₃ CO

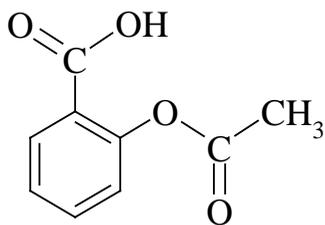
4. Используя справочные таблицы, проведем расшифровку ИК спектров.

Частота, см ⁻¹	Группа	Частота, см ⁻¹	Группа
3432	H ₂ O, ν O–H	1372	δ _a CH ₃
3012	ν C–H	1308	CH ₂
2850	ν _s CH ₂	1135	CH ₃
2698	ν O–H	1094	скелетные
2587	ν C–H	1039	скелетные
2547	ν C–H	1011	колебания кольца
1757	C=O	970	колебания кольца
1692	C=C	839	C–H
1607	колебания кольца	800	C–H
1578	C=C	790	C–H
1485	колебания кольца	754	C–H
1458	δ _{as} CH ₃	703	C–H

5. Сопоставляя результаты, полученные при расшифровке ИК- и масс-спектров между собой, можно утверждать, что данное соединение содержит бензольное кольцо, гидроксогруппу, C=O, CH₃CO.

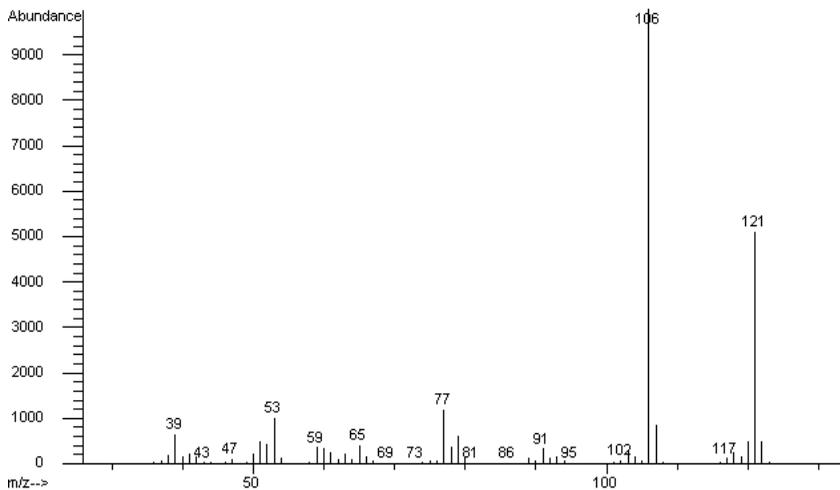
Наличие в ИК спектре частоты поглощения в области 740-760 см⁻¹ может свидетельствовать, что данное соединение является *орто*-изомером.

Поэтому данное соединение является *о*-ацетилсалициловой кислотой:

