

Аналитическая информативность колебательных спектров

Колебательные спектры обладают очень высокой специфичностью и являются уникальной физической характеристикой вещества. С их помощью может быть проведен качественный и количественный анализ веществ.

Качественный анализ. Все многообразие задач качественного анализа по ИК-спектрам можно разделить на две категории: установление строения индивидуального соединения и, если исследуемое вещество является смесью компонентов, определение состава смеси.

ИК-спектр можно зарегистрировать практически для всех соединений, в нем всегда присутствует достаточное большое количество спектральных полос поглощения (один спектр может содержать до 40 полос и более). Это открывает громадные возможности для идентификации веществ.

Полный анализ структуры неизвестного вещества только на основе его ИК-спектра сделать невозможно. Однако, опираясь на известные данные по частотам поглощения отдельных групп атомов, можно идентифицировать их в молекуле. При этом конкретное положение характеристических полос поглощения позволяет сделать определенные выводы о строении остальной части молекулы. В результате такой расшифровки спектра обычно получают достаточно важную информацию о функциональных группах, что уже позволяет значительно сократить число возможных вариантов.

Идентификация основана на том, что каждому соединению соответствует свой колебательный спектр, и ***нет двух таких веществ, которые бы имели абсолютно одинаковые ИК-спектры***. Более того, даже очень мало отличающиеся по другим свойствам изомеры имеют разные спектры. Не случайно колебательный спектр сравнивают с дактилоскопическим отпечатком. Идентичность ИК-спектров двух образцов обычно указывает на идентичность этих образцов.

Правила проведения идентификации:

1. Для сравнения лучше всего записывать спектры растворов в неполярных растворителях, так как в твердом состоянии одно и то же

химическое соединение может находиться в различных кристаллических формах.

2. Для идентификации необходимо брать чистые соединения и записывать их в достаточно большой концентрации, чтобы обнаружить и слабые полосы поглощения.

3. Спектры исследуемого и известного веществ не должны отличаться ни по положению, ни по соотношению интенсивностей полос.

4. Появление в спектре исследуемого вещества лишней полосы может указывать на наличие в нем примеси. Если же лишняя полоса присутствует в спектре эталона, то сопоставляемые вещества бесспорно различны.

Определение чистоты вещества представляет собой еще одно направление качественного ИК-анализа. Из двух проб вещества всегда более чистой будет та, в спектре которой наблюдается меньшее число полос.

Для сопоставления можно использовать спектры, взятые из литературных источников. В настоящее время в виде атласов и картотек опубликовано сотни тысяч спектров. Информационно-поисковые системы для ИК-спектроскопии позволяют идентифицировать индивидуальные соединения путем сравнения со спектрами, введенными в память компьютера.

При установлении структуры по ИК-спектру целесообразно руководствоваться следующими положениями:

1. Если имеется полоса, проявляющаяся в области, характерной для данной группы атомов, то следует искать подтверждения этому факту в других областях спектра. Так, наличие одной или нескольких полос в области 3100 см^{-1} указывает на присутствие в молекуле атомов водорода, связанных с атомом углерода ароматического кольца. Присутствие ароматического кольца в молекуле должно проявляться также в области $1600\text{--}1500$ и $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$, где обнаруживаются полосы, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связей и вне плоскостные деформационные колебания атомов водорода кольца.

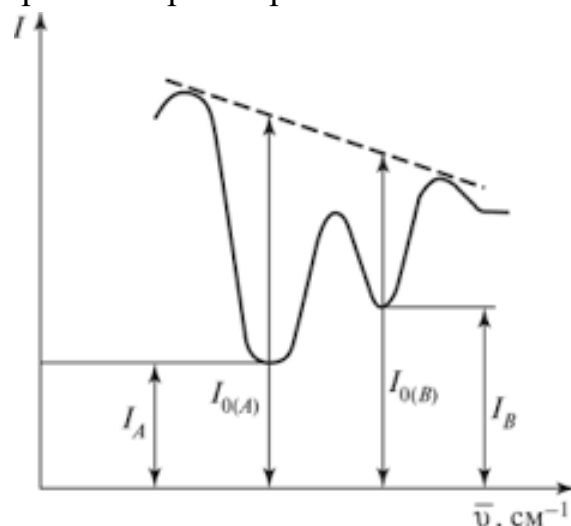
2. При интерпретации спектра следует обращать внимание не только на положение, но и на интенсивность полос поглощения. Особенно при рассмотрении области «отпечатков пальцев». Например, интенсивная полоса в области $1850 - 1800 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие в молекуле карбонильной группы; в этой же области может проявиться и полоса, характерная для обертона деформационного колебания концевой винильной группы $-\text{C}=\text{CH}_2$ при 910 см^{-1} . Однако эта полоса имеет интенсивность, приблизительно в три раза меньшую, чем полоса карбонильной группы.

