
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

УДК 541.1 (075.8); 541+535.3; [678.012:543.422.4] (084.4)

М.І. Цьомко, Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа

Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У навчальному посібнику викладено курс лекцій з питань фізичних методів дослідження речовин, зокрема ІЧ-спектроскопії. Розглянуто: теоретичні основи методу, будову сучасного ІЧ-спектрометра, методи підготовки зразків для роботи, а саме розчини, плівки, суспензії, таблетки з КВг. Подана характеристика спеціальних методик підготовки зразків.

Ключові слова: фізичні методи, ІЧ-спектроскопія, спектр, спектрометр, випромінювання, поглинання, пропускання, інтенсивність поглинання.

М.І. Ts'omko, H.O. Sirenko, I.V. Mazepa

Physical Methods of Investigation of Substances: The Technique of Infrared-Spectroscopy (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

In the handbook the discourse of the aspects of physical methods of investigation of substances (infrared-spectroscopy) has been presented. The theoretical bases of the infrared-spectroscopy, the construction of the modern infrared-spectrometer, the methods of samples preparing (solutions, films, suspension, KBr tablets) have been reviewed. The special methods of samples preparing have been considered.

Key words: physical methods, infrared-spectroscopy, spectrum, spectrometer, emission, absorption, transmission, intensity of emission.

Стаття постуила до редакції 27.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

1. Одним із завдань спектрофотометричних методів дослідження речовин є кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль. Ці величини можуть бути використані як для кількісної характеристики певної речовини, так і для кількісного визначення її у розчині або у суміші з іншими речовинами. У зв'язку з поділом електромагнітного спектра за довжинами або

частотами хвиль на певні ділянки, можна говорити про спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій ділянках спектру. В ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру проявляються електронні властивості молекул, в інфрачервоній – коливальні.

2. Спектр інфрачервоний (англ. *infrared spectrum*) відноситься до ділянки довжин хвиль, що відповідають переходам, пов'язаним зі зміною енергії коливань молекул у межах одного електронного стану, спектр ускладнюється наявністю обертальних переходів [29].

3. У сучасних фізико-хімічних дослідженнях широко застосовують спектральні методи. Ці методи все більше застосовують у хімічній технології, у технічній аналізі хіміко-фармацевтичних препаратів, в аптечній практиці тощо. Інфрачервоні (ІЧ) спектри дають достатньо повну характеристику речовин. Наявність в ІЧ-спектрах тих чи інших смуг поглинання дозволяє розшифровувати структуру речовини.

4. На сьогодні інфрачервона спектроскопія використовується у різних галузях науки та техніки, і в кожній з них цьому терміну надається різний смисл. Для хіміка-аналітика ІЧ-спектроскопія є зручним методом визначення якості речовин, наприклад, смоли, продуктів органічної синтези, парафіну, емульгатора в емульсії для полірування тощо. Для фізика ІЧ-спектроскопія є методом дослідження енергетичних рівнів у напівпровідниках чи визначення міжатомних відстаней у молекулах. ІЧ-спектроскопія може бути корисною також під час вимірювання температури топлення ракетного палива. Для хіміка-органіка ІЧ-спектроскопія є методом ідентифікації органічних сполук. Для біолога ІЧ-спектроскопія є методом вивчення транспортування біологічно-активних речовин до жирової клітини. Фізико-хіміку метод дозволяє наблизитися до розуміння механізму гетерогенного каталізу і кінетики складних хімічних реакцій. Цей метод є додатковою інформацією під час розшифрування структури кристалів. У цих та інших галузях науки ІЧ-спектроскопія служить для дослідників засобом вивчення складу та властивостей речовин [29].

З різних видів оптичної спектроскопії ІЧ-спектроскопія використовується, наразі хіміками-органіками, найчастіше завдяки її універсальності, можливості прямого та незалежного визначення низки важливих функціональних груп і структурних фрагментів у невеликих кількостях досліджуваної речовини, у будь-якому її агрегатному стані та без будь-яких суттєвих обмежень фізико-хімічних властивостей [29, 39].

5. Найбільш розповсюджені такі випадки застосування ІЧ-спектроскопії у структурній аналізі [29, 39]:

- ІЧ-спектр, отриманий для сполуки відомого складу (зі встановленою брутто-формулою);
- крім ІЧ-спектру відома молекулярна маса досліджуваної сполуки;
- відома додаткова інформація якісного характеру: якісні реакції, наявність і відсутність деяких первнів, інформація про походження речовини;
- ІЧ-спектр використовується як джерело первинної інформації про сполуку невідомої природи, при цьому виявляються лише окремі особливості структури, які дозволяють визначити раціональний план подальшого дослідження;

- використання методів інфрачервоної спектроскопії для встановлення способу координації лігандів;

- застосування методів інфрачервоної спектроскопії разом з електронною та радіоспектроскопією для встановлення природи зв'язку в координаційній сфері комплексу.

Крім перерахованих вище випадків, часто зустрічається ототожнювання речовин за ІЧ-спектром, що завершується доведенням структури шляхом зустрічного синтезу або підтвердженням ідентичності отриманого препарату з раніше відомим. Однак, при вирішенні цього, порівняно простого завдання, ІЧ-спектр використовується лише як «відбиток пальців», без розшифровки вміщеної в ньому інформації про структуру, і тому приклади такого роду поставлених завдань зустрічаються рідко [29, 39].

6. Інфрачервоні (коливальні) спектри використовуються для ідентифікації лікарських препаратів. ІЧ-спектри більшості органічних сполук, на відміну від УФ-спектрів, характеризуються наявністю великої кількості піків поглинання. Метод ІЧ-спектроскопії дає можливість одержати найбільш повну інформацію про будову і склад речовини, яка дозволяє ідентифікувати близькі за структурою сполуки. Метод інфрачервоної спектроскопії прийнятий для ідентифікації органічних лікарських речовин з поліфункціональними групами шляхом порівняння із спектрами стандартних зразків, які зняті в однакових умовах [1].

У зв'язку з підвищеними вимогами до якості лікарських речовин, ІЧ-спектроскопія, як один із найбільш надійних методів ідентифікації речовин, набуває все більшого значення [46]. Спектрофотометричне визначення проводять спектрофотометром як забарвлених, так і безбарвних сполук за вибірковою поглинанням світла у видимій, ультрафіолетовій чи інфрачервоній ділянках спектру [46].

7. Сучасні автоматичні інфрачервоні спектрофотометри дозволяють швидко (від декількох хвилин до півгодини) отримувати готовий для використання в структурній аналізі спектр поглинання, причому від оператора вимагається мінімум спеціальних знань і навичок. В останні роки такі прилади використовуються в хімічних лабораторіях. Вони є простими в експлуатації та обслуговуванні [46].

I. Теоретичні основи інфрачервоної спектроскопії

1.1. Загальна характеристика ІЧ-спектроскопії.

Інфрачервоним випромінюванням називається випромінювання з довжиною хвиль від 0,5 до 1000 мкм (з частотою від $2 \cdot 10^4$ до 10 см^{-1}). В ІЧ-діапазоні проявляються переходи між коли-

вальними та обертальними рівнями енергії молекул. Коливальні рухи та хемічні зв'язки в молекулах взаємопов'язані. Коливальна енергія молекул має квантову природу, тому поглинаюча енергія змінюється не непереривно, а стрибком. У результаті коливальний (інфрачервоний) спектр молекули представляє собою низку піків (смуг поглинання), які відповідають різним коливальним енергетичним переходам [30, 46].

Інфрачервоні спектри для структурної аналізи переважно знімають в інтервалі частот між $\nu=4000-667 \text{ см}^{-1}$ (діапазоні довжин хвиль $\lambda=2,5-15 \text{ мкм}$), але довгохвильовий кінець спектру, у випадку необхідності, може бути продовжений до $\nu=400 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=25 \text{ мкм}$) на приладах, укомплектованих призмиами із калій броміду, і, навіть, до $\nu=200 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=50 \text{ мкм}$) на спектрофотометрах, які укомплектовані призмиами із цезій броміду або дифракційними ґратками [12, 31].

2. Теорія коливальних молекул дозволяє, виходячи із заданої структури і силових сталих, розраховувати ІЧ-спектри, але зворотне завдання – розрахунок структури за даним коливальним спектром – у загальному вигляді не можливо вирішити [1, 30].

3. Щодо висновків про склад і будову речовини за її ІЧ-спектром, то доводиться використовувати емпіричні та напівемпіричні закономірності і, в першу чергу, характеристичність нормальних коливань. У низки сполук з подібними елементами та первнями структури (визначальними типами зв'язків, функціональними групами, фрагментами скелету тощо) частоти певних нормальних коливань близькі. Відповідні таким нормальним коливанням смуги поглинання в спектрах називаються *характеристичними смугами*, а частоти їх максимумів поглинання – *характеристичними частотами*. Присутність характеристичних смуг в ІЧ-спектрі спричинено певними особливостями структури молекул світлопоглинаючої речовини [28]. Структурна аналіза за ІЧ-спектром зводиться до пошуку характеристичних смуг поглинання та їх віднесенню до відповідних структурних елементів з врахуванням численних значень частот максимумів поглинання, контуру (форми) та інтенсивності смуг [30, 31].

4. Поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоній ділянці спектру ($\nu=4000-400 \text{ см}^{-1}$) пов'язане із збудженням коливальних станів атомів. Подібно до електронів у молекулах, що характеризуються певними енергетичними рівнями, атомні коливання хемічного зв'язку також характеризуються відповідними коливальними (енергетичними) рівнями і здатні під час опромінювання переходити на вищі рівні. Отже, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється у кінетичну енергію молекули [29].

До основних типів коливань відносяться валентні (ν) і деформаційні (δ) коливання. Валентні коливання – коливання атомів уздовж зв'язку. Деформаційні коливання – коливання, пов'язані зі зміною валентних кутів.

Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для валентних, тому вони мають меншу частоту. У свою чергу, частота ν визначається масою атомів та енергією зв'язку. Збільшення маси зменшує частоту. Збільшення енергії зв'язку підвищує частоту. Валентні коливання, які відбуваються уздовж між'ядерного зв'язку, бувають двох типів: синфазні (ν^s) і антифазні (ν^{as}), для яких ще застосовують відповідні терміни «симетричні» й «антисиметричні» відповідно. Їх можна уявити як коливання двох кульок (сфер), з'єднаних жорсткою пружиною (рис. 1) [29].

Синфазні (ν^s) коливання – коливання, коли всі зв'язки скорочуються і розтягуються одночасно.

Антифазні (ν^{as}) коливання – коливання, коли всі зв'язки скорочуються і розтягуються по черзі.

Колівання атомів А і В уздовж зв'язку А–В відбуваються шляхом їх стискання або розтягування (рис. 1) [29].

Деформаційні коливання, які відбуваються поза лінією між'ядерного зв'язку, бувають ножичні, маятникові, крутильні та віялові (рис. 2) [30].

Інтенсивність поглинання визначається молярним коефіцієнтом поглинання.

5. Інтенсивність смуги зображають, як поглинання (J) або пропускання (R) світла у відсотках (%). Смуги порівнюють між собою і поділяють на сильні, середні та слабкі [29].

6. У спектрах існують смуги двох типів: характеристичні і нехарактеристичні. Характеристичні – смуги, які відповідають валентним коливанням певних груп атомів, зв'язків і майже не залежать від виліву всієї молекули, тобто кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних відносять смуги коливань таких груп атомів, як С–Н, О–Н, =N–H, C=O, C=C, –C≡N- тощо [29, 30].