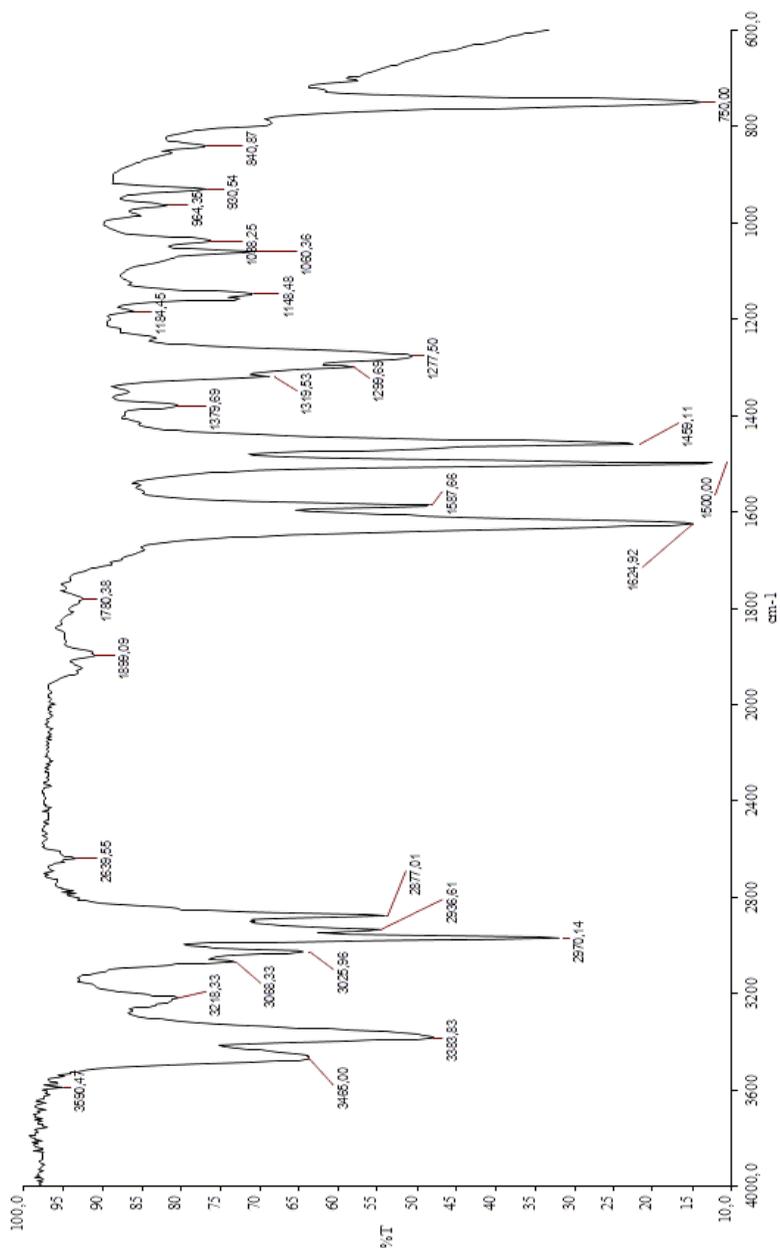


4.2. Задачи для самостоятельного решения

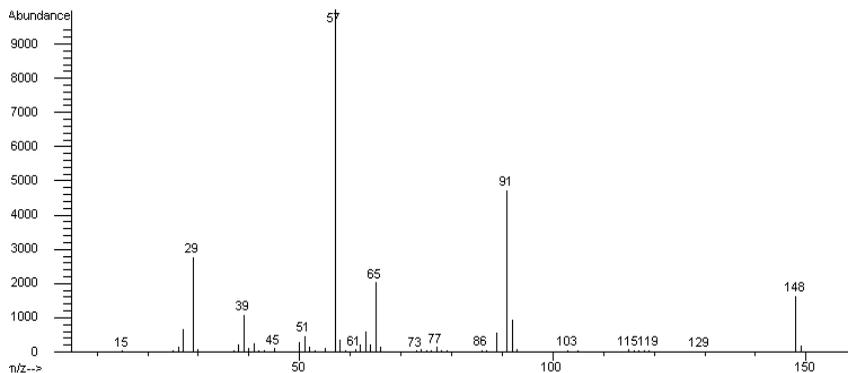
Задача 3. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
36.00	23	47.00	97	58.00	28	69.00	1
37.00	50	48.00	1	59.00	353	73.00	12
38.00	174	49.00	19	60.00	343	74.00	45
39.00	647	50.00	201	61.00	240	75.00	53
40.00	146	51.00	479	62.00	95	76.00	69
41.00	211	52.00	423	63.00	212	77.00	1178
42.00	152	53.00	999	64.00	78	78.00	371
43.00	20	54.00	122	65.00	397	79.00	612
44.00	35	55.00	8	66.00	160	80.00	108
45.00	11	56.00	5	67.00	57	81.00	6
46.00	41	57.00	1	68.00	4	84.00	5
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
85.00	3	99.00	2	117.00	113		
86.00	14	101.00	20	118.00	232		
87.00	9	102.00	72	119.00	155		
88.00	8	103.00	266	120.00	487		
89.00	122	104.00	161	121.00	5095		
90.00	66	105.00	63	122.00	480		
91.00	329	106.00	9999	123.00	20		
92.00	114	107.00	834	124.00	1		
93.00	143	108.00	30				
94.00	71	109.00	1				
95.00	7	116.00	19				

