

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА»

Факультет географии и экологии

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическая разработка
к специальному курсу
Методы физико-химического мониторинга

КАЗАНЬ
2007

Печатается по решению
Учебно-методической комиссии
факультета географии и экологии
Казанского государственного университета

Составители

к.х.н. М.М. Шулаева,
к.х.н. В.Э. Семенов,
д.б.н., доцент В.В. Зобов,
к.х.н., доцент О.Г. Яковлева

Рецензент

д.х.н., профессор В.З. Лагупова

Применение ИК-спектроскопии для анализа органических соединений: Учебно-методическая разработка. – Казань: КГУ, 2007. –20 с.

Учебно-методическая разработка предназначена для студентов факультета географии и экологии университета и является частью лабораторного практикума по курсу «Методы физико-химического мониторинга».

Рассмотрены теоретические аспекты и практические приемы работы, необходимые для оценки загрязнения окружающей среды органическими веществами с применением метода инфракрасной спектроскопии.

© Казанский государственный
университет, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Электромагнитный спектр.....	4
1.1. Поглощение электромагнитного излучения.....	5
2. Инфракрасная спектроскопия.....	5
2.1. Основные принципы.....	5
2.2. ИК-спектр.....	6
3. Характеристические частоты.....	8
3.1. Поглощение алканов.....	8
3.2. Поглощение алкенов и алкинов.....	9
3.3. Ароматические углеводороды.....	9
3.4. Органические соединения, содержащие кислород.....	9
3.5. Органические соединения, содержащие азот.....	10
3.6. Органические соединения, содержащие фосфор.....	10
3.7. Органические соединения, содержащие серу.....	10
4. Регистрация инфракрасных спектров.....	11
5. Примеры использования ИК-спектров для установления структуры органических соединений.....	11
6. Лабораторные работы.....	14
6.1. Лабораторная работа 1. ИК-спектр вазелинового масла.....	14
6.2. Лабораторная работа 2. ИК-спектр жидкого вещества.....	14
6.3. Лабораторная работа 3. ИК-спектр твердого вещества в вазелиновом масле.....	14
6.4. Лабораторная работа 4. Идентификация источника загрязнения водных объектов нефтью методом инфракрасной спектроскопии.....	14
Литература.....	19

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач, стоящих перед химиками и биохимиками, - определение структуры соединений. Для установления и доказательства структуры органических соединений используют различные методы, одним из которых является инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).

1. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР

Электромагнитное излучение характеризуется волновыми и энергетическими параметрами. Волновой характер выражается длиной волны λ (м, см, мм, нм) или частотой колебания ν (с^{-1}), которые связаны между собой уравнением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

$c=3 \cdot 10^{10}$ см/с - скорость света.

Данной частоте электромагнитного излучения отвечает энергия, определяемая уравнением:

$$E = h\nu \quad (2)$$

h - постоянная Планка, ν - частота ($\Gamma\text{ц}$).

Энергия излучения находится в прямой зависимости от его частоты. С увеличением частоты излучения возрастает и его энергия.

В зависимости от длины волны (частоты) и энергии электромагнитное излучение подразделяют на типы или области излучения. Это деление весьма условно. Полный электромагнитный спектр приведен в таблице 1.

Таблица 1

Электромагнитный спектр

Излучение	λ , см	E , эВ	Процессы, происходящие при поглощении излучения
γ -лучи	$10^{-11} - 10^{-8}$	$\approx 10^7$	изменения в энергетическом состоянии ядер
Рентгеновские лучи	$10^{-8} - 10^{-6}$	$\approx 10^5$	изменения в энергетическом состоянии внутренних электронов атомов
Ультрафиолетовое и видимое	$10^{-6} - 10^{-4}$	≈ 10	изменение энергетического состояния внешних электронов
Инфракрасное	$10^{-4} - 10^{-2}$	доли эВ	колебания атомов в молекуле
Микроволновое	0.1 - 10	$\approx 10^{-3}$	колебание атомов в кристаллической решетке
Радиоволны	>100	$\approx 10^{-6}$	изменение энергетического состояния спинов ядер и электронов

1.1. Поглощение электромагнитного излучения

Молекулы поглощают энергию во всем спектре, однако последствия этого оказываются различными в зависимости от области спектра (см. табл. 1). Так, поглощение рентгеновских лучей, несущих большую энергию, обычно приводит к разрыву химических связей, тогда как поглощение инфракрасного излучения вызывает изменение колебательных состояний молекулы.