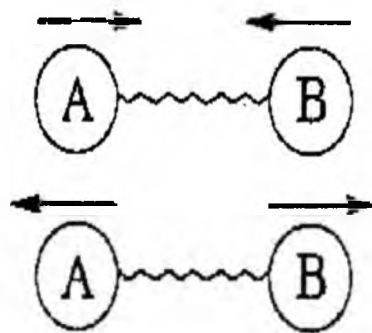


Рис. 1. Механічні моделі двоатомної молекули [29].

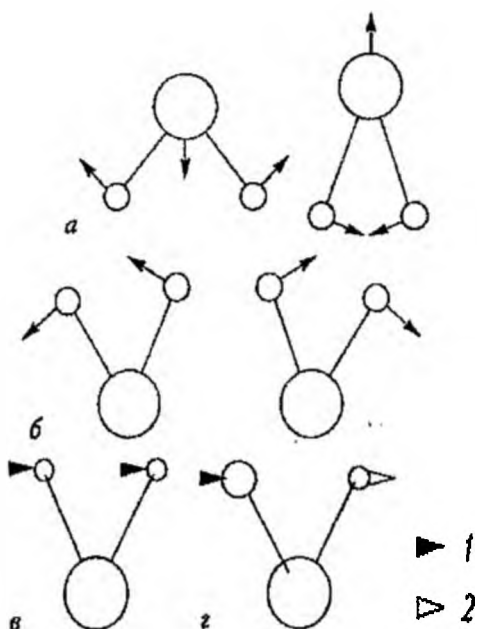


Рис. 2. Геометричні моделі деформаційних коливань: а – ножичні; б – маятникові; в – крутильні; г – віялові; 1 – до спостерігача, прямовисно до цієї площини; 2 – від спостерігача, прямовисно до цієї площини [30].

Нехарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків. До них належать смуги коливання зв'язків С–С, С–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю ділянку спектра ще називають ділянкою «відбитків пальців» [29, 30].

У реальній молекулі коливання атомів пов'язані між собою взаємним впливом і спектри сполук становлять складні набори різних коливань, кожний з яких проявляє себе в певному інтервалі частот [29, 30].

7. ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації органічних сполук, але, як і більшість спектроскопічних методів аналізу,

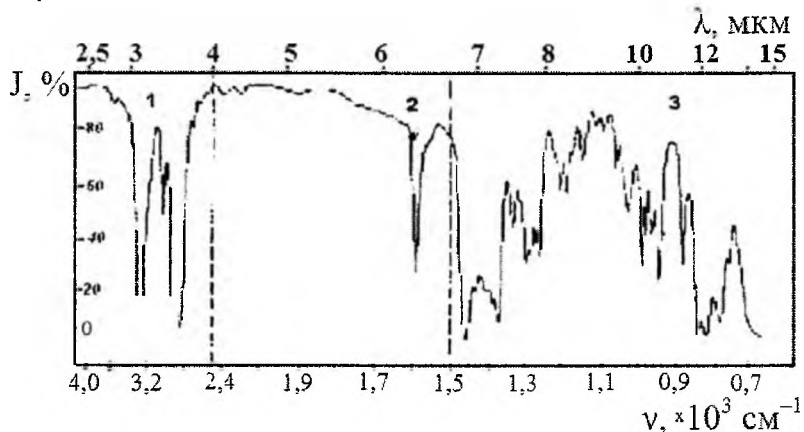


Рис. 3. Інфрачервоний спектр органічної речовини, записаний на сучасному двопроменевому спектрофотометрі, у ділянках: 1 – валентних коливань Х–Н; 2 – валентних коливань Х=У та Х≡У; 3 – «відбитків пальців» [29].

вимагає застосування у комплексі з іншими методами. Тому, аналізуючи ІЧ-спектри, слід бути обережними при віднесенні тих чи інших смуг до конкретної функціональної групи [29].

Найбільш важливі та надійно інтерпретовані характеристичні смуги поглинання розташовуються в короткохвильовій (високочастотній) ділянці спектру частот і довжин хвиль основних коливань молекул ν від 4000 до 1430 cm^{-1} (частот) та від 2,5 до 7 μm (довжин хвиль) (рис. 3) [1, 29, 30].

Ця ділянка спектру має першочергове значення під час структурної аналізу. Довгохвильова частина ІЧ-спектру з $\lambda > 7 \mu\text{m}$ ($\nu < 1430 \text{cm}^{-1}$) зазвичай набагато складніша і містить, разом з характеристичними смугами, значне число інтенсивних смуг поглинання, положення і контур яких виключно індивідуальні для кожної складної молекули. Тому, довгохвильова частина ІЧ-спектру виключно важлива для ідентифікації органічних речовин, а частина спектру з $\lambda > 7 \mu\text{m}$ отримала, у зв'язку з цим, назву «ділянки відбитків пальців» (контур спектру в цій частині настільки індивідуальний для кожної речовини, наскільки індивідуальний візерунок на кінчиках пальців кожної людини) [17, 27, 31].

«Ділянку відбитків пальців» в ІЧ-спектрах використовують у структурній аналізі для підтвердження віднесення характеристичних високочастотних смуг та для визначення певних груп із важких атомів або великої кількості легких атомів. Проте, віднесення частот у даній ділянці спектру ускладнене можливістю накладання нехарактеристичних смуг, тому воно менш надійне і вимагає обов'язкового залучення додаткової інформації про природу досліджуваної речовини [17].

8. Для успішної структурної аналізу за ІЧ-спектрами необхідно отримати високоякісні спектрограми, які точно передають положення і контур смуг поглинання та є вільними від викривлень, спричинених неправильним вибором умов знімання спектру та ненадійним станом апаратури [15, 21].

1.2. Історична довідка.

1. На існування ІЧ-випромінювання вперше в науковій літературі було вказано у 1880 році Уільямом Гершелем, який для вимірювання теплового ефекту сонячного світла всередині і за межами видимого спектру використовував скляну призму і затемнений термометр в якості детектора. Хоча У. Гершель першим прийшов до висновку, що ІЧ-випромінювання має таку ж природу, що й видиме світло, але пізніше він відмовився від цього висновку, так як отримав дві різні криві для яскравості і теплового ефекту [3, 4].

2. Впродовж 80 років поспіль вчені не виявили зацікавлення до цього явища, але в період з 1882 до 1900 р. дослідники здійснили швидке вторгнення в ділянку ІЧ-спектру. Абні і Фестінг отримали світліни ІЧ-спектрів поглинання 52 сполук у ділянці до 1,2 мкм і знайшли зв'язок смуг поглинання з присутністю в органічній молекулі певних груп. Джуліус, використовуючи призму із кам'яної солі і болометр в якості приймача випромінювання, дослідив спектри 20 органічних сполук. Він установив, що сполуки, які містять метильну групу, поглинають за 3,45 мкм, але в більш довгохвильовій ділянці його вимірювання були помилковими [46, 50].

3. До того часу, поки не була розвинута теорія ІЧ-поглинання, не існувало способів визначення, чи воно обумовлено наявністю окремих атомів у молекулі, міжмолекулярними ефектами або внутрішньомолекулярним рухом. Робота Джуліуса підтвердила справедливості останнього, що саме групи атомів у хемічних сполуках визначають картину поглинання [46].

4. Перші дослідники відчували великі експериментальні затруднення: їм доводилося не тільки проектувати і збирати свої власні прилади, але й робити все інше, в тому числі і шліфувати та полірувати призму, сріблити дзеркала, виготовляти радіометер; прилади градуювали за величинами показників заломлення кам'яної солі, вимірюваними або ними самими або іншими дослідниками; спектрометри встановлювали на фундаменті, а вимірювання проводилися вночі, щоб зменшити вплив вібрацій на чутливість радіометера або мікрометера [39]. Так як кожна точка в спектрі повинна була вимірюватися окремо, а на один мікрометер доводилось принаймні 10 точок, то вимірювання спектра представляло собою виснажливу працю, яка займала не менше 3-4 год. [39].

5. У ранніх роботах було встановлено, що кожна сполука має свою індивідуальну, неповторну картину ІЧ-поглинання, а деякі групи навіть у різних молекулах дають смуги поглинання з приблизно однаковою довжиною хвиль. Однак, із-за довготривалості вимірювання для одержання ІЧ-спектрів фізики та хеміки фактично не використовували цей метод до 1940 р. [46].

6. Друга світова війна привела не тільки до підвищеного попиту на аналітичну апаратуру, але й до швидкого розвитку електроніки: з'явилась можливість електронного підсилення дуже слабких сигналів, отриманих від мініатюрного термоелементу ІЧ-спектрометра, і реєстрації їх на папері самописця. Із-за високої інерційності термоелемента і використуванні сигналу постійного струму серйозною проблемою був дрейф вимірюваних величин. Тим не менше, при обережній роботі з приладами можна було за 1-2 год. отримати спектри досить високої якості [46].

7. Наступним значним кроком в ІЧ-спектроскопії було удосконалення техніки виготовлення термоелектричних приймачів (детекторів) з достатньо малим часом відгуку, щоб моделювати випромінювання з частотою від 5 до 10 Гц. Це дозволило подавити дрейф вимірювальних величин у системі реєстрації спектра, що дозволило відкрити шлях до створення двопроменевих приладів, шкалу яких стало можливим калібрувати у відсотках пропускання ІЧ-випромінювання в залежності від лінійної шкали довжини хвилі або хвильових чисел – частот [12, 25]. Це удосконалення вивело ІЧ-спектроскопію до найпопулярнішого методу фізичних досліджень речовин [46].

1.3. Можливості ІЧ-спектроскопії.

1. ІЧ-спектри поглинання ϵ , можливо, унікальною в своєму роді фізичного відбитку, формою відображення структури та властивостей досліджуваної речовини, бо не існує двох сполук, за виключенням оптичних ізомерів, які б відрізнялися структурами, але мали однакові ІЧ-спектри. [11, 16]. У деяких випадках, таких як полімери з близькою молекулярною масою, різниця може бути практично мало помітна, але вона завжди існує. У переважаючій більшості випадків ІЧ-спектр є «відбитками пальців» молекули, який легко відрізнити від спектрів інших молекул [11, 16].

Крім того, що поглинання характерне для окремих груп атомів, його інтенсивність прямо пропорційна їх концентрації [11]. Таким чином, вимірювання інтенсивності поглинання дозволяє, після простих розрахунків, визначити кількість даного компонента в зразку [11].

2. За своїми можливостями метод майже універсальний. Зразки можуть бути у газовому, рідкому, твердому агрегатному стані (одно-, дво- або трифазовому стані). Вони можуть бути органічними або неорганічними, хоча неорганічні речовини інколи не дають добре виражених спектрів [16]. У звичайних умовах для ІЧ-випромінювання прозорі тільки одноатомні гази і неполярні молекули (He, O₂, N₂, Ne) [16].

3. Інше обмеження полягає в тому, що такий поширений розчинник, як вода, має в ІЧ-ділянці спектру дуже сильне поглинання і, крім того, розчиняє вікна кювет, в якості яких використовують пластинки із кристалів солей [51]. Метод

ІЧ-спектроскопії часто мало чутливий до домішок, якщо їх вміст не перевищує 1% (це може бути як позитивним, так і негативним явищем – все залежить від точки зору експериментатора та від об'єкта, предмета та мети дослідження, від вирішення завдань та розв'язання проблем наукового дослідження) [51].