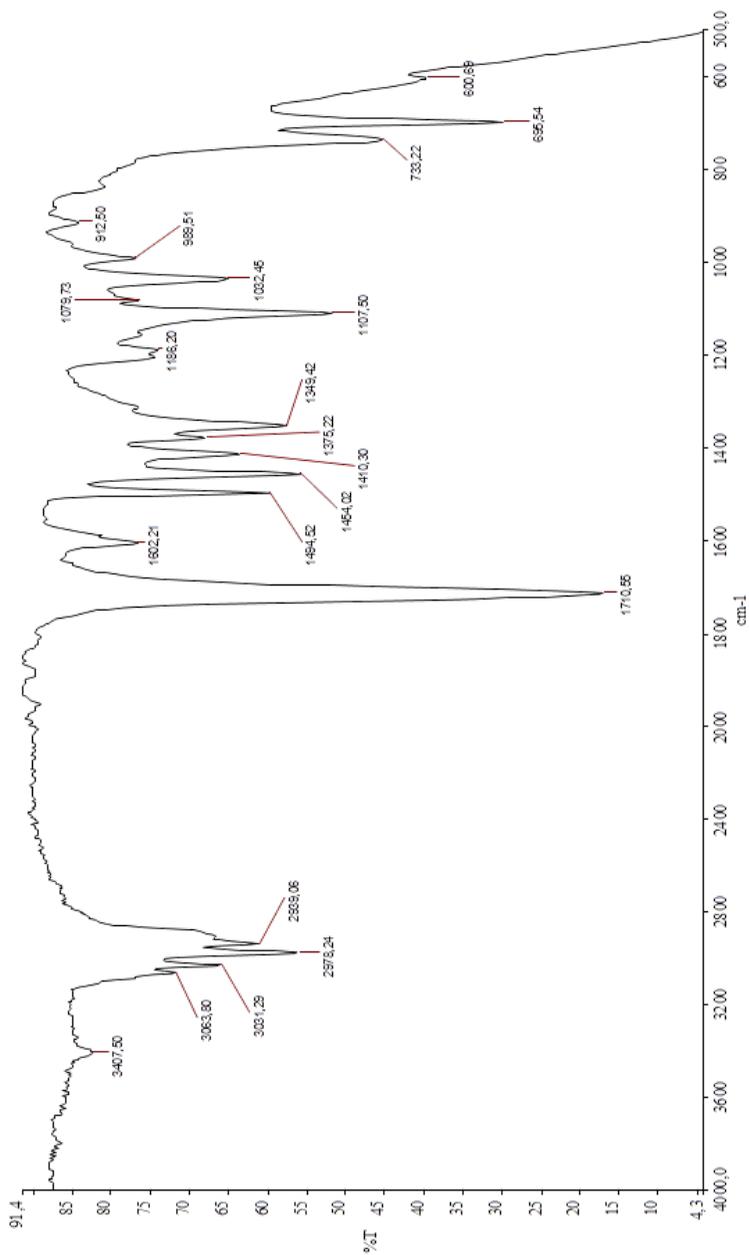


Задача 4. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам

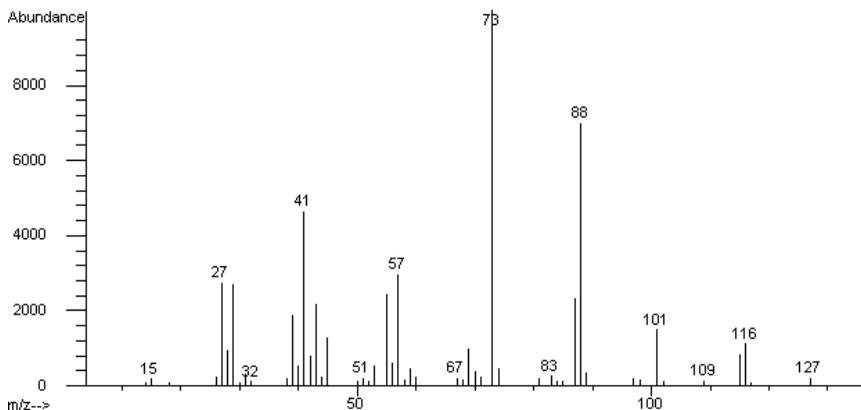


m/z	abund.	m/z	abund.
15.00	28	42.00	32
25.00	25	43.00	32
26.00	149	44.00	16
27.00	652	45.00	93
29.00	2761	50.00	272
30.00	60	51.00	461
37.00	40	52.00	129
38.00	195	53.00	46
39.00	1066	55.00	91
40.00	111	57.00	9999
41.00	224	58.00	341

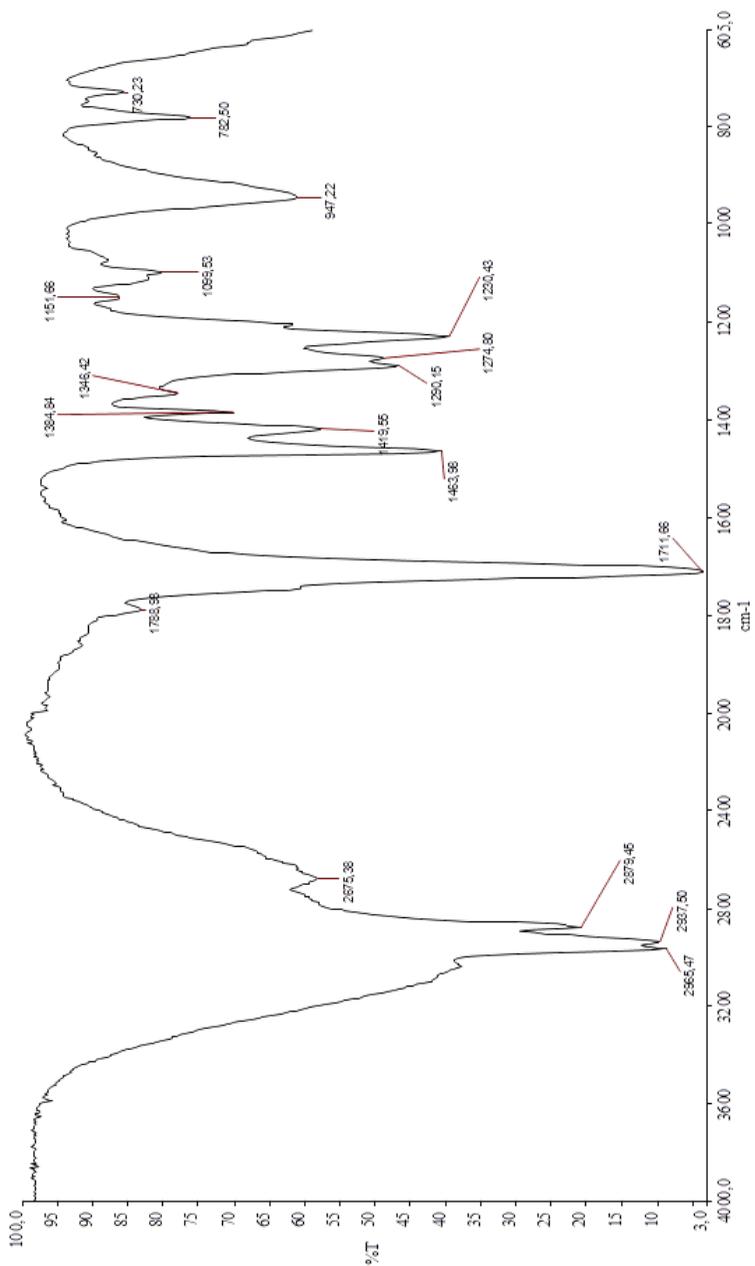
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
59.00	23	77.00	129	115.00	56
61.00	68	78.00	44	116.00	20
62.00	214	79.00	21	117.00	22
63.00	597	86.00	40	118.00	37
64.00	216	87.00	31	119.00	44
65.00	2022	89.00	545	127.00	15
66.00	136	91.00	4722	128.00	15
73.00	19	92.00	935	129.00	17
74.00	66	93.00	57	148.00	1623
75.00	49	103.00	35	149.00	175
76.00	51	105.00	29	150.00	15



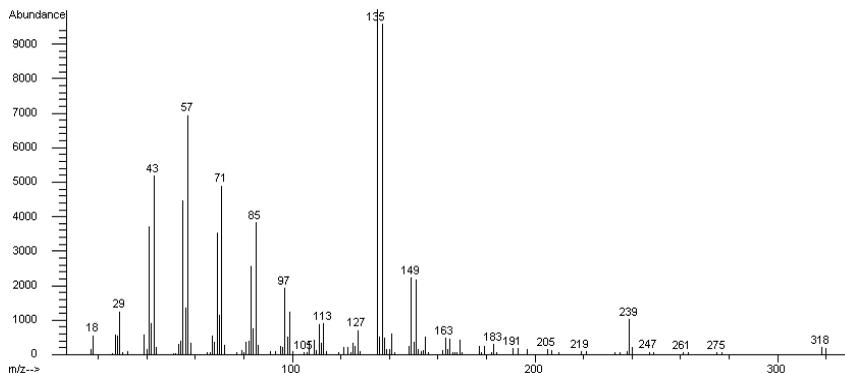
Задача 5. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