3. Отсутствие в ИК-спектре полосы, характерной для некоторых функциональных групп, не всегда служит указанием на отсутствие в молекуле этих групп и может быть обусловлено *симметрией* молекулы. Например, полоса 2100 см^{-1} , характерная для $-\text{C}\equiv\text{C}-$ связи, не проявляется в спектрах симметричных замещенных ацетиленов. Это обстоятельство может быть использовано для определения положения двойной или тройной связи в молекуле.

4. Выводы о структуре молекулы можно делать по отступлениям от характеристичности. Например, группа $-\text{O}-\text{CH}_3$, имеет частоты валентных колебаний, значительно отличающиеся от частот $\text{C}-\text{CH}_3$. Они проявляются при $2810-2830 \text{ см}^{-1}$, что используют для обнаружения метоксигруппы.

Количественный анализ. Наряду с определением структуры и идентификацией, все большее распространение в ИК-спектроскопии получают количественные измерения. В основе количественного определения лежит основной закон светопоглощения - закон Бугера-Ламберта-Бера.

Количественная информация в колебательных спектрах содержится в площадях пиков конкретных колебательных полос. Перекрывание полос в колебательных спектрах существенно затрудняет количественную оценку по



площадям, поэтому обычно работают с высотами пиков, определяя их *методом базовой линии* (рис. 3).

Этот простой метод позволяет достичь воспроизводимости, характеризуемой погрешностью $< 1\%$.

Внедрение компьютеров как важных конструктивных элементов спектрометров позволило возложить на них решение тех задач, которые до этого приходилось решать пользователю. Среди этих задач: установка рабочих параметров, запуск измерительных процессов, контроль и расшифровка результатов. В результате математического преобразования интенсивности, зарегистрированные как процент пропускания, пересчитываются в единицы оптической плотности, которые затем используют в последующих вычислениях.

Качественный и количественный анализ смесей. Методы колебательной спектроскопии весьма эффективны для качественного анализа смесей и для установления концентраций компонентов смеси. Возможность подобных анализов основана на том, что ИК-спектр смеси аддитивно складывается из спектров отдельных компонентов. Возможные отклонения от аддитивности, выражающиеся в сдвиге отдельных полос и изменении их относительной интенсивности, связаны с межмолекулярным взаимодействием между отдельными компонентами смеси.

Для проведения как качественного, так и количественного анализа смесей по ИК-спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов. Если в спектре анализируемого образца содержатся все полосы поглощения эталонного соединения, то, можно полагать, что это вещество действительно содержится в образце. Для идентификации остальных компонентов смеси используют метод *«разностного спектрофотометрирования»*. Можно скомпенсировать поглощение известного компонента на двухлучевом ИК спектрометре, поместив его в кювету сравнения. Если концентрация чистого вещества подобрана правильно, то полученный в результате спектр будет содержать только полосы поглощения других компонентов смеси. При наличии в смеси нескольких известных компонентов можно последовательно

вычитать из спектра смеси спектры этих компонентов. Для приблизительной оценки содержания одного из компонентов смеси можно просто сравнить интенсивности в максимуме полос поглощения в спектре чистого соединения и смеси.

Для целей количественного анализа и контроля за ходом реакции удобно совместить ИК и ГЖХ. Препаративная ГЖХ дает возможность разделить сложную смесь, а ИК спектроскопия – качественно и количественно проанализировать сравнительно простые смеси.

Одно из важнейших применений метода – анализ примесей вредных газов в атмосфере. Поскольку молекулы N_2 и O_2 – основные компоненты воздуха – не дают ИК-спектров, этот метод может быть эффективно использован для дистанционного анализа загрязнений такими вредными газами, как SO_2 , CO или парами ядовитых веществ (CH_3OH , H_2CO , $CHCl_3$, CH_3COCH_3 и др.) с характеристическими частотами в ИК-спектре. Эти примеси удастся обнаружить даже при относительно малых концентрациях.

Общую характеристику чувствительности метода дать трудно. При малоинтенсивных полосах, перекрывающихся к тому же полосами основного компонента смеси, трудно обнаружить даже значительные количества примесей. Наоборот, если примеси имеют интенсивные полосы, не перекрывающиеся полосами основного компонента, то чувствительность методов колебательной спектроскопии может быть очень высокой. Поскольку коэффициенты молярного поглощения ИК-излучения сравнительно невелики ($\epsilon < 10^3$), пределы обнаружения составляют 0.1 – 1 масс.%, т.е. точность количественного определения методом ИК-спектроскопии невысока. Поэтому в аналитической химии метод колебательной спектроскопии применяют преимущественно с целью идентификации соединений.