4. Із-за відносно низької енергії ІЧ-випромінювання сигнал приймача не набагато вище рівня «білого шуму», який виникає у результаті хаотичного теплового руху електронів за контуром приймача [11, 12]. Більше того, оскільки всі частини спектрометра теплі (у порівнянні з абсолютним нулем), вони випромінюють енергію в ІЧ-ділянці і на детектор попадає значна кількість «паразитарної» енергії, яка повинна бути виокремлена від корисного сигналу [11, 12].

II. Прилади

2.1. Будова сучасного двопробного спектрофотометра.

1. Сучасний двопробний ІЧ-спектрофотометр складається із п'яти основних елементів: джерела випромінювання, кюветного відділення, фотометра, монохроматора і приймача [45]. Оптична схема двопробного ІЧ-спектрофотометра приведена на рис. 4 [45].

2. Джерело випромінювання. Джерелом інфрачервоної радіації слугує найчастіше штифт Нернста або Глобана, який нагрівають електричним струмом до 1273-1073 К [45]. Штифт Нернста виготовляють із цирконій, торій і церій оксидів та зв'язуючої неорганічної речовини, він має

максимум енергії випромінювання у ділянці частот приблизно 600 см^{-1} , який падає приблизно в 1000 разів при переході до низьких частот [45].

Випромінювання від джерела розділяється на два пучки (канали) дзеркалами M_1 і M_2 (рис. 4). Два пучки випромінювання – пучок порівняння і пучок зразка – фокусуються у кюветі дзеркалами M_3 і M_4 (рис. 4) [10].

3. Кювета. Пучки порівняння і зразка входять у кювету і проходять через кювету порівняння і кювету зі зразком; непрозорі заслонки змонтовані в кожусі освітлювача; кювета дозволяє розмішувати в ній широкий набір різних пристосувань, починаючи з газових кювет з ефективною довжиною поглинаючого шару до 40 м, і закінчуючи мікрокюветами [45].

4. Фотометр. Пучок порівняння проходить через фотометричний клин – ослаблювач світла і, відбиваючись дзеркалами M_6 і M_8 , направляється на обертаюче секторне дзеркало M_7 (модулятор), яке поперемінно або відбиває пучок порівняння, виводячи його із оптичної системи, або пропускає у бік фокусуючого дзеркала M_9 ; пучок порівняння перебивається з частотою від 8 до 13 Гц у залежності від моделі приладу; він направляється дзеркалом M_{10} на вхідну щілину S_1 монохроматора; пучок зразка проходить через компенсаційний клин і відбивається дзеркалом M_5 на обертаюче секторне дзеркало M_7 , яке поперемінно або пропускає пучок випромінювання, виводячи його із оптичної системи, або відбиває у напрямку дзеркала M_9 ; звідси він попадає на дзеркало M_{10} і вхідну щілину S_1 (рис. 4) [3, 45].

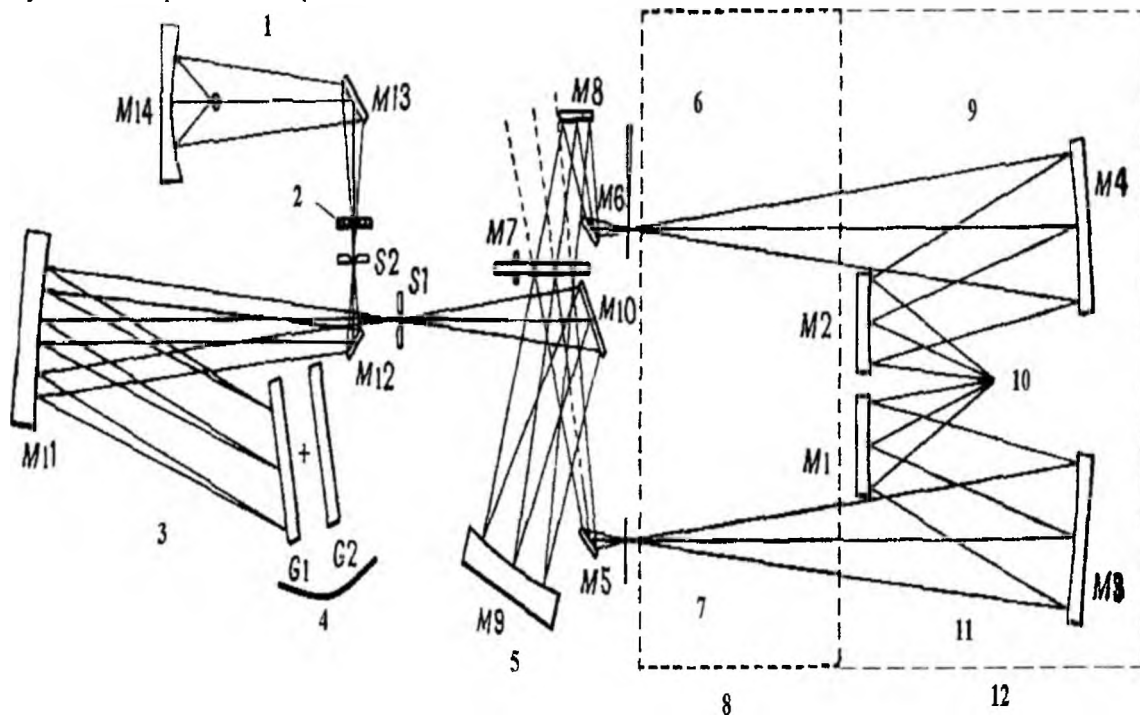


Рис. 4. Оптична схема двопробного ІЧ-спектрофотометра: 1 – термопара; 2 – фільтри; 3 – монохроматор; 4 – решітки; 5 – фотометр; 6 – ослаблювач; 7 – компенсаційний клин; 8 – кювета; 9 – пучок порівняння; 10 – джерело випромінювання; 11 – пучок випромінювання зразка; 12 – освітлювач [45].

На щілину S_1 монохроматора постійно спрямовується або пучок порівняння, який проходить через вирізи обертаючого секторного дзеркала M_7 , або пучок зразка, який відбивається дзеркалом M_7 , іншими словами, пучок порівняння і пучок зразка змішуються сектором, який обертається в один пучок, що викликає чергування сигналів на приймачі з частотою, яка дорівнює швидкості обертання дзеркала M_7 (рис. 4) [45].

Коли пучки мають однакову інтенсивність, прилад показує «оптичний нуль», якщо інтенсивність не однакова, виникає компенсаційний фотометричний клин у пучку зразка, який спрямований для вирівнювання пучків, а під час відсутності зразка перо записуючого пристрою показує 100% пропускання, це носить назву «оптичний нуль» (рис. 4) [45].

У залежності від сигналу приймача, який

визначається поглинанням у пучку зразка, в пучок порівняння вводиться або виводиться із нього фотометричний клин, таким чином, коли пучок зразка поглинається пробою, фотометричний клин вводиться в пучок порівняння до того часу, поки його інтенсивність не досягне інтенсивності пучка зразка [45].

5. Монохроматор. Головною частиною скануючих спектрометрів є монохроматор, у якому диспергуючий пристрій (призма) виготовляють з прозорих для ІЧ-ділянки матеріалів (табл. 1) з дисперсією або дифракційні ґратки [39]. Так як дисперсія матеріалів (табл. 1) є максимальною для довгохвильової межі їх прозорості і швидко падає із зменшенням довжини хвилі, то в середній ІЧ-ділянці використовують звичайні змінні призми на основі монокристалів LiF, NaCl, KBr (табл. 1), а для ІЧ-ділянки $\lambda=25-50$ мкм – з CsI [39].

Таблиця 1

Оптичні властивості матеріалів, які можливо застосовувати в техніці ІЧ-спектроскопічних досліджень [39]

№ п/п	Матеріал призми	Ділянка пропускання за довжиною хвилі, мкм	Показник заломлення	Додаткові властивості
1	Скло	0,35-2,0	1,5-1,9	-
2	SiO ₂ (кварц)	0,2-4,0+ ≥ 59	1,43	-
3	LiF	0,2-7,0+ ≥ 200	1,39	-
4	Al ₂ O ₃ (сапфір)	0,2-6,0	1,77	твердий, некрихкий
5	MgF ₂ (іртран-1)	2,0-8,0	1,30	полікристалічний
6	Zn ₂ S (іртран-2)	1-14	2,24	нерозчинний у більшості розчинників
7	CaF ₂ (іртран-3)	0,2-11	1,34	полікристалічний, некрихкий
8	Zn ₂ Se (іртран-4)	1-21	2,5	-
9	CaF ₂ (флюорит)	0,2-10	1,40	-
10	NaCl (кам'яна сіль)	0,2-16	1,52	гігроскопічний
11	AgCl	0,4-20	2,00	занадко м'який
12	KCl (сильвін)	0,3-21	1,49	гігроскопічний
13	KBr	0,2-27	1,53	гігроскопічний
14	CsBr	0,3-40	1,66	гігроскопічний, м'який
15	CsI	0,3-50	1,74	гігроскопічний, м'який
16	TlBr+TlI=42:58 (KRS-5)	1-40	2,38	токсичний, м'який
17	TlBr+TlCl= 40:60 (KRS-6)	0,4-25	2,2	-
18	Ge (германій)	2-20	4,0	-
19	Si (силіцій)	2-6+40-300	3,5	довгохвильова межа визначається ступенем чистоти матеріалу
20	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n поліетилен	20-200	1,52	дуже м'який; смуга поглинання 720 см ⁻¹
21	C (алмаз; тип II)	0,7-1000		надміцний; існують смуги поглинання

Змішаний пучок, проходячи через вхідну щілину монохроматора S_1 , попадає на дзеркало M_{11} , яке посиляє його на відбиваючу дифракційну решітку G_1 ; цей пучок диспергується у спектр за частотами і попадає знову на дзеркало M_{11} , а потім на M_{12} і вхідну щілину (рис. 4) [45, 46]. Діапазон частот, що попадають на щілину S_2 , визначається шириною вхідної щілини S_1 і диспергуючою здатністю (дисперсією) ґратки; ділянка спектру диспергуючого пучка, сфокусована дзеркалом M_{11} на щілину S_2 , визначається кутом повороту дифракційної ґратки G_1 ; обертання дифракційної ґратки G_1 приводить до розгортки (сканування) спектру перед вихідною щілиною S_2 , що знаходиться перед приймачем (рис. 4) [45, 46]. У процесі сканування спектру в пучок випромінювання, що знаходиться перед вихідною щілиною S_2 , автоматично вводяться фільтри, щоби виключити небажане випромінювання, яке обумовлене іншими порядками спектра від дифракційної ґратки, що кратні вимірній довжині хвилі (рис. 4) [45, 46].

Максимальний результат отримується тільки в обмеженій ділянці спектру, яка зв'язана з найбільшою концентрацією випромінювання дифракційної ґратки; через це сучасні спектральні прилади високого розв'язання мають змінні ґратки – дві або більше, наприклад G_1 і G_2 (рис. 4) [46].

Чим вужча щілина, тим вищий результат. Тут знову необхідний деякий компроміс, так як з пониженням частоти енергія джерела випромінювання падає. Більшість сучасних приладів мають програмну установку, яка регулює ширину щілин, щоби енергія пучка порівняння, що виходить із монохроматора, залишились приблизно сталою під час вимірювання довжини хвиль [45].