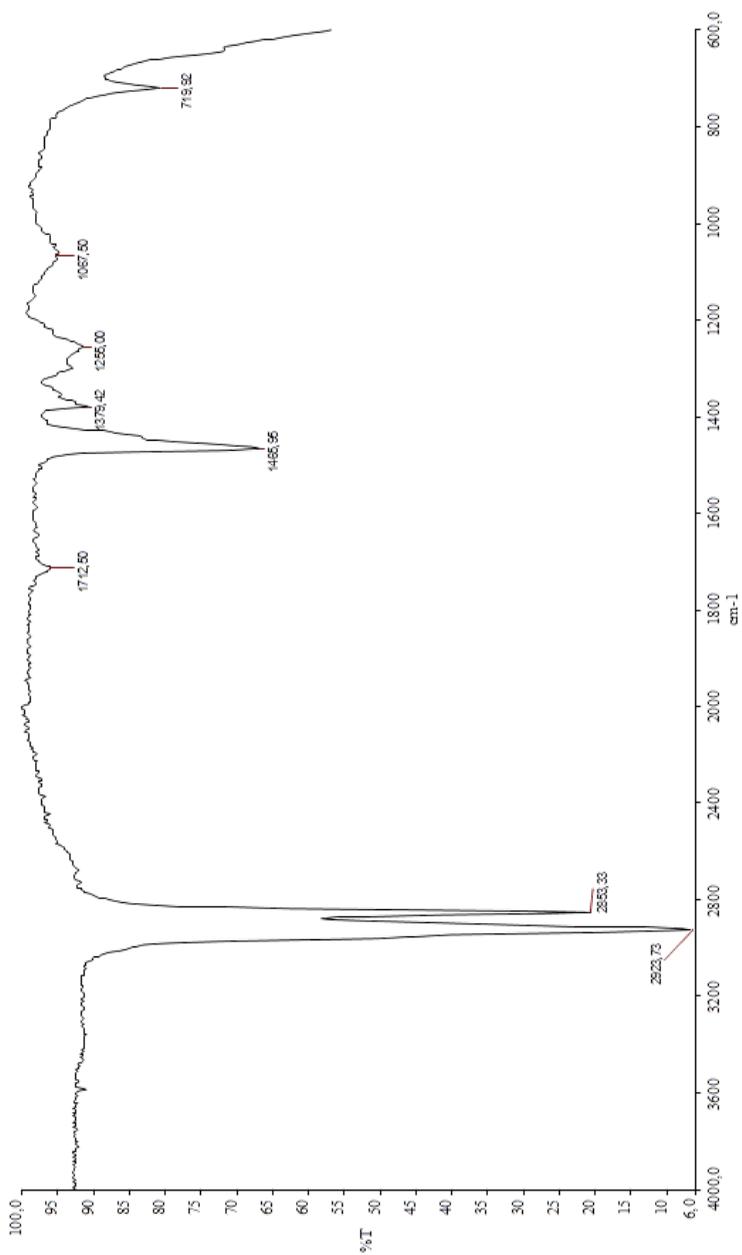
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z
14.00	69	38.00	192	53.00
15.00	179	39.00	1861	55.00
16.00	2	40.00	527	56.00
18.00	65	41.00	4632	57.00
26.00	230	42.00	790	58.00
27.00	2729	43.00	2167	59.00
28.00	922	44.00	224	60.00
29.00	2671	45.00	1275	67.00
30.00	80	50.00	121	68.00
31.00	284	51.00	195	69.00
32.00	95	52.00	99	70.00
abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
515	71.00	215	98.00	140
2442	73.00	9999	101.00	1485
611	74.00	459	102.00	126
2953	81.00	184	109.00	114
166	83.00	257	115.00	838
459	84.00	122	116.00	1119
223	85.00	115	117.00	82
195	87.00	2300	127.00	190
165	88.00	6994		
985	89.00	335		
366	97.00	205		



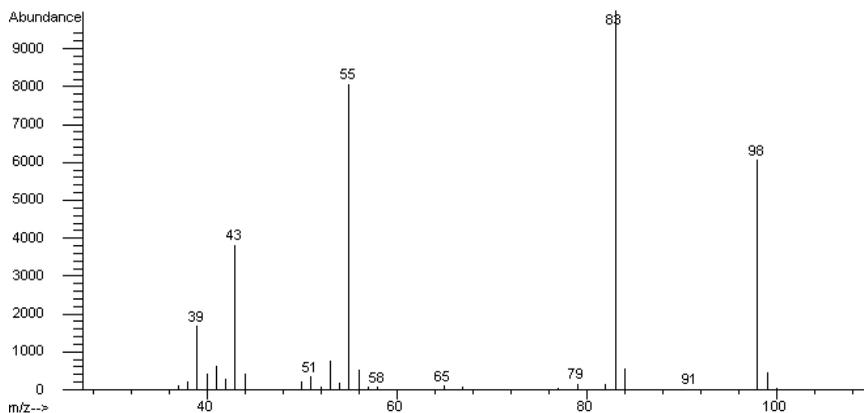
Задача 6. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