В результате поглощения излучения энергия молекулы изменяется на величину ΔE :

$$\Delta E = E_k - E_n = h\nu \quad (3)$$

E_k и E_n - энергии молекулы в конечном и начальном состояниях, h - постоянная Планка, ν - частота поглощенного излучения.

Энергия молекулы квантована, то есть возбужденное состояние (состояние с более высокой энергией) отделено от основного дискретными, определенными количествами энергии. Поэтому молекула поглощает только те частоты электромагнитного спектра, которые точно соответствуют энергии перехода с одного энергетического уровня на другой, более высокий.

2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

2.1. Основные принципы

ИК-излучение в интервале длин волн $10^{-4} - 10^{-2}$ см при поглощении преобразуется молекулой в энергию колебания, т.е. поглощение ИК-излучения вызывает переходы между колебательными уровнями молекулы. При этом изменяются также и вращательные уровни энергии, поэтому ИК-спектры являются колебательно-вращательными и состоят не из отдельных линий, а из полос.

Молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы, три из которых относятся к поступательному, три - к вращательному движению молекулы (в линейных молекулах к вращательному движению относятся 2 степени свободы). Оставшиеся $3n-6$ ($3n-5$ для линейных молекул) степеней свободы относятся к колебательному движению или к основным колебаниям. Поглощение ИК-излучения этими колебаниями приводит к появлению полос поглощения в ИК-спектре.

Интенсивность данного поглощения зависит от изменения дипольного момента молекулы при переходе ее в колебательное состояние. Чем больше это изменение, тем интенсивнее полоса поглощения. Если колебание не

сопровождается изменением дипольного момента (например, валентное колебание связи C=C в этилене), то оно «неактивно» в ИК-спектре, то есть не дает полосы поглощения.

Следует отметить, что число полос поглощения не всегда совпадает с числом основных колебаний из-за ряда причин. Во-первых, в ИК-спектре активны только те колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекулы; во-вторых, в спектре появляются полосы с частотами, кратными частотам основных колебаний (обертоны, обычно имеют невысокую интенсивность).

В молекуле происходят колебания с изменением либо длин связей, либо углов между связями. Первые колебания называются **валентными** (обозначаются ν), вторые - **деформационными** (δ). В зависимости от частоты поглощенного излучения начинают периодически растягиваться определенная связь или искажается определенный угол между связями. Три основных колебания нелинейной трехатомной молекулы показаны на рис. 1.



Рис. 1. Колебания атомов в молекуле

2.2. ИК-спектр

Положение полос в ИК-спектрах обозначают через **волновые числа** («частоты») и выражают в обратных сантиметрах:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, [\text{см}^{-1}] \quad (4)$$

Для исследования органических соединений обычно используют ИК-излучение в интервале частот 4000-650 см^{-1} .

Частота, при которой наблюдается полоса поглощения, зависит от относительных масс атомов, силовых постоянных связей и геометрии молекулы. Используя закон Гука, можно сделать приблизительное соотношение валентных частот. Два атома и связь между ними рассматриваются как гармонический осциллятор, состоящий из двух масс, соединенных пружинкой. Уравнение (4) связывает частоту колебания с массами атомов и силовой постоянной связи:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5)$$

ν - частота колебаний (см^{-1}), c - скорость света (см/с), f - силовая постоянная связи (дин/см), μ - приведенная масса (г).

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (6)$$

M_1 и M_2 - массы атомов.