6. Приймач. Після вихідної щілини монохроматора пучок випромінювання відбивається плоским дзеркалом M_{13} і попадає на еліптичне дзеркало M_{14} ; в одному його фокусі знаходиться вихідна щілина, а в другому – приймач (рис. 4) [45, 46].

Приймач (детектор) – установка, яка вимірює енергію випромінювання за його тепловим ефектом. Існує два найбільш поширених типи приймачів – термоелемент і болометр [45]. У термоелементі енергія радіації нагріває один із двох біметалічних спаїв і електрорушійна сила, яка виникає між двома спаями, пропорційна ступеню нагріву; болометр під час нагріву змінює свій опір, він вмикається в одне із плечей моста так, що вимірювання температури викликає розбаланс сигналу в контурі, а сигнал розбалансу посилюється і реєструється або використовується для збудження сервомеханізму наступної системи, яка встановлює баланс [45].

Оскільки на приймач поперемінно падає пучок порівняння і пучок зразка з частотою перемикання, яка задається обертаючим секторним дзеркалом (модулятором), будь-яке вимірювання інтенсивності в результаті поглинання речовини реєструється як відхилення від нульового сигналу [45].

Посилений сигнал від приймача переміщує фотометричний клин і приводить його в таке положення, що інтенсивність випромінювання в каналах порівняння і зразка підтримується постійно; ступінь послаблення дає величину поглинання зразка; переміщення фотометричного клина реєструється пером на папері [15, 46].

Загальний вигляд сучасного приладу для ІЧ-спектроскопії показаний на рис. 5 [33].

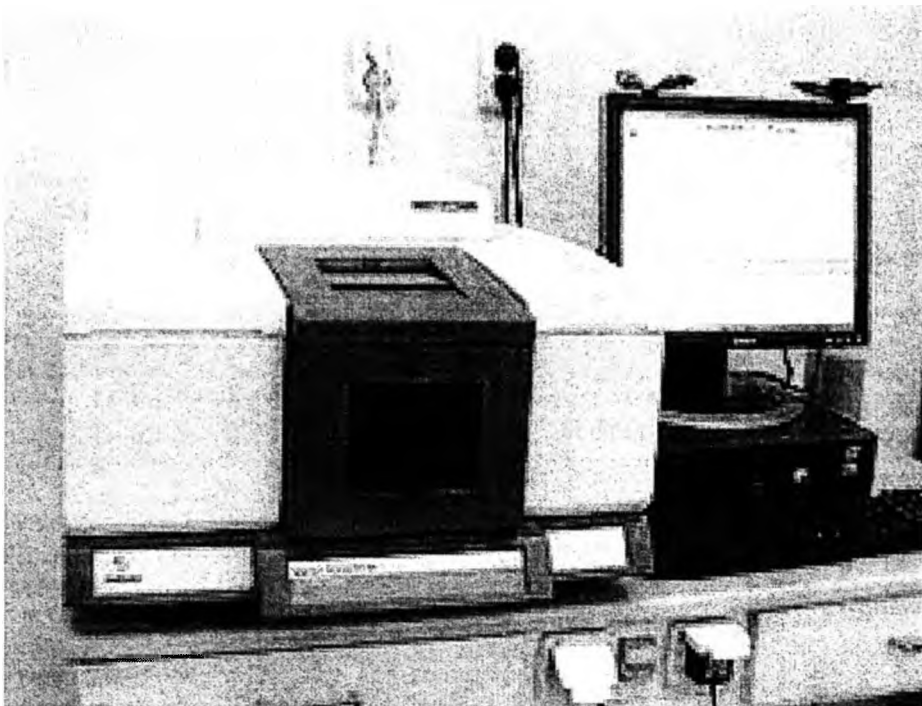


Рис. 5. Загальний вигляд сучасного приладу для ІЧ-спектроскопії [33].

III. Особливості інфрачервоної спектроскопії органічних синтезованих і природних сполук

3.1. Підготовка зразка.

1. Існує багато різноманітних методик підготовки зразків для знімання ІЧ-спектрів, тому під час дослідження потрібно вибрати одну із них, яка найкраще підходить для розв'язання відповідного завдання [46]. У цьому розділі викладені найбільш корисні методи [46].

Іноді природа зразка підказує метод підготовки, але найчастіше існує можливість вибору. Для початківця-спектроскопіста найбільш привабливим є метод запису всіх рідин між стиснутими сольовими пластинками, а всі тверді зразки – у таблетках з KBr [46]. Хоча ці методи дійсно використовуються, вони мають серйозні обмеження і не можуть бути прийняті як стандартні для всіх зразків [46].

2. У зв'язку з тим, що фізичний стан зразка може сильно впливати на ІЧ-спектр, доцільно наперед визначити ієрархію методів, які будуть використовуватися у лабораторії. Послідовність застосування методів визначається типами зразків, з якими стикаються дослідники, і методами їх приготування, використаними під час створення бібліотеки еталонних спектрів, наприклад, у лабораторії, де проводять хемічні роботи загального характеру, для рідкого зразка можна вибрати наступні регулі методики: 1) розчин; 2) нерозбавлена рідина в тонкій кюветі, якщо речовина нерозчинна; 3) рідина, стиснута між сольовими пластинками, так звана «рідка плівка», «роздавлена крапля» [7, 46]. Для порошоків і твердих зразків логічна наступна послідовність: 1) розчин; 2) суспензія у вазеліновій оліві; 3) таблетки з KBr [7, 46]. Для дослідження спеціальних зразків використовують метод порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) [7, 46].

3. Під час дослідження впливу матеріалів порівняння призми NaCl та LiF показало, що використання призми NaCl з низькою дисперсією вдається розпізнавати лише клас сполук або ненасиченість в олефінах, у той же час призма LiF має дисперсію, яка достатня для розпізнавання груп CH_2 , CH_2 , CH_3 – [39].

3.2. Розчини.

1. У багатьох випадках надають перевагу підготовці зразків у вигляді розчинів. Хоч цей метод дещо складніший, ніж інші, він має велику перевагу, обумовлену високою продуктивністю. Можна порівняти спектри, які зняті з інтервалом в декілька років, і при цьому без труднощів помітити навіть незначні відмінності. Якщо відомі концентрація і товщина кювети, то можна легко виконати полікількісну аналізу, крім того, концентрація повинна бути погоджена з товщиною кювети таким чином, щоб під час реєстрації спек-

тру правильно передавались контур і структура всіх смуг сильної інтенсивності [4, 46]. Це рідко вдається зробити під час запису спектрів чистих рідин у кюветах фіксованої товщини, але винятками із цього правила є аліфатичні вуглеводні і аліфатичні розчинники, які мають більш інформативні спектри, якщо вони не розведені [4, 46]. І у випадку твердих зразків відхиляють ефекти поліморфізму, які можуть значно вплинути на ІЧ-спектр [4, 46].

2. Розчинники. Вибір розчинника завжди є компромісом. Оскільки всі загальноприйняті розчинники поглинають в ІЧ-ділянці спектру, дослідник повинен використати тонкі шари і вибрати ті розчинники, які мають вікна прозорості в зацікавленій ділянці спектру, але не завжди легко знайти такий прозорий розчинник, в якому зразок був би достатньо розчинений для отримання потрібної концентрації [46]. Іноді аналіза сумішей може бути значно спрощена, якщо використати переваги селективної екстракції ІЧ-розчинником [46].

3. Розчинник повинен бути хемічно інертним до зразка. Наприклад, первинні та вторинні аміни реагують з CS_2 з утворенням тіокарбаматів, тому для них найкращим способом є приготування рідких плівок; аліфатичні аміни також піддаються повільній фотохімічній взаємодії з CCl_4 з утворенням солянокислих амінів [43, 46, 51]. Речовини, що чутливі до вологи, можуть реагувати з водою, яка залишається у будь-якому розчиннику, особливо під час великого розведення, до того часу, поки розчинник не буде повністю сухий [43, 46, 51].

Спочатку може виникнути враження, що на двопробному спектрометрі можна працювати з будь-яким розчинником, так як поглинання пучка зразка компенсується розчинником у пучку порівняння [46]. Однак у ділянці сильного поглинання розчинника енергія у спектрометр не попадає, і на науковому слензі говорять, що прилад «мертвий» [46].

Для звичайної роботи у ділянці частот $\nu = 625$ – 4000 см^{-1} (довжина хвилі $\lambda = 2,5$ – 16 мкм) загальноприйняте використання CCl_4 або C_2Cl_4 при 1330 – 4000 см^{-1} ($2,5$ – $7,5 \text{ мкм}$) і CS_2 за $\nu = 625$ – 1333 см^{-1} ($\lambda = 7,5$ – 16 мкм) [24, 46]. Не існує розчинників, які б повністю не впливали на розчинену речовину, але вказані неполярні розчинники дають мінімальний ефект із-за їх відносно однорідного діелектричного поля [24, 46]. Необхідно зауважити, що пари CCl_4 і CS_2 сильно токсична. Середня максимально допустима концентрація пари CCl_4 і CS_2 в атмосфері, в якій дослідник може знаходитися без шкоди для здоров'я, для CCl_4 складає 10 частин та для CS_2 20 частин на один мільйон, крім того, CS_2 займистий, через це працювати з цими розчинниками можна тільки у витяжній шафі з доброю вентиляцією [13].

В якості ще однієї пари малотоксичних розчинників (але з високим фоновим поглинанням) можна використовувати C_2Cl_4 у ділянці спектру $\nu=1000-4000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=2,5-10 \text{ мкм}$) та *n*-гептан у ділянці $\nu=250-1000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=10-40 \text{ мкм}$) [11].

4. Іншими розчинниками, що застосовуються в більш обмежених спектральних ділянках, HCCl_3 , діоксан і дифенілформамід. Розчинна дія таких речовин обумовлена їх полярною природою, що приводить до сильного ІЧ-поглинання і до взаємодії з розчиною речовиною [46]. Дейтеровані розчинники мають вікна прозорості, що відрізняються від їх протонуваних аналогів, і відносно дешеві в тих малих кількостях, які необхідні для ІЧ-спектроскопії [46].

5. Для довгохвильової ділянки вибір доступних розчинників ширший. В інтервалі частот $\nu=263-625 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=16-38 \text{ мкм}$) можна використовувати CCl_4 , дихлорметан або гексан [46]. Багато інших розчинників виявляють на ІЧ-спектрі тільки одну-дві смуги і їх можна застосувати в обмежених спектральних ділянках [46].

6. Для зведення до мінімуму інтерференційних смуг, які можуть виникати у вигляді фону, розчинники та матеріали віконця повинні бути близькими за показником заломлення [24].

Щоби компенсувати слабкі флуктуації базової лінії, у канал порівняння часто установлюють кювету визначеної товщини з чистим розчинником. Але при цьому необхідно пам'ятати, що там, де пропускання розчинника падає нижче 30%, сервісистема буде працювати погано і для отримання правильних результатів необхідна корекція підсилення [46].