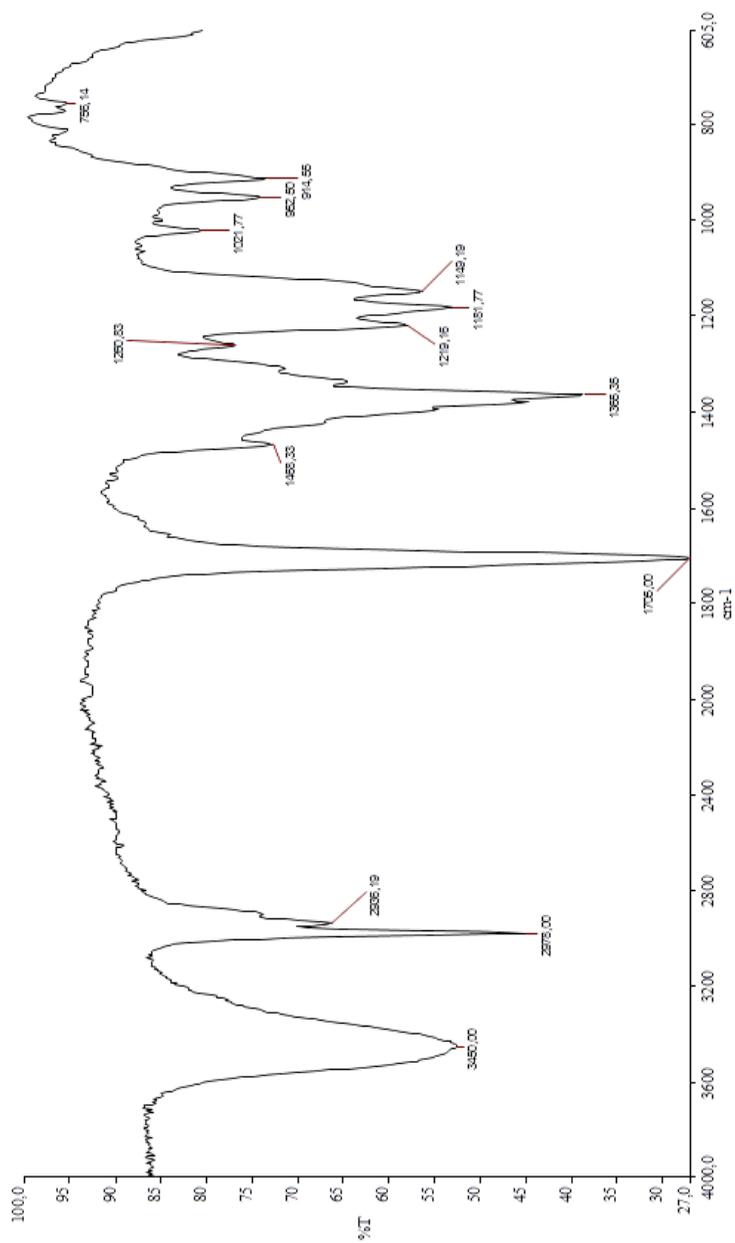
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
17.00	150	42.00	900	65.00	60	81.00	350
18.00	550	43.00	5170	66.00	50	82.00	380
26.00	40	44.00	210	67.00	540	83.00	2550
27.00	570	51.00	40	68.00	350	84.00	760
28.00	530	52.00	30	69.00	3530	85.00	3820
29.00	1240	53.00	310	70.00	1140	86.00	260
30.00	50	54.00	380	71.00	4880	91.00	100
32.00	90	55.00	4470	72.00	280	93.00	80
39.00	560	56.00	1350	77.00	70	95.00	230
40.00	140	57.00	6940	79.00	120	96.00	210
41.00	3700	58.00	320	80.00	70	97.00	1920
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
98.00	520	114.00	90	137.00	9580	153.00	80
99.00	1220	119.00	50	138.00	480	154.00	110
100.00	100	121.00	210	139.00	150	155.00	510
105.00	60	123.00	210	140.00	160	156.00	70
106.00	50	124.00	70	141.00	590	162.00	130
107.00	390	125.00	340	142.00	70	163.00	470
109.00	420	126.00	240	148.00	230	164.00	150
110.00	120	127.00	700	149.00	2220	165.00	460
111.00	880	128.00	80	150.00	360	166.00	50
112.00	340	135.00	9999	151.00	2160	167.00	60
113.00	900	136.00	500	152.00	150	168.00	70
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
169.00	430	205.00	140	249.00	60		
170.00	60	207.00	120	261.00	60		
177.00	240	210.00	50	263.00	60		
178.00	50	219.00	90	275.00	50		
179.00	230	221.00	90	277.00	50		
182.00	50	233.00	70	318.00	200		
183.00	300	235.00	70	320.00	170		
184.00	50	238.00	80				
191.00	180	239.00	1020				
193.00	170	240.00	200				
197.00	160	247.00	70				



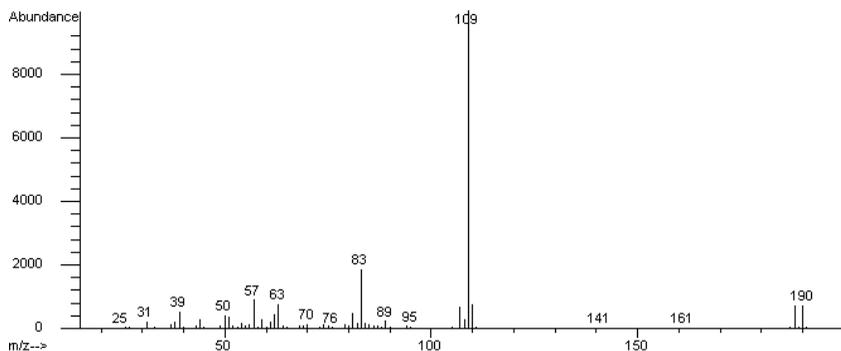
Задача 7. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