В наиболее высокочастотной области располагаются колебания групп X-H (C-H, O-H, N-H), поскольку приведенные массы этих групп малы. Например, частоты колебаний групп C-H находятся около 3000 см^{-1} . Увеличение приведенной массы приводит к появлению полос поглощения в более низкочастотной области. Колебания связи C-C находятся в области 1100-900 см^{-1} , а C-Br - около 600 см^{-1} . Увеличение кратности связи (при сохранении массы) вызывает повышение частот, так как силовые постоянные тройных связей больше силовых постоянных двойных и одинарных связей (~15, 10 и 5 10^5 дин/см соответственно). Частоты поглощения связей C≡C, C≡N находятся в области 2300-2000 см^{-1} , а связей C=C, C=O, C=N - в области 1900-1500 см^{-1} . Силовые постоянные деформационных колебаний существенно меньше силовых постоянных валентных колебаний, поэтому полосы деформационных колебаний располагаются в области меньших частот.

В область 1400-900 см^{-1} попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп C-C, C-N, C-O, а также многие деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос отдельным связям невозможно, однако весь набор полос поглощения является индивидуальной характеристикой соединения. Эта область получила название области «**отпечатков пальцев**», по ней можно идентифицировать даже изомерные углеводороды (рис. 2) и оптические изомеры (например, D,L-аминокислоты). Два вещества (например, природное соединение и его аналог) могут быть признаны идентичными, если их спектры в этой области полностью совпадают.

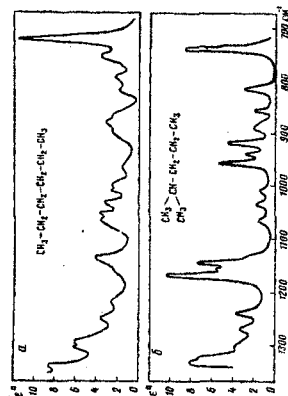


Рис. 2. ИК-спектры изомерных n-гексана (а) и 2-метилпентана (б)

ИК-спектр является индивидуальной характеристикой вещества. Количественные характеристики ИК-спектров основаны на использовании закона поглощения света Бугера-Ламберта-Бееера:

$$D = \lg(I_0/I) = \alpha c d \quad (7)$$

D – оптическая плотность, рассчитывается из экспериментально определяемых значений I , c и d при данном значении волнового числа; I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего через вещество света; c – концентрация вещества; α – коэффициент экстинкции, характеризующий поглощающую группу; d – толщина поглощающего слоя вещества.

3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ

В многоатомной молекуле взаимодействие связей в пределах функциональной группы характеризуется строгим постоянством и лишь в небольшой степени зависит от углеродного скелета. Если в такой группе силовые постоянные связей или массы атомов отличаются от параметров остальной части молекулы, то колебания наблюдаются в узком интервале частот и проявляются в спектрах всех соединений, содержащих эту функциональную группу. Такие колебания называются **характеристическими**. Характеристическими являются колебания групп, содержащих легкий атом водорода ($C-H$, $O-H$, $N-H$ и др.) и колебания групп с кратными связями ($C\equiv C$, $C=C$, $C\equiv N$, $C=O$, $C=N$ и др.). По характеристическим частотам накоплен большой экспериментальный материал, который широко используется при установлении структуры органических соединений.

3.1. Поглощение алканов

Большинство органических соединений содержит **метилные** и **метиленовые** группы, поэтому в их ИК спектрах есть полосы в области 2950-2850 cm^{-1} (ν_{CH}), 1460 cm^{-1} (δ_{CH_2}) и 1380 cm^{-1} (δ_{CH_3}) (рис.2). В области 790-720 cm^{-1} находятся маятниковые колебания метиленовых групп, их интенсивность невелика и возрастает линейно с увеличением числа метиленовых групп.

3.2. Поглощение алкенов и алкинов

Валентным колебаниям $C=C$ отвечает полоса в области 1680-1640 cm^{-1} , интенсивность которой зависит от симметрии молекулы. Частота валентных

колебаний $=C-H$ составляет 3095-3010 cm^{-1} . Кроме того, в области 1000-800 cm^{-1} располагаются интенсивные полосы деформационных колебаний $H-C\equiv C-H$. Полоса при 970-965 cm^{-1} характерна для транс-изомера.

Введение в молекулу углерода тройной связи вызывает появление характерного поглощения в области 2300-2100 cm^{-1} (пример 2).