7. У спеціальних випадках в якості розчинників можна застосовувати H_2O або D_2O . Використовуючи дуже тонкі кювети (приблизно 0,02 мм) із KRS-5 , BaF_2 , AgCl і регулюючи щільні спектрометра так, щоб скомпенсувати втрату енергії, можна отримувати повністю задовільні спектри водних розчинів у ділянці спектру $\nu=833-$

1538 см^{-1} ($\lambda=6,5-12 \text{ мкм}$). З D_2O можна працювати в іншій спектральній ділянці, але якщо цей розчинник використовується зі зразками, що мають рухливий протон, то буде спостерігатися обмін. Водні розчини можна досліджувати і методом ППВВ [15, 46].

8. Вологість зразків впливає не тільки на їх розчинність, але може приводити до помутніння вікон кювети. Вологий зразок можна висушити перед розчиненням, додаваючи 2,2-диметоксипропан, який реагує з водою в кислому середовищі з утворенням метанолу і ацетону. Як реагент, так і леткі продукти можуть бути видалені нагріванням [18, 46].

9. Концентрація. Розчини найчастіше готують, зважуючи кількість зразка в мірній колбі, а потім додають розчинник до мітки. Більшість органічних речовин дають якісні спектри за концентрацією $1 \text{ г}/10 \text{ см}^3$ у кюветі товщиною 0,1 мм в інтервалі $\nu=625-4000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=2,5-16 \text{ мкм}$) [46]. Такі сильно поглинаючі речовини, як флуориди і силіційорганічні сполуки, розводять до $0,2 \text{ г}/10 \text{ см}^3$ для одержання спектру в ділянці $\nu=625-1333 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=7,5-16 \text{ мкм}$) [46]. Вищі концентрації і товщини кювети придатні у разі необхідності отримати ІЧ-спектри в ділянці нижче $\nu=600 \text{ см}^{-1}$, за винятком дуже сильно поглинаючих зразків [46].

Реакційноздатні або леткі речовини можна зважувати в колбі з притертим корком, наполовину заповненій розчинником. Аналогічно можна приготувати зразки навіть таких речовин, які киплять за кімнатної температури, за умови їх охолодження нижче температури кипіння. Для роботи з леткими, реакційноздатними або радіоактивними розчинами використовують спеціальне обладнання [13, 46].

Дуже важливо стандартизувати розчинники та умови розведення, так як спектри можуть різко змінюватися під час розведення або зміни розчинників та товщини і матеріалів кювети (рис. 6) [46].

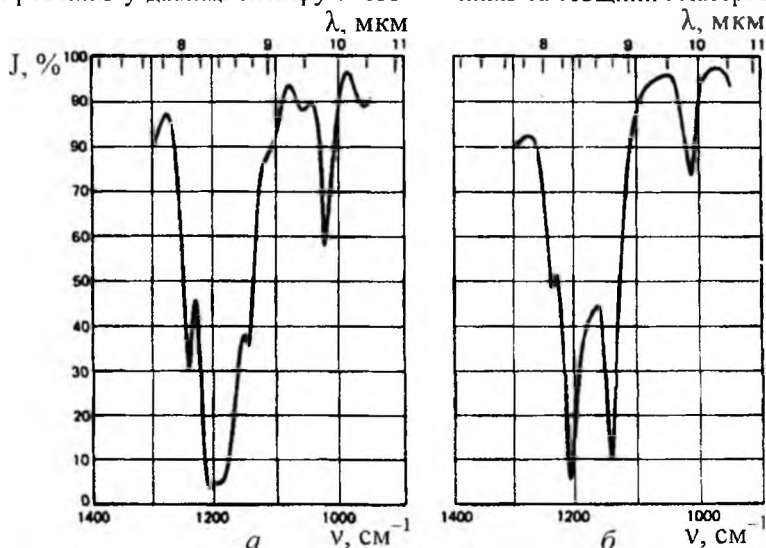


Рис. 6. Вплив розведення розчину на спектр *трет*-бутилового спирту: а – 10%-вий розчин CS_2 в кюветі товщиною 0,1 мм; б – 1%-вий розчин в кюветі товщиною 1 мм [46].

10. Товщина зразка. На вибір товщини кювети може впливати наявна кількість зразка або його розчинність. Дуже тонкі кювети (< 0,05 мм) не тільки важко виготовляти, але й заповнювати і спорожнювати, в той час як кювети товщиною 0,2 мм можуть приводити до дуже великого поглинання розчинника (зручним компромісом виявляється кювети товщиною 0,1 мм) [46]. Для аналізу наступних кількостей у ділянках високої прозорості розчинника можуть використовуватися кювети з товщиною поглинаючого шару до 5 см [46]. Однак, перед тим як приготувати зразок з великою товщиною поглинаючого шару, необхідно перевірити наскільки задовільне пропускання розчинника в зацікавленій ділянці спектру [46].

11. Перевірка кювети. Слід очікувати, що з часом кювети стануть мутними або покриються шаром адсорбуючих забруднень [22]. Про стан вікон не завжди можна судити за їх зовнішнім виглядом, через це доцільно контролювати кювети, записуючи скомпенсований спектр чистого розчинника [22]. Щоденна перевірка спектру кювети може зберегти спектроскопісту багато часу на спроби ідентифікувати невірні смуги [22, 46].

3.3. Плівки.

1. Одним із простих методів приготування зразків є метод рідких плівок. Він застосовується до нелетких, нерадіаційноздатних зразків і корисний у випадку нерозчинних рідин або для отримання кількісних зразкових спектрів [20]. Метод полягає в тому, що крапля зразка стискується між двома сольовими пластинками або поміщається на плоску скляну поверхню, а потім «втирається» сольовою пластинкою, при цьому бажано, щоб у межах розсічення світлового променя спектрометра товщина зразка була однаковою [20, 46]. Очевидно, що спектри, отримані таким променем, не точні і приходиться звертатися до методу проб і помилок, щоб отримати задовільний результат [20, 46].

2. Під час дослідження смол, лаків та інших подібних матеріалів, розчинних у летких розчинниках, плівки можна отримати випаровуванням розчинника. Тонкий шар розчину смоли, нанесеного на вікно, швидко висушується під тепловою лампою, і отримані таким чином спектри є вільні від негативного впливу розчинника [22, 46].

3. Зразки для зняття ІЧ-спектрів водних емульсій часто одержують, висушуванням декількох крапель емульсії на вікні з AgCl. Емульсії також можна досліджувати методом ППВВ [46].

4. Розчини полімерів можна помішати на скло, гладку поверхню пластику або ртуті, а після випаровування розчинника реєструвати спектри вільних плівок [22, 46]. У спектрах пропускання таких плівок часто спостерігається інтерференційна картина, яка ускладнює спектр. Від інтерференції можна позбавитися або використовуючи ППВВ, або розміщуючи плівку по

відношенню до променя під кутом Брюстера [22, 42].

3.4. Суспензії.

1. Складності приготування зразків твердих речовин, які нерозчинні у звичайних розчинниках для ІЧ-спектроскопії, найчастіше виникають під час їх розтирання до дрібнодисперсних порошків, які утворюють суспензії у вазеліновій оливі або KBr [46]. В обох випадках мета полягає у здійсненні однорідного розподілу частинок у промені і в покращенні пропускання світла частинками в середовищі, яке має близький показник заломлення зі зразком [46].

2. Суспензії у вазеліновій оливі. Вазелінова олива широко використовується для приготування суспензій, але її недоліком є сильне поглинання у ділянці спектру валентних і деформаційних коливань Н-С-зв'язків [43]. Цей недолік можна усунути шляхом використання хлорованих олив у ділянці спектру $\nu=1333-4000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=2,5-7,5 \text{ мкм}$) [43].

3. Застосовуючи техніку, неважко приготувати достатньо якісну суспензію. Важливо, щоб розмір розтертих частинок був меншим від довжини хвилі ІЧ-випромінювання. Для цього невелику кількість речовини (чим менше, тим краще, звичайно не більше 10-20 мг) розтирають спочатку обережно в агатовій ступці, а потім перетирають у високодисперсний порошок. Далі порошок збирають на дні ступки в шільну лемішку, додають краплю вазелінової оливи, після чого продовжують розтирання до отримання однорідної маси, а після цього напівпрозора паста переноситься на сольове вікно за допомогою пластмасового шпателя і розтискується другим вікном [43, 46].

4. З малими зразками ця операція виконується впродовж 1-5 хв. [46]. Коли тверду речовину розтерто не якісно, частина робочого променя закрита непрозорими частинками. Через це попереднє випромінювання буде давати неправильний нуль і в результаті буде отримано викривлений спектр [46]. Інше викривлення спектру показано на рис. 7 [46]. Цей ефект виникає через ефект Христіансена, який викликаний значними змінами показника заломлення світла зразка: так як кількість розсіяного випромінювання пропорційна квадрату різниці показників заломлення світла зразка і матриці, то зразок добре пропускає по одну сторону смуги поглинання, там де показники заломлення світла близькі для зразка і матриці та сильно розсіює по іншу сторону, в результаті таке асептичне поглинання нагадує швидше диференціальну криву, ніж спектр поглинання. [46]. Ефект Христіансена можна звести до мінімуму, доводячи розміри частинок до величин, менших ніж довжина хвилі падаючого випромінювання. Також ефективним є механічне розмелювання в маленькому кульовому або вібротлінуку, але керувати цим процесом складніше, ніж під час ручного

розтирання в ступці [46]. Якщо нагрівання або тиск у ході механічного розмелювання впливає на кристалічну структуру зразка (що буває часто), то вид спектра буде залежати також від часу розтирання [2, 13].

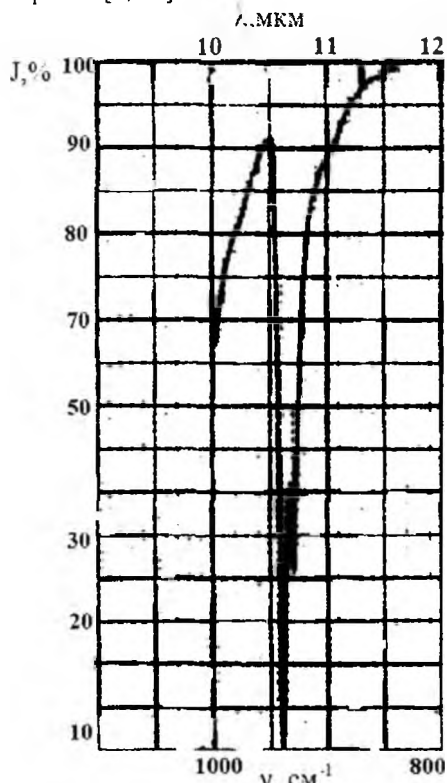


Рис. 7. Ефект Християнсенна в меркурій (II) ацетаті (суспензія у вазеліновій оліві) [46].

3.5. Таблетки з КВг.

1. Метод пресування таблеток, вперше запропонований у 1952 р. [45, 46]. В його основі лежить ретельне перемішування високодисперсного зразка з порошком КВг (або іншим галогенідом активного металу) з наступним пресуванням суміші в прес-формі, в результаті чого одержують прозору або напівпрозору таблетку [45, 46]. Найкращі результати досягаються під час відкачки прес-форми, що дозволяє позбавитися від включення повітря у таблетки. Перевагою методу пресування таблеток є наступне: 1) відсутність більшості смуг поглинання, що не відносяться до зразка; 2) можливість контролю за концентрацією зразка; 3) зручне зберігання зразків (метод має також і значні недоліки) [45, 46].