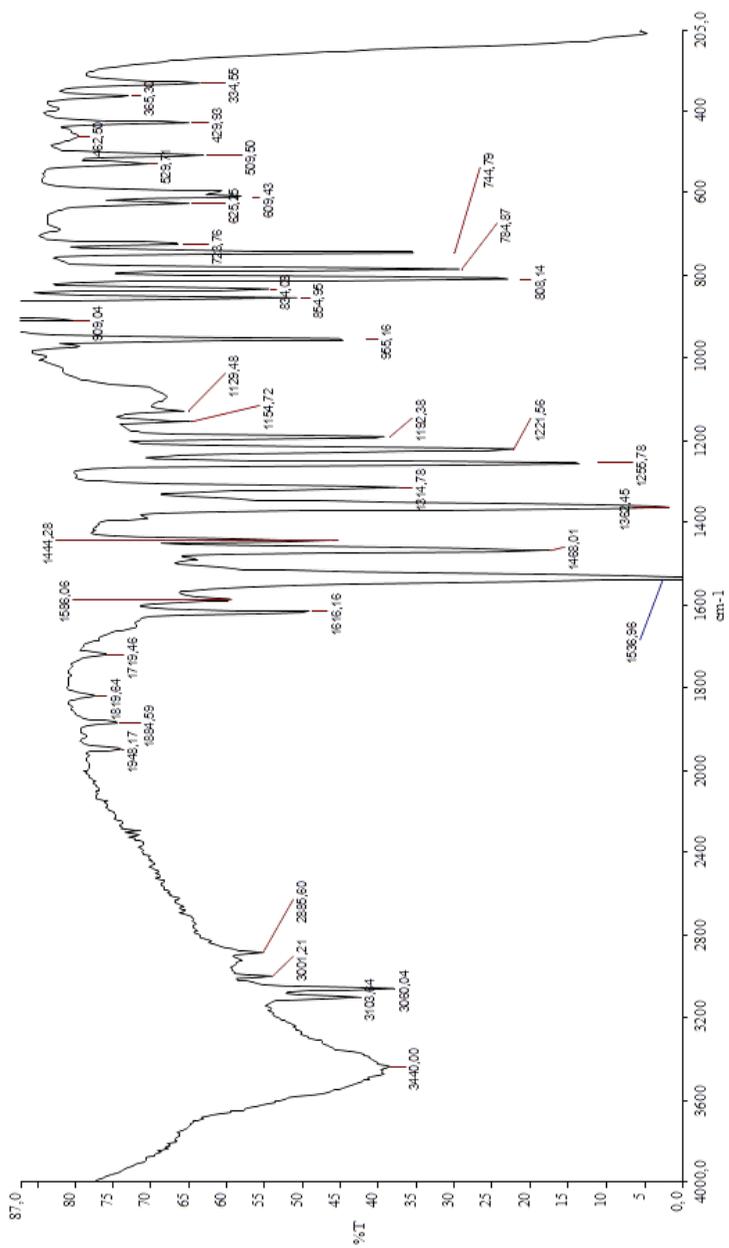
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
37.00	111	52.00	79	79.00	153
38.00	199	53.00	751	82.00	139
39.00	1668	54.00	176	83.00	9999
40.00	398	55.00	8058	84.00	556
41.00	621	56.00	519	91.00	9
42.00	278	57.00	60	98.00	6056
43.00	3813	58.00	65	99.00	445
44.00	412	65.00	88	100.00	37
49.00	14	67.00	83		
50.00	218	77.00	42		
51.00	329	78.00	9		



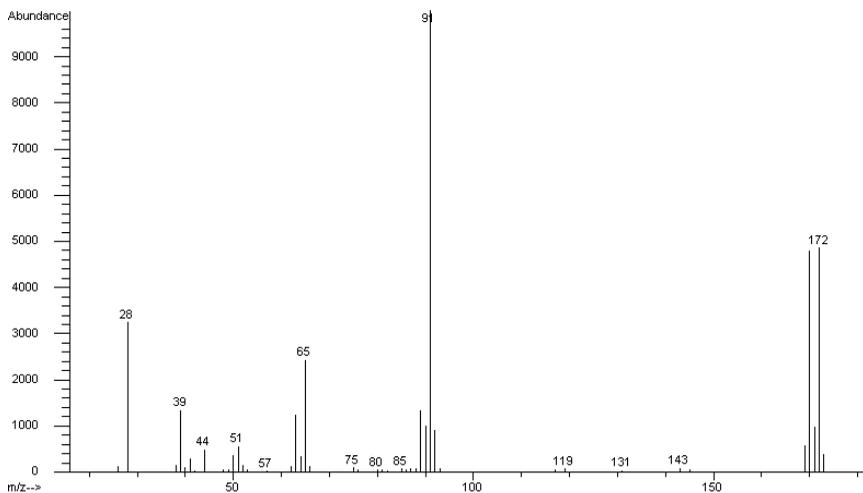
Задача 8. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
25.00	3	41.00	4	54.00	153	65.00	30
26.00	49	43.00	61	55.00	76	68.00	75
27.00	54	44.00	276	56.00	128	69.00	87
31.00	210	45.00	26	57.00	891	70.00	118
32.00	7	46.00	6	58.00	51	71.00	9
33.00	46	48.00	4	59.00	257	73.00	26
36.00	10	49.00	68	60.00	25	74.00	106
37.00	109	50.00	405	61.00	186	75.00	87
38.00	207	51.00	348	62.00	442	76.00	37
39.00	518	52.00	73	63.00	759	77.00	10
40.00	29	53.00	26	64.00	87	79.00	122
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
80.00	70	92.00	5	111.00	24		
81.00	486	93.00	11	141.00	3		
82.00	154	94.00	59	143.00	3		
83.00	1859	95.00	46	161.00	3		
84.00	163	104.00	5	187.00	21		
85.00	113	105.00	30	188.00	706		
86.00	66	106.00	15	189.00	57		
87.00	61	107.00	681	190.00	706		
88.00	31	108.00	285	191.00	41		
89.00	235	109.00	9999				
90.00	29	110.00	731				