3.3. Ароматические углеводороды

Присутствие бензольного кольца обнаруживается по полосам 3030 ($\nu=CH$) и 1600-1500 cm^{-1} . Характер замещения определяется по сильному поглощению ниже 900 cm^{-1} , относящимся к деформационным колебаниям бензольного кольца (примеры 2, 3).

3.4. Органические соединения, содержащие кислород

Введение **гидроксильной группы** приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей $O-H$ и $C-O$. Валентные колебания $O-H$ наблюдаются в широком интервале частот. Свободная гидроксильная группа спиртов и фенолов дает узкую полосу поглощения в области 3670-3580 cm^{-1} . При образовании водородных связей эта полоса смещается в сторону меньших частот, при этом увеличивается ее интенсивность. Полярная связь $C-O$ вызывает появление интенсивных полос поглощения в области 1200-1000 cm^{-1} .

Колебания **карбонильной группы** $C=O$ характеризуются интенсивным поглощением в области 1900-1580 cm^{-1} . В карбоновых кислотах проявляется интенсивное поглощение в области 1420-1200 cm^{-1} , вызванное деформационными колебаниями $O-H$ и валентными колебаниями $C-O$, а также интенсивное и широкое поглощение в области 3000-2500 cm^{-1} , вызванное валентными колебаниями связанной водородными связями группы $O-H$ (задача). В простых и сложных эфирах проявляется одна или несколько интенсивных полос в области 1300-1000 cm^{-1} , вызванных колебаниями $C-O-C$ связи (эфирная полоса).

Анионы карбоновых кислот характеризуются двумя интенсивными полосами при 1680-1610 cm^{-1} и 1400-1300 cm^{-1} , отвечающими антисимметричному и симметричному колебаниям группы COO^- (пример 1).

Сопряжение карбонильной группы с кратными связями снижает частоту колебаний $C=O$ на 20-30 cm^{-1} .

3.5. Органические соединения, содержащие азот

В спектрах **аминов** появляются специфичные полосы, связанные с колебаниями групп $N-H$ и $C-N$, в областях $3500-3300\text{ см}^{-1}$ ($\nu N-H$), отсутствует в спектрах третичных аминов), $1650-1500\text{ см}^{-1}$ ($\delta N-H$) и $1360-1000\text{ см}^{-1}$ ($\nu C-N$, для алифатических аминов $1230-1020\text{ см}^{-1}$, для ароматических - $1360-1250\text{ см}^{-1}$). В области $900-650\text{ см}^{-1}$ первичные амины дают широкую полосу деформационных колебаний группы NH_2 (пример 3).

Образование водородных связей понижает частоты валентных и повышает частоты деформационных колебаний группы $N-H$.

Валентные колебания группы NH_3^+ дают широкую интенсивную полосу в области 3000 см^{-1} (пример 1). Соли вторичных и третичных аминов имеют соответствующую полосу поглощения в интервале $2700-2250\text{ см}^{-1}$. Четвертичные аммониевые соли не имеют характерных полос поглощения.

В спектрах амидов (группы $-C(O)NH-$) имеется характерное поглощение около 3500 и 3400 см^{-1} ($\nu N-H$). В области карбонильного поглощения присутствуют две полосы: $1690-1630\text{ см}^{-1}$ («амид I») и $1620-1590\text{ см}^{-1}$ («амид II»).

Группа $C=N$ дает интенсивную полосу поглощения в области $1690-1625\text{ см}^{-1}$, а группа $C\equiv N$ - полосу от слабой до сильной интенсивности в области $2260-2215\text{ см}^{-1}$.

3.6. Органические соединения, содержащие фосфор

Группа $P-Ar$ характеризуется полосами поглощения в интервалах $1450-1435$ и $1005-995\text{ см}^{-1}$. Колебание, связанное с группой $P=O$, проявляется в области $1350-1175\text{ см}^{-1}$, образование водородных связей снижает частоту на $50-80\text{ см}^{-1}$. В фосфорных соединениях, содержащих группу $POOH$, появляется широкая полоса поглощения νOH в области $2700-2560\text{ см}^{-1}$. Группировка $P-O-Ar$ дает полосы поглощения в области $1240-1190\text{ см}^{-1}$ и около 1030 см^{-1} , $P-O-Alk$ - $1050-995\text{ см}^{-1}$.