Для успішного приготування таблеток з КВг можуть використовуватися ті ж методи подрібнення, що і у випадку суспензій у вазеліновій оліві. Ті ж вимоги висуваються і до розміру частинок. Найкращі результати отримують під час ретельного розтирання одного зразка та наступного змішування його (без розтирання) з порошком КВг. Розтирання зразка рекомендовано проводити в агатовій ступці, іноді для полегшення розтирання зразка додають декілька крапель розчинника, такого, як хлористий метилен або гексан, до

суміші КВг-зразок, розчинник випаровується під час наступного легкого розтирання [45, 46].

2. Оптимальне диспергування розчинних зразків у матриці з КВг досягається сушінням з охолодження (ліофільна сушка) [45]. Цей метод найбільш придатний для водорозчинних зразків, але може бути використаний і з речовинами, розчинними в органічних розчинниках [45]. Технольоґія методу пресування у таблетки: водний розчин зразка і КВг заморожується у вигляді тонкої плівки льоду на стінках вакуумного скляного посуду, який охолоджується сумішно сухого льоду з ацетоном або рідким азотом; потім посудину ставлять під вакуум на декілька годин, впродовж яких вода сублімується, залишаючи сухий порошок; порошок пресується у таблетку з використанням або стандартної, або мікротехніки у залежності від розмірів зразка [45]. Речовини, які не розчинні у воді, розчиняють у такому органічному розчиннику, який сублімується, подібно до води. Цей розчин перетворюється в шкірку із замерзлого водного розчину КВг. Потім проводять ліофілізацію [45].

3. Як було показано в [46], метод пресування таблеток особливо придатний під час дослідження волокон целюлози і шерсті, для яких розмелювання може привести до зміни ступеня кристалічності, при цьому необхідно врахувати, що величини показників заломлення світла для КВг і цих волокон близькі, через це відносно великі частинки дають задовільні спектри [45].

4. Метод аналізу поверхонь фарб, лаків, пластиків, металів або скла із застосуванням методу пресування таблеток з КВг був описаний Джонсоном [46]. Порошок КВг використовується для абразивного стирання поверхні, під час якого видаляється шар зразка товщиною 5-10 нм, потім із цього порошку пресують таблетку та отримують якісні спектри, а якщо необхідно, то обробку можна проводити повторно і послідовно вивчати різні шари [46]. Для того щоб гарантувати задовільне видалення шарів з поверхні, можна використовувати шліфувальний станок [46]. Більш швидкісну стираючу дію має КВг, змішаний з обрізками сталевого дроту, який потім видаляють магнітом [46]. В якості прикладу можна привести визначення вуглеводнів на склі, фталевого ефіру на нержавіючій криці та амідів на поліетилені. Виявлені також причини адгезійного порушення лакофарбових покриттів. Для дослідження розподілу концентрацій за товщиною на внутрішніх поверхнях артерій і вен вони піддавалися абразивній дії струменем порошку КВг [46].

5. Значні труднощі зустрічаються під час приготування зразків укрупнених плівкових або каучукових нерозчинних матеріалів. Існує методика для розмелювання речовин у механічному млинку після заморожування в рідкому азоті [48]. Технольоґія такої методики така: сталевий циліндр для розмелювання, в якому знаходяться

зразки і дві кульки із нержавіючої криці, витримуються в рідкому азоті до припинення кипіння; потім циліндр поміщають в механічний вібратор і вмикають його на короткий час; такі матеріали, як епоксидна смола, кора, абак, целюлоза, папір, нігті тощо, перетворюються у дрібний порошок, який запресовують у таблетку з КВг (спектри матеріалів, підготовлених таким шляхом, мають відмінну якість) [45, 46, 48].

6. Метод пресування таблеток з КВг має деякі недоліки, які пов'язані із зміною або кристалічної структури, або складу зразка. Спектри твердих поліморфних речовин будуть відрізнятися один від одного в залежності від ступеня помелу і величини тиску (рис. 8) [46]. Зміни у спектрах фенолів і органічних кислот, ймовірно, пов'язані з адсорбцією їх молекул на поверхнях частинок галогенідів активних металів [46]. У ході приготування таблетки зразки можуть реагувати з атмосферними водою і вуглекислим газом, хоча є шляхи, які дозволяють уникнути цих труднощів [46]. Частинний або повний йонний обмін, особливо для неорганічних солей, солянокислих органічних амінів і інших основ, може приводити до таких спектральних змін, які роблять аналігічні дослідження зовсім некорисними [46]. Ця проблема пов'язана з адсорбованою водою, часом і температурою, при яких проходить контакт сіль-кислота, і розміром частинок КВг [46]. У роботі [46] зроблений висновок про те, що зміна вільної енергії може бути критерієм для попередження йонної реакції обміну.

Смуги адсорбованої води незмінно проявляються у ділянках спектру $\nu=1640$ і 3450 см^{-1} , хоча й вакуумна сушка зменшує їх. Під час зберігання таблетки часто стають каламутними із-за утворення в них мікротріщин [51].

7. Метод пресування таблеток з КВг рекомендований для зразків, які: 1) нерозчинні в звичайних ІЧ-розчинниках; 2) аморфні або мають вбудовану кристалічну структуру; 3) не містять

йонів, здатних до обміну [45].

3.6. Метод порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ).

1. Метод ППВВ широко застосовується для отримання спектрів «незручних» об'єктів, таких як смоли, харчові продукти або сира гума тощо [14]. Хоча явище повного внутрішнього відбивання вперше спостерігалось ще Ньютоном, можливості його застосування в ІЧ-спектроскопії були зазначені тільки в 60-х роках ХХ ст [14]. В останні роки відбувся інтенсивний розвиток методу і швидке зростання виробництва серійного обладнання. Однак отримання оптимальних результатів потребувало від дослідників розуміння фізичних принципів, які використовуються в методі. Для більш детального знайомства з методом ППВВ можна рекомендувати монографію Харрика [46].

2. Основи методу ППВВ. Розглянемо процес, який відбувається, коли електромагнітне випромінювання проходить через межу розділу фаз – прозорих речовин з різними показниками заломлення потоку випромінювання. Під час нормального падіння променя на межу розділу фаз (промінь *a* на рис. 9) [46] частина випромінювання поглинається, а частина – відбивається. Частку відбитого випромінювання *R* (коефіцієнт відбивання) можна розрахувати за формулою [46]:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}, \quad (1)$$

де n_1 і n_2 – коефіцієнти заломлення потоку випромінювання середовищ на межі розділу фаз 1 і 2.

3. Далі розглянемо промінь α : α'' – промінь, що відбивається від межі розділу фаз, а α' – промінь, що заломлюється на межі розділу фаз відповідно до закону Снелліуса [46]:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi. \quad (2)$$

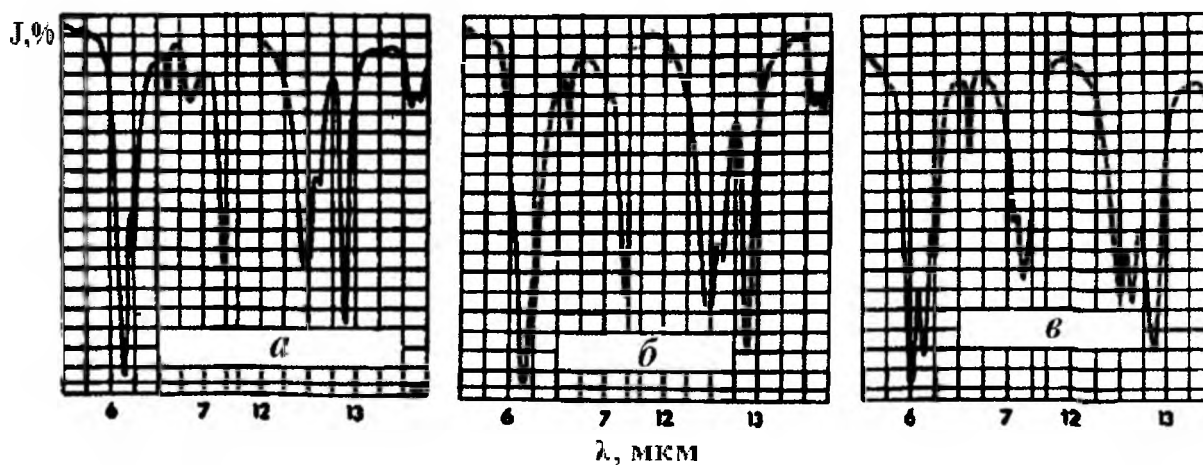


Рис. 8. Поліморфізм α -нафталінацетаміду, викликаний розмелюванням: а – спектр суспензії у вазеліновій оліві; б, в – спектр таблеток з КІ після розмелювання на механічному приладі впродовж 10 с (б) та 90 с (в) [45].

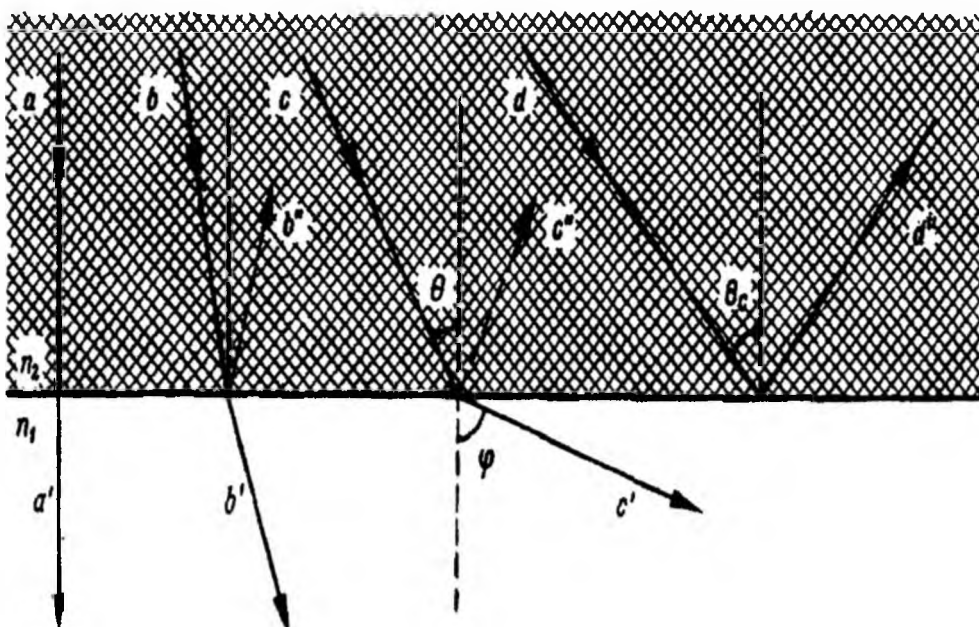


Рис. 9. Розподіл світлового потоку, який виходить із оптично більш густого середовища в менш густе під різними кутами до межі розділу фаз [46].