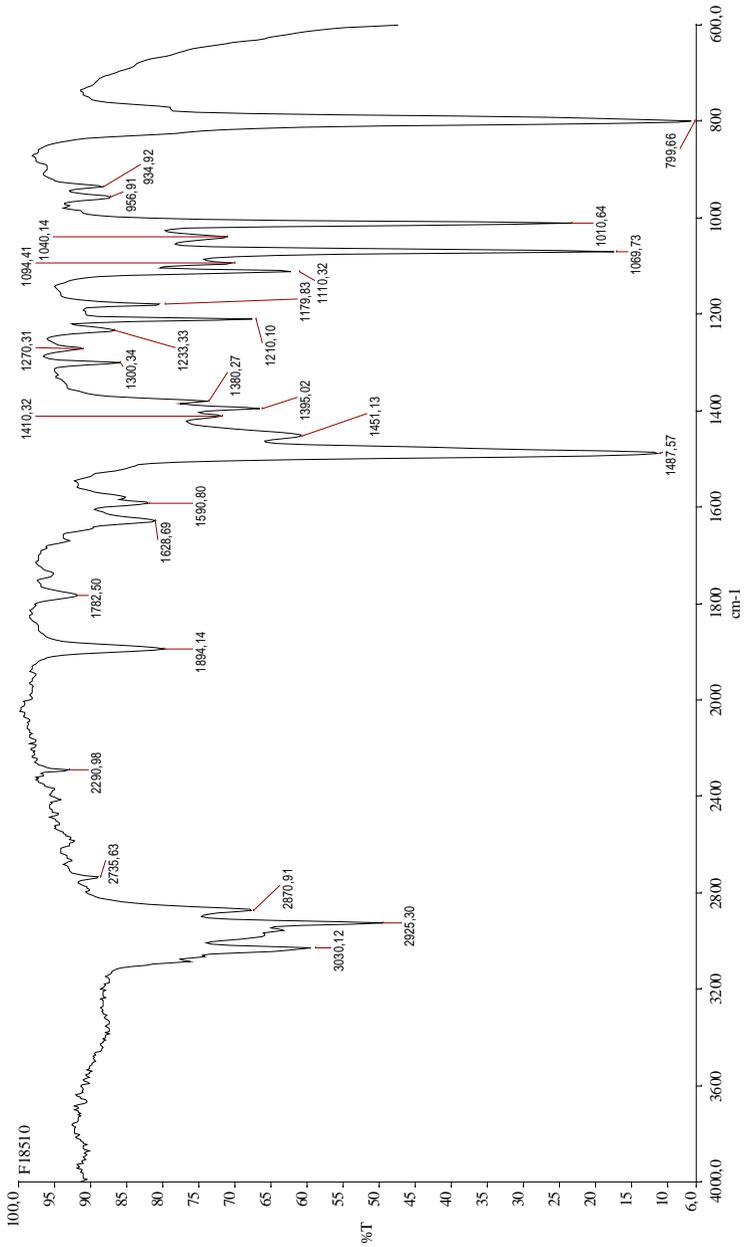


Задача 9. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам

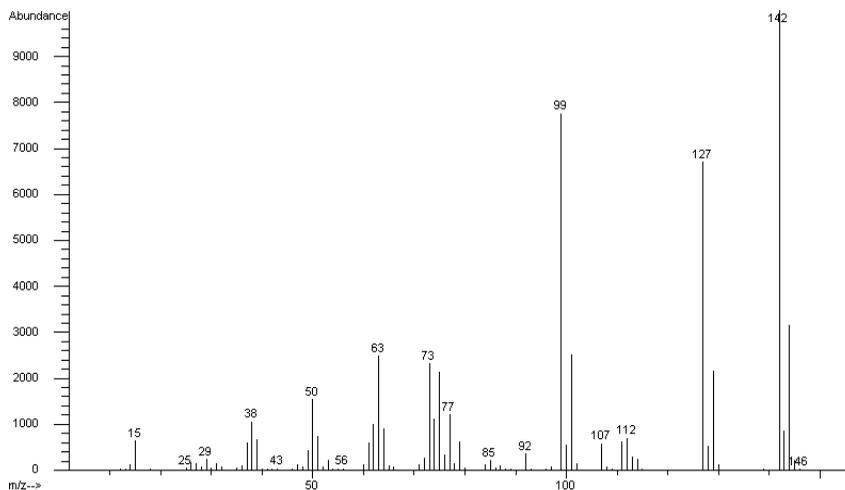


m/z	abund.	m/z	abund.
26.00	125	51.00	556
28.00	3241	52.00	154
38.00	139	53.00	45
39.00	1328	57.00	14
40.00	85	62.00	125
41.00	286	63.00	1221
42.00	22	64.00	334
44.00	478	65.00	2427
48.00	43	66.00	125
49.00	42	75.00	83
50.00	351	76.00	50

m/z	abund.	m/z	abund.
80.00	42	93.00	78
81.00	41	117.00	46
82.00	35	119.00	64
85.00	70	131.00	25
86.00	46	143.00	73
87.00	66	145.00	40
88.00	61	169.00	560
89.00	1317	170.00	4796
90.00	998	171.00	973
91.00	9999	172.00	4851
92.00	889	173.00	368