3.7. Органические соединения, содержащие серу

Сульфоксиды имеют характерное поглощение высокой интенсивности валентных колебаний $S=O$ в области $1060-1040\text{ см}^{-1}$. В спектрах **сульфонов** присутствуют характерные интенсивные полосы поглощения антисимметричных ($1260-1150\text{ см}^{-1}$) и симметричных ($1080-1010\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний группы SO_2 (пример 3). В сульфохлоридах и сульфатах

происходит повышение этих частот до $1420-1350$ и $1230-1150\text{ см}^{-1}$ соответственно. Меркаптаны имеют характеристическую полосу невысокой интенсивности валентных колебаний $S-H$ в области $2600-2550\text{ см}^{-1}$.

4. РЕГИСТРАЦИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

Для получения ИК-спектров используются оптические приборы.

Инфракрасные спектры можно записать для газообразных, жидких и твердых соединений. Для газообразных соединений используются специальные газовые кюветы. Жидкие соединения наносят в виде пленки на пластинки из материала, прозрачного в данной области (KBr , $NaCl$, CaF_2 , KCl), или используют кюветы из этих материалов. Из твердых веществ готовят суспензию в вазелиновом масле или запрессовывают их в таблетки с KBr . Нужно иметь в виду, что само вазелиновое масло сильно поглощает при $3000-2800$, 1460 и 1380 см^{-1} (рис. 3). Инфракрасные спектры могут быть измерены и для растворов.

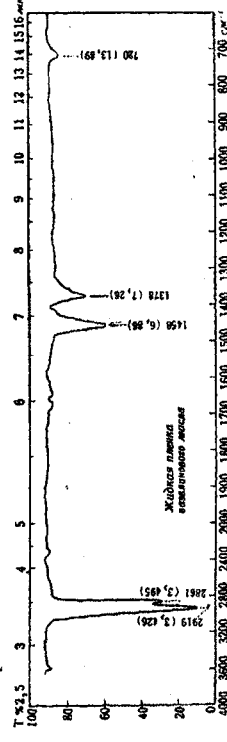
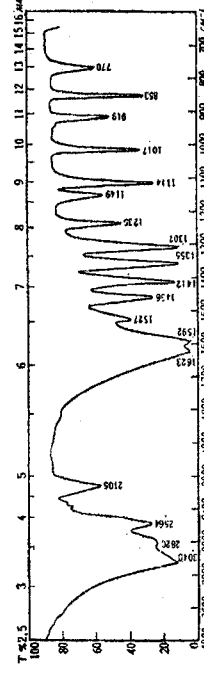


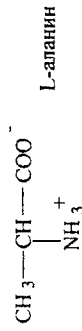
Рис. 3. ИК-спектр вазелинового масла

5. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Сделайте соотнесение полос поглощения в ИК-спектре со структурой L-аланина.

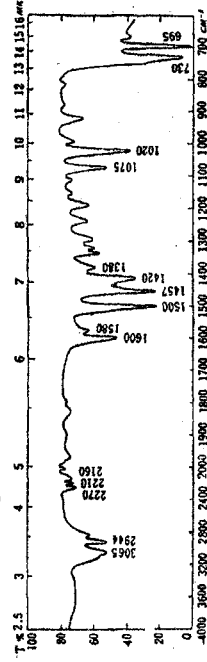


Свободные аминокислоты существуют в форме биполярных ионов:



- 3040-2820, 2564, 2105 cm^{-1} - νNH_3^+ ;
 1623 cm^{-1} - асимметричное δNH_3^+ ;
 1592 cm^{-1} - асимметричное νCOO^- ;
 1527 cm^{-1} - симметричное δNH_3^+ ;
 1456 cm^{-1} - асимметричное δCH_3 ;
 1412 cm^{-1} - симметричное νCOO^- ;
 1355 cm^{-1} - симметричное δCH_3 ;
 1307 cm^{-1} - δCH ;
 1235, 1114 cm^{-1} - маятниковое NH_3^+ ;
 1149 cm^{-1} - асимметричное νCCN ;
 1017 cm^{-1} - маятниковое CH_3 ;
 919 и 853 cm^{-1} - валентные $\text{C}-\text{CH}_3$ и CCN ;
 770 cm^{-1} - ножничное COO^- .