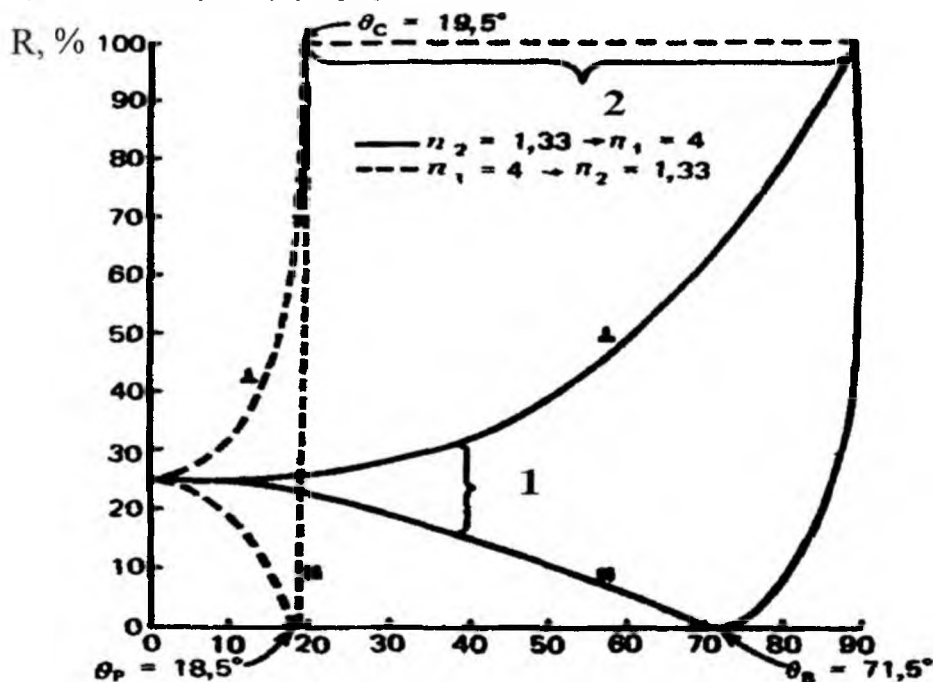


Рис. 10. Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння до межі розділу фаз між середовищами з коефіцієнтами заломлення променя $n_1=4$ і $n_2=1,33$ для прямовисного і рівнобіжного поляризованого світла: 1 – зовнішнє відбивання; 2 – повне відбивання [44, 46].

Промінь c поводить себе аналогічним чином. При збільшенні кута падіння проміння θ , до деякої величини θ_c кут φ зростає до 90° і випромінювання через межу розділу фаз не проникає. Кут θ_c носить назву критичного кута: при $\theta > \theta_c$ відбувається повне внутрішнє відбивання. Критичний кут обчислюють за формулою [46]:

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1}. \quad (3)$$

4. Узагальнена картина заломлення коефіцієнта відбивання R від кута падіння θ до межі розподілу фаз між середовищами з коефіцієнтами заломлення променя $n_1=4$ і $n_2=1,33$ для прямовисного та рівнобіжного поляризованого світла показана на рис. 10 [44, 46].

Слід відмітити, що внутрішнє відбивання фактично протилежне до зовнішнього, коли під час кожного відбивання втрачається декілька відсотків енергії падаючого випромінювання [40].

Під час внутрішнього відбивання промінь може зазнавати тисячі відбивань практично без втрати енергії, за винятком втрати на поглинання середовищем [40]. Для випромінювання, що зазнало повного внутрішнього відбивання, поведінка його паралельно і перпендикулярно поляризованих компонентів дещо відрізняється [40].

5. Використання спектроскопії ППВВ основане на тому, що, хоча на межі розділу фаз і проходить повне внутрішнє відбивання, випромінювання дійсно проникає на деяку глибину в оптично менш густе середовище (рис. 9 а) [40, 46]. Це проникаюче випромінювання, що носить назву згасаючої хвилі, може частково поглинатися зразком під час оптичного контакту з більш густим середовищем (роль якого виконує призма) у тій точці, де проходить відбивання [40, 46].

Відбивання випромінювання дає спектр поглинання, який схожий на спектр пропускання зразка (рис. 11) [46].

Однак, це в дійсності спектр ППВВ залежить від декількох параметрів, які включають показники заломлення призми і зразка, кут падіння випромінювання і площу зразка, число відбивань, довжину хвиль випромінювання тощо [46].

6. Практична частина методу ППВВ. Для отримання спектрів ППВВ зразок притискається до робочої поверхні призми або елемента багатократного відбивання (рис. 12 б), через яку випромінювання направляється в спектрофотометр [46]. Призму виготовляють із матеріалу з високим коефіцієнтом заломлення: AgCl, KRS-5 або Ge [46]. Матеріал призми повинен бути прозорим за товщиною до декількох сантиметрів [46].

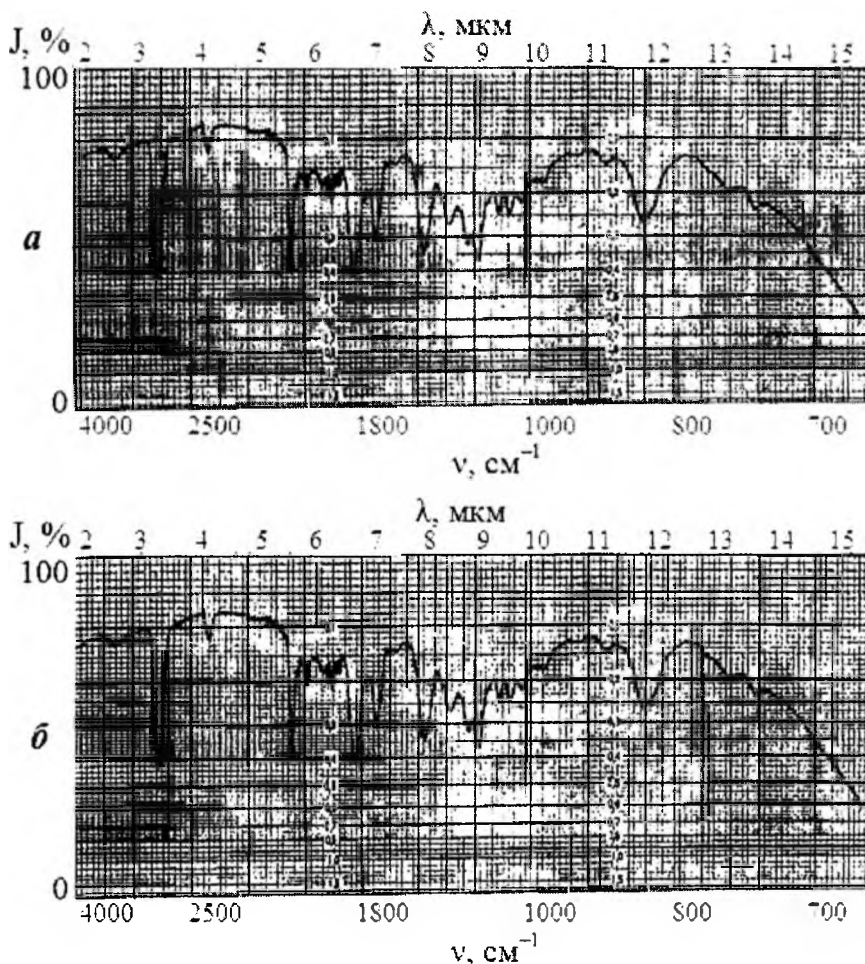


Рис. 11. Порівняння спектрів ППВВ (а) і пропускання (б) клейкої речовини [46].

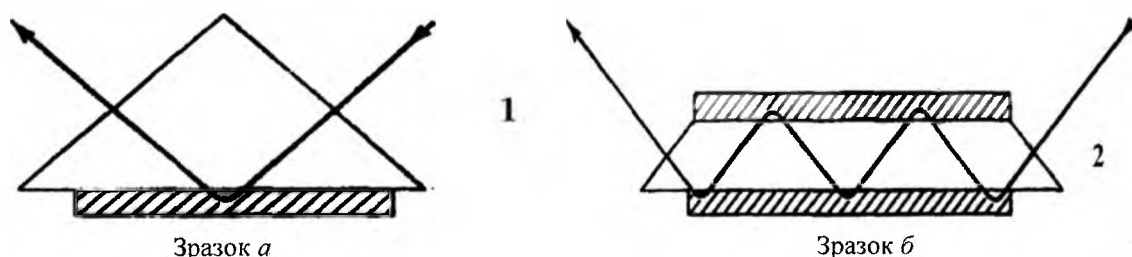


Рис. 12. Схема порушеного повного внутрішнього відбивання: 1 – призма однократного відбивання; 2 – елемент багатократного відбивання [46].

Серед найбільш важливих факторів, що впливають на спектр, можна виділити показники заломлення призми і зразка. Призми ППВВ можуть мати різну геометрію і робочі кути (як правило 45 і 60°) [40, 46]. У будь якого випадку, для того, щоб відбувалося повне внутрішнє відбивання, кут падіння θ повинен бути більшим за критичний кут θ_c [40, 46].

Другим фактором, що визначає якість спектру, є число відбивання (яке збільшується при зменшенні кута падіння) і площа контакту з елементом ППВВ [46]. Число відбивань можна збільшити, використовуючи більш тонкий і довгий елемент багатократного відбивання (рис. 13) [46].

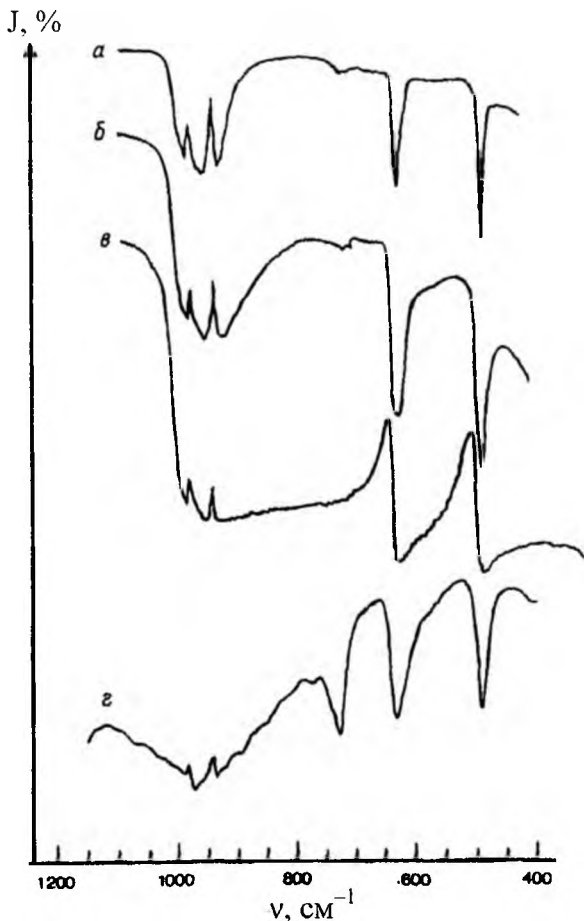


Рис. 13. Спектри ППВВ NaClO_3 , які показують вплив кута падіння (призма KRS-5): а – $\theta=60^\circ$; б – $\theta=45^\circ$; в – $\theta=30^\circ$; г – спектр пропускання суспензії у вазеліновій оліві [46].

Наразі ППВВ більшості зразків отримують, використовуючи елемент багатократного відбивання із KRS-5 з кутом 45° [46]. Контрастність спектру регулюється зміною площі контакту, а коли розміри зразка обмежені, гарантувати найкращі умови отримання спектрів можна тільки під час використання активної зони елемента [46]. Так як випромінювання, що падає на диспергуючий спектрофотометр, характеризує поверхню елемента ППВВ нерівномірно, то на цій поверхні можна знайти малі ділянки максимальної

чутливості, або «гарячі точки» [46]. Активні ділянки можна знайти, послідовно закриваючи вузькими смужками сусідні частини елемента [46].