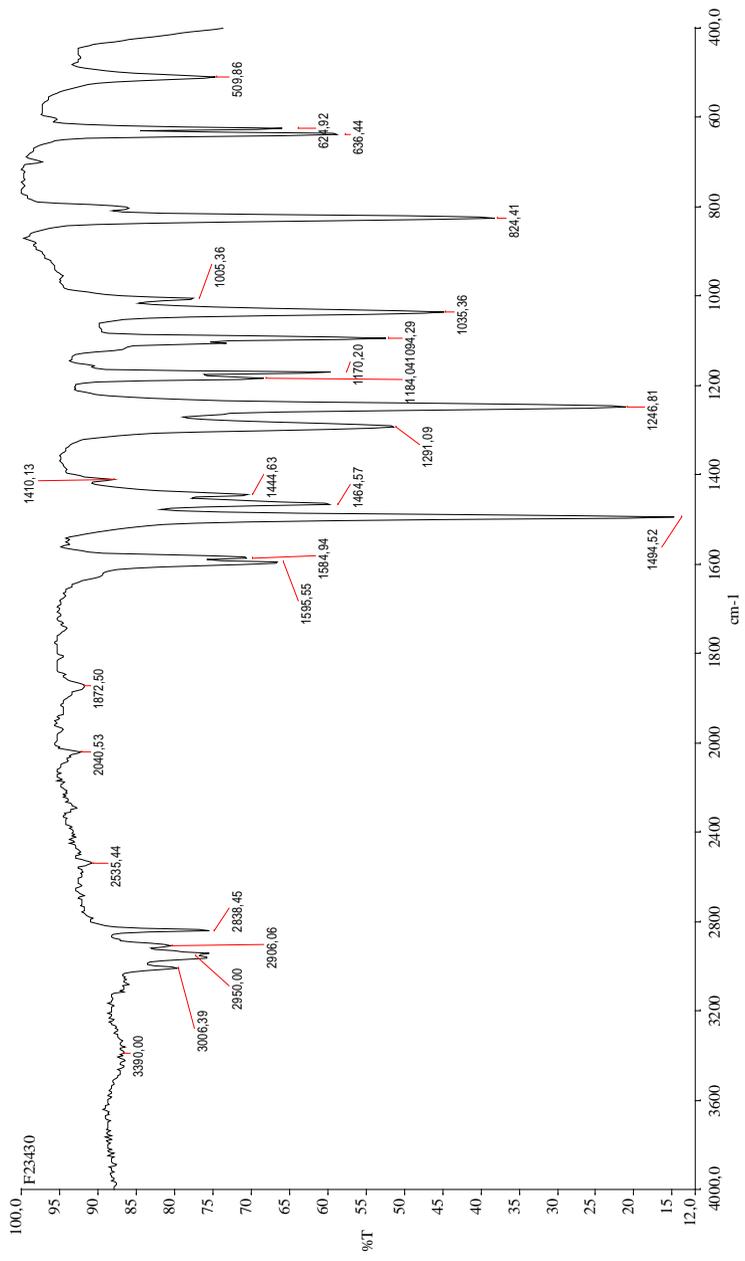
Задача 10. Идентифицировать соединение по его ИК- и масс-спектрам



m/z	abund.	m/z	abund.
12.00	12	29.00	234
13.00	32	30.00	46
14.00	109	31.00	133
15.00	629	32.00	63
17.00	6	35.00	42
18.00	28	36.00	88
24.00	11	37.00	583
25.00	39	38.00	1046
26.00	162	39.00	662
27.00	134	40.00	24
28.00	79	41.00	28
m/z	abund.	m/z	abund.
42.00	30	54.00	24
43.00	35	55.00	16
44.00	4	56.00	32
46.00	14	60.00	122
47.00	122	61.00	582
48.00	63	62.00	1002
49.00	434	63.00	2486
50.00	1529	64.00	898
51.00	725	65.00	96
52.00	67	66.00	63
53.00	219	71.00	122

m/z	abund.	m/z	abund.
72.00	272	86.00	42
73.00	2321	87.00	83
74.00	1104	88.00	15
75.00	2137	89.00	27
76.00	327	92.00	345
77.00	1197	93.00	24
78.00	153	96.00	22
79.00	612	97.00	68
80.00	40	99.00	7758
84.00	109	100.00	547
85.00	207	101.00	2522

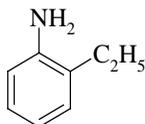
m/z	abund.	m/z	abund.
102.00	135	128.00	510
105.00	7	129.00	2160
107.00	580	130.00	129
108.00	66	139.00	22
109.00	20	142.00	9999
111.00	607	143.00	857
112.00	694	144.00	3148
113.00	291	145.00	222
114.00	229	146.00	18
115.00	25		
127.00	6703		



4.3. Ответы к задачам

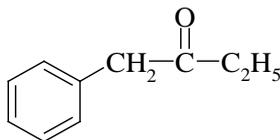
Задача 3.

o-этиланилин



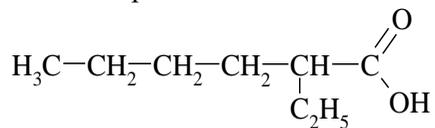
Задача 4.

Бензилэтилкетон



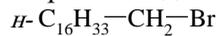
Задача 5.

2-этилкапроновая кислота



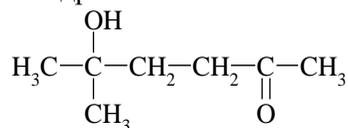
Задача 6.

2-бромгептадекан



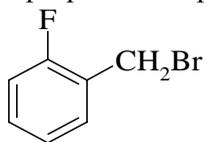
Задача 7.

4-гидрокси-4-метилпентанон-2



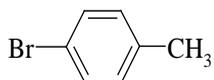
Задача 8.

o-фторбензоилбромид



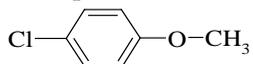
Задача 9.

4-бромтолуол



Задача 10.

4-хлоранизол



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

По ИК спектроскопии

1. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
3. Беккера Ю. Спектроскопия. Техносфера, 2009. 528 с.
4. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. 300 с.

По масс-спектрометрии

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
2. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
3. Мильман Б.Л. Введение в химическую идентификацию. СПб.: ВВМ, 2008. 180 с.
4. Количественные методы в масс-спектрометрии / И. Лаваньини, Ф. Маньо, Р. Сералья [и др.]. М.: Техносфера, 2008. 176 с.

Учебное издание

Редькин Николай Анатольевич

**ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИЯ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Редактор Т.К. Кретинина

Компьютерная вёрстка А.В. Ярославцевой

Подписано в печать 15.08.2019. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,0

Тираж 25 экз. Заказ . Арт. - 4(P2У)/2019.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Изд-во Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