2. Определите структуру эфирного масла капиллена $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, получаемого из *Artemisia capillaris*, если по данным УФ спектра известно, что в данном соединении имеется сопряженная ациленовая связь $-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$.



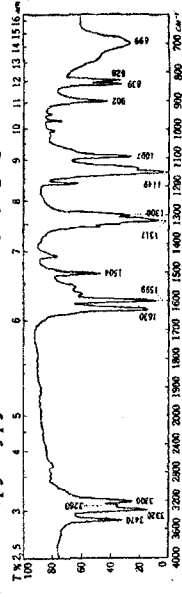
ИК-спектр позволяет предположить наличие бензольного кольца:

- 3065 cm^{-1} - νCH бензольного кольца;
 1600, 1580, 1500 cm^{-1} - бензольное кольцо;
 1075, 1020 cm^{-1} - плоское δCH бензольного кольца;
 730, 695 cm^{-1} - неплюское δCH монозамещенного бензольного кольца.
 Другие полосы: 2994 cm^{-1} - νCH метильной и метиленовой групп;
 2770, 2210, 2160 cm^{-1} - $\nu \text{C}\equiv\text{C}$;
 1457 cm^{-1} - δCH_2 ;
 1420 cm^{-1} - δCH группы CH_2 , сдвинуто в сторону низких частот от обычного значения 1470 cm^{-1} под влиянием ароматического кольца;
 1360 cm^{-1} - δCH_3 .

ИК спектр соответствует следующей структуре:



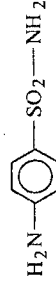
3. Определите структуру соединения $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$.



В соединении имеется первичная аминогруппа (сложное поглощение в области NH), бензольное кольцо (1599, 1504 cm^{-1}), группа SO_2 (1317 и 1149 cm^{-1}).

- 3470 и 3320 cm^{-1} - νNH аминогруппы;
 3200, 3260 cm^{-1} - νNH ассоциированной аминогруппы (водородные связи $\text{SO}\cdots\text{HN}$);
 1630 cm^{-1} - δNH_2 ;
 1599 и 1504 cm^{-1} - бензольное кольцо;
 1317 cm^{-1} - асимметричное νSO_2 ;
 1149 cm^{-1} - симметричное νSO_2 ;
 1097 cm^{-1} - плоское δCH бензольного кольца;
 902 cm^{-1} - $\nu \text{S}-\text{N}$;
 839 и 828 cm^{-1} - 1,4-дизамещенное бензольное кольцо (*para*-замещение).

Таким образом, для соединения $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ можно предположить следующую структуру:



Это сульфониламид.

6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

6.1. Лабораторная работа 1.

ИК-спектр вазелинового масла

Приготовление образца: с помощью стеклянной палочки нанесите каплю вазелина на пластинку из NaCl, накройте сверху второй пластинкой и поместите образец в кюветное отделение прибора.

6.2. Лабораторная работа 2.

ИК-спектр жидкого вещества

Задание: Даны два вещества - толуол и изопропиловый спирт. Запишите ИК-спектры этих соединений, определите по спектрам вещества и сделайте соотношение полос.

Приготовление образца: с помощью пипетки нанесите каплю жидкого вещества на пластинку из NaCl, накройте сверху второй пластинкой и поместите образец в кюветное отделение прибора.

6.3. Лабораторная работа 3.

ИК-спектр твердого вещества в вазелиновом масле

Задание: Запишите ИК-спектр фенола и определите его структуру.

Приготовление образца: тщательно разотрите небольшое количество твердого вещества в ступке, добавьте 1-2 капли вазелина и тщательно перемешайте. Поместите небольшое количество суспензии между пластинками из NaCl и поместите образец в кюветное отделение прибора.

6.4. Лабораторная работа 4.

Идентификация источника загрязнения водных объектов нефтью методом инфракрасной спектроскопии

Общая характеристика ИК-спектров нефтей

Нефть представляет собой сложную композицию из индивидуальных химических соединений, поэтому ИК-спектр любой нефти является результатом наложения спектров составляющих ее индивидуальных соединений. По ИК-спектрам таких многокомпонентных систем можно определить не индивидуальный состав, а наличие функциональных групп (CH_3 , CH_2 , C=O , C-O , $\text{C}\equiv\text{C}$, OH , N-H , S=O и др.). Качественные и количественные отличия компонентного состава нефтей позволяют получить

конкретные для каждой нефти ИК-спектры. Сопоставление ИК-спектров позволяет установить тождественность или различие исследуемых проб.

При сопоставлении ИК-спектров проб нефтей используют следующие полосы поглощения:

Полоса 1 – 1600 см^{-1} ($\pm 10 \text{ см}^{-1}$), характеризует присутствие в нефти ароматических структур (интенсивность этой полосы не меняется под действием окружающей среды в течение длительного времени).

Полоса 2 – 1375 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$) относится к деформационным колебаниям группы CH_3 . Эта полоса принята в качестве индикатора толщины поглощающего слоя кюветы и используется в качестве внутреннего стандарта. Интенсивность этой полосы должна быть в интервале 80-90 % поглощения.

Полоса 3 – 1310 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$) относится к валентным колебаниям связи C-C;

Полоса 4 – 1170 см^{-1} ($\pm 10 \text{ см}^{-1}$), совокупность полос, относящихся к колебаниям связей C-O-C в сложных и простых эфирах;

Полоса 5 – 1030 см^{-1} ($\pm 10 \text{ см}^{-1}$) относится предположительно к биятерным ароматическим структурам;

Полоса 6 – 970 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$) относится предположительно к циклическим углеводородам;

Полоса 7 – 870 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$);

Полоса 8 – 810 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$);

Полоса 9 – 770 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$);

Полоса 10 – 750 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$);

Полоса 11 – 720 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$) относится к маятниковым деформационным колебаниям групп CH_2 ;

Полоса 12 – 695 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$).

Полосы 7, 8, 9, 10, 12 относятся к деформационным колебаниям ароматических колец.

Подготовка проб к анализу

Для проведения анализа необходимо около 0.5 см^3 нефти.

Пробы нефтей, отобранные из емкостей источника загрязнения, не требуют специальной подготовки.

Пробы нефтей, содержащие воду, подвергают осушению, для чего добавляют к пробе прокаленный сульфат натрия (0.5 г) и оставляют на 2-3 ч для полного обезвоживания. *Присутствие воды в пробе не допускается, так*

как наличие воды может привести к порче гигроскопического материала кюветы!

Пробы тяжелых нефтей растворяют в хлороформе (5-7 мл), отфильтровывают и обезвреживают сульфатом натрия. Обезвреженный раствор отфильтровывают и удаляют хлороформ продуванием воздуха над пробой.

Условия измерений

Для спектрофотометра Spesord-IR-75:

толщина слоя 0.04-0.10 мм;

щелевая программа 3

усиление 1;

постоянная времени пера самописца 1;

замедление 0.3 авт;

автоматическое регулирование усиления.

Для выполнения измерений используют неразборную кювету, заполняя ее равномерно при помощи шприца. Кювету наклоняют так, чтобы наполняющие патрубki находились по вертикали один над другим. Винтовые зазоры снимают, в нижний патрубок вставляют конус шприца, и медленно наполняют кювету, чтобы жидкость начала выходить через верхний патрубок, затем плотно заворачивают верхний патрубок, вынимают шприц и заворачивают нижний патрубок. После заполнения кювету помещают в держатель кюветного отделения и производят запись спектра образца.

По окончании работы кювету опорожняют при помощи водоструйного насоса, прополаскивают хлороформом и сушат с помощью водоструйного насоса.

Проведение идентификации

1. Качественное сравнение ИК-спектров.

Качественное сравнение спектров исследуемых проб производят путем наложения друг на друга ИК-спектров пробы из разлива и из источника загрязнения. При сравнении спектров необходимо оценить общий вид спектров, число пиков, волновые числа пиков, интенсивности пиков. Если спектры явно отличаются по числу и интенсивности полос поглощения, то исследуемые пробы не идентичны. Если спектры совпадают, то можно сделать предварительный вывод об идентичности проб.

2. Количественное сравнение Ик-спектров.

При количественном сравнении ИК-спектров измеряются волновые числа и рассчитываются оптические плотности в максимумах полос поглощения.

Расчет оптических плотностей для каждого спектра проводится в следующей последовательности:

- 1) на спектре проводят базисную линию как касательную к основанию двух крайних пиков (рис. 4);
- 2) линейкой измеряют величины отрезков I_x и I_ϕ для полос поглощения 1-12;
- 3) рассчитывают для всех полос величины по уравнениям (8) и (9):

$$D_i = \lg (I_\phi / I_x) \quad (8),$$

$$K_i = D_i / D_0 \quad (9)$$

D_i — значения оптических плотностей i-й полосы;

I_ϕ — величина отрезка от базисной линии до оси абсцисс, мм;

I_x — величина отрезка от максимума поглощения до оси абсцисс, мм;

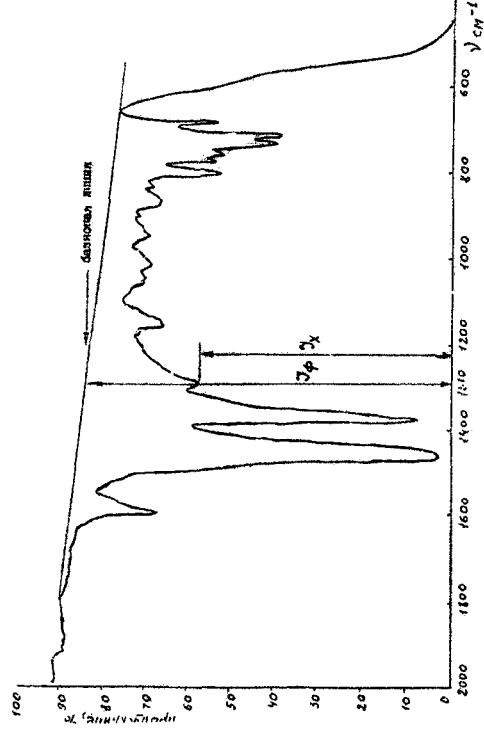


Рис. 4. ИК-спектр нефти

K_i — спектральный коэффициент i-й полосы поглощения;

D_0 — оптическая плотность полосы 2.

I_ϕ и I_x заносят в таблицу 2:

Таблица 2. Результаты обработки ИК-спектров

Номер полосы	Базисная проба			Сравниваемая проба				A_i	Результат сравнения
	I_ϕ , мм	I_{x1} , мм	D_1	K_1	I_ϕ , мм	I_{x1} , мм	D_1	K_1	
1									
2									
3									
...									
12									

Величина A_i рассчитывается по формуле (10):

$$A_i = 2 \cdot (K_{i,p} - K_{i,u}) \cdot 100 / (K_{i,p} + K_{i,u}) \quad (10)$$

$K_{i,p}$ и $K_{i,u}$ – спектральные коэффициенты для пробы из разлива и из источника загрязнения соответственно.

Если для всех полос ИК-спектра величины A_i удовлетворяют условию идентичности $A_i < 10\%$, то пробы нефти из разлива и из предполагаемого источника загрязнения идентичны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б., Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.
2. Гордон А., Форд Р., Спутник химика. М.: Мир, 1976.
3. Накниси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М.: Мир, 1965.
4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р., Инфракрасная спектроскопия полимеров, М.: Химия, 1976.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т., Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.

Форм. 60 x 84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Печать ризографическая.
Подписано в печать 26.04.2007.
Печ.л.1,25. Тираж 100. Заказ 148.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в лаборатории оперативной полиграфии УМУ КГУ
420045, Казань, Кр.Позиция, 2а
Тел. 231-52-12