Зразок повинен повністю покривати робочу грань елемента і, якщо цього не вдається зробити, то положення нульової лінії буде здаватися подібне до того, як це відбувалося у випадку пропускання плівки з відростком або рідкою кюветою з бульбашкою [45]. Спектри високої якості отримують під час використання в каналі порівняння підібраної під пару приставки ППВВ з елементом [45]. Така схема дозволяє компенсувати амфотерне поглинання та оптичні втрати [46]. У зв'язку з тим, що від 20 до 60% випромінювання втрачається на межі розділу елемент-повітря, для зберігання рухливості сервосистеми необхідно збільшити щілину [39, 46].

Для контролю якості нових елементів внутрішнього відбивання необхідно записати їх спектри. У запропонованому для використання інтервалі довжин хвиль запис спектру пропускання елемента не повинен мати нахилу або смуг [46]. У випадку поганого полірування елемента в короткохвильовій частині спектру спостерігається розсіювання [38].

7. Підготовка зразка. У процесі використання методу ППВВ утруднення викликає отримання найбільш вигідного оптичного контакту між елементом внутрішнього відбивання і зразком [42]. У випадку м'яких зразків, таких, як еластomers, каучуки або адгезиви, утруднення не виникають і з елементами багатократного відбивання одержують достатньо інтенсивні спектри [42]. Волокна можна щільно наносити на елемент. Для гнучких плівок, волокон, паперу, тканин добрий оптичний контакт забезпечується за допомогою гумової прокладки, яка одночасно захищає елемент від подразнень, при цьому потрібно тільки зробити так, щоб ця прокладка не контактувала з поверхнею елемента, що може привести до появи додаткових смуг у спектрі [42].

У спектрах ППВВ порошоків відсутні короткохвильове розсіювання та ефект Християнсена, які зустрічаються під час абсорбційних вимірювань [42, 46]. Порошки можна суспендувати в легкому розчиннику, а потім, випарувавши його, осадити на поверхні елемента. Порошки можна наносити на липку стрічку, яка потім легко підтискається до елемента. Найкращі результати отримують для тонко розтертих і однорідних за розміром частинок порошку, липкий шар повинен бути повністю покритий порошком і не проявлятися у спектрі [46].

8. Під час підготовки твердих зразків можуть виникати деякі труднощі. У випадку крихких матеріалів їх краще всього зменшувати і готувати до зняття, як звичайні порошки, якщо ж необхідно отримати спектр плоскої твердої поверхні, то оптичний контакт часто можна

значно зменшити, наносячи на поверхню зразка тонкий шар вазелінової оливи, а якщо ж смуги спектру вазелінової оливи перекривають спектр зразка, то між елементом і зразком затискають пластинку AgCl товщиною $\approx 0,5$ мм [46].

9. Рідини дають якісні спектри ППВВ, а водні розчини успішно досліджують цим методом. Розроблений спеціальний елемент у вигляді прямокутної пластинки подвійного проходження, яку занурюють у досліджувану рідину (глибина занурення визначає контрастність спектру) [36, 46].

10. У випадку мікрозразків найкращі результати досягаються тоді, коли зразок у вигляді тонкого шару наноситься на всю робочу поверхню елемента [36]. При товщині зразка менше 1 мкм спектр не спотворюється навіть поблизу критичного кута на межі поділу елемент ППВВ-повітря, якщо зразок не можна нанести у вигляді тонкого шару, то для його більш ефективного призначення можна використати комбінаційний елемент однократного відбивання зі світловим конденсатором, або взяти відбиваючі елементи спеціальної форми або зменшеного розміру [36]. Найбільша чутливість досягається під час підбору таких умов, які дають максимальну глибину проникнення [36].

11. Очистка елементів ППВВ повинна проводитися обережно і при мінімальному контакті з полірованими поверхнями. Залишки твердих або порошкових зразків забирають, приклеюючи липку стрічку до зразка, а потім знімаючи її (часто достатньо сполоснути елемент у кількох розчинниках (ацетон, толуол, метилетилкегон), тримаючи його прямокутно, щоби краще висушити [2, 46]. У випадку важких зразків може знадобитися 30-кратна обробка розчинником в ультразвуковій ванні; під час сушки елемента ППВВ остання крапля розчинника на нижньому кінці видаляється промоканням паперовою сирветкою; елемент можна брати тільки за неробочі грані, використовуючи гумові напальчаники [2, 46]. Плазмова очистка застосовується тільки для призм із силіцію або германію (окрім KRS-5) [2, 46].

3.7. Газові зразки.

1. Особливих труднощів з підготовкою газових зразків немає, за винятком тих із них, які реагують з матеріалами вікон або корпусу кювети, але в цьому випадку для конструювання кювети слід використовувати спеціальні матеріали [28, 45, 46]. В якості вікон можна вибирати поліетиленову плівку, але вона не витримує значних перепадів тиску. Прокладки краще використовувати із таких інертних матеріалів, як вітон або тефлон, оскільки інші матеріали можуть забруднювати зразки із-за адсорбції і десорбції [28, 45, 46].

2. Для зменшення впливу поширення смуг за рахунок ударів тиск в кюветах доводять до атмосферного одним із інертних газів, наприклад

сухим азотом [26, 46]. Така процедура збільшує чутливість до слідових кількостей складених частин, а також дозволяє проводити кількісні вимірювання. Для методу необхідно використовувати перемішування. В якості мішалки може служити невеликий шматочок тефлону, який струшують у кювету [26, 46].

3. У тих випадках, коли потрібна висока чутливість, як наприклад, під час дослідження забруднень атмосфери, дуже корисні багатоходові газові кювети з великою довжиною оптичного шляху, запропоновані Вайтом [26, 46]. Відомі [26, 46] промислові оптичні кювети з довжиною оптичного шляху до 120 м. У роботах [26, 46] описана спеціальна кювета з загальним оптичним шляхом 1 км. Для таких забруднень атмосфери, як CO, N₂O, NO, NO₂, HNO₃, O₃ і C₂H₄, може бути досягнута чутливість 0,1-1 частина на один мільйон [26, 46].

4. Аналіза слідових кількостей у багато-ходових газових кюветах значно затруднюється селективною адсорбцією або десорбцією речовин зі стінок кювети [46]. Перед зняттям спектру кювета повинна бути «промита» (багатократно заповнена і відкачана). У деяких випадках для отримання точних даних про істинний склад може бути необхідним підтримувати неперервний потік свіжого зразка, що протікає через кювету [45, 46].

5. Слідіві кількості шкідливої та отруйної пари, що міститься в атмосфері, можна адсорбувати на активному вугіллі, розміщеному в рури, а потім елюентувати розчинником для ідентифікації за ІЧ-спектром [45, 46]. Технологія газового методу така [45, 46]: у звичайній вловлювач поміщають 150 мг активного вугілля, через яке зі швидкістю 1 л/хв. прокачують 10 л повітря (в окремих випадках роботи з активним вугіллем для усунення забруднень використовують 0,5 мл CS₂); за кімнатних температур екстракція проходить приблизно на 50%, але під час охолодження вугілля разом з CS₂ до температури рідкого азоту екстракція досягає 80-100%; після 5-10 хв. екстракції CS₂ процес продовжують у рідинній кюветі товщиною 6 мм (об'ємом 0,43 мл), у канал порівняння поміщається кювета з розчинником і проводиться запис спектру. Із десяти досліджених сполук дев'ять можна ідентифікувати за концентрації 1 об'ємна частка на мільйон або менше [45, 46].

3.8. Спеціальні методи підготовки зразків.

1. Відбивання. Дуже тонке покриття (приблизно 0,01 мм) на рівних металічних пластинках можна досліджувати за рахунок відбивання випромінювання від металічної поверхні, поміщаючи зразок у звичайну приставку дзеркального відбивання [35]. Плівки, товщина яких значно менша, ніж довжина хвилі випромінювання, не дають спектрів поглинання, якщо випромінювання направлено прямокутно до металічної поверхні; це зумовлено виникненням стоячої електромагнітної

хвилі з вузловою точкою поблизу відбиваючої поверхні [35]. Молекули у вузловій точці не взаємодіють з випромінюванням. Використовуючи ковзаюче падіння і багатократне випромінювання, можна отримати ІЧ-спектр тонких шарів, аж до моношарів [35, 46]. Розглянуті системи застосовувалися під час дослідження адсорбції СО на свіжих металічних поверхнях та під час окиснення металів [46].

2. Дифузійне відбивання в ІЧ-ділянці спектру майже не використовується, ймовірно, із-за експериментальних затруднень, але на спеціально сконструйованому інтерференційальному спектрофотометрі робота такого роду стає можливою [45, 46]. У ближній ІЧ-ділянці спектру спектрофотометрія дифузійного відбивання виявилась корисною під час кількісної аналізи вмісту білків, жирів і води в зерні та інших сільськогосподарських продуктах [45, 46].

3. Піроліз. Коли не вдається отримати спектр, складні зразки можна піддати піролізу або перегонці з наступною аналізою ІЧ-спектрів летких продуктів [46]. Технологія цього методу полягає у наступному [46]: зразок масою 1 г або менше зменшують і помішають у пробірку із боросилікатного скла, розміщену рівнобіжно; дно нагрівають на полум'ї пальника Бунзена, і леткі продукти, які утворюються, збираються у горловині (вони легко можуть бути перенесені на сольове вікно для зняття ІЧ-спектру). Контрольований піроліз на серійному обладнанні дає більш точні результати і дозволяє також досліджувати зразки в газовому стані [46].

Як було знайдено у багатьох випадках спектри піролізатів схожі на спектри вихідних сполук [46].

4. Поєднання ІЧ-спектроскопії з хроматографією. Фракції, що виходять із газового хрома-

тографа, можна зібрати, а їх спектри записати як із конденсованих рідких зразків, так і з пари під час їх виходу із хроматографа, використовуючи метод зупиненого потоку або проточний метод [46]. Уловлювання фракцій зазвичай потребує уміння поводитися з малими кількостями зразка (10-100 мкг) [46].

Спектри хроматографічних фракцій записують у вигляді пари за 753-473 К [46]. Методи уловлювання пари або зупинки потоку можна застосувати із звичайним ІЧ-спектрометром [46].

Потоковий метод потребує використання спеціального швидкісного диспергуючого спектрометра, або інтерферентного спектрометра. Найкраща чутливість досягається при оптимальному співвідношенні об'єму кювети, швидкості потоку і часу сканування. На рис. 14 показані ІЧ-спектри, отримані від газохроматографічної фракції нафти [46]. Методом хромато-мас-спектрометрії була встановлена молекулярна маса цієї фракції – $C_{10}H_{14}$, якій відповідає структура індану, або одного із ізомерів метил-стиролу [46].

ІЧ-спектри полімерів та інших об'єктів, які розділені методом гель-проникної хроматографії, можна отримати, видаливши розчинник випаровуванням із вибраних ділянок хроматограми, а з залишками провести ті ж операції, що й з мікрозразками [46].

5. Робота з мікрозразками. Під час аналізу речовин у мікрограмах техніка підготовки зразків має особливе значення. Підприємства, що займаються доставкою приладів, виготовляють додаткове обладнання різних типів для роботи з мікрозразками: об'єктиви-мікроскопа, газові кювети малого об'єму, мікропрес для виготовлення таблеток з КВг, також відповідне обладнання можна виготовити і у лабораторії [46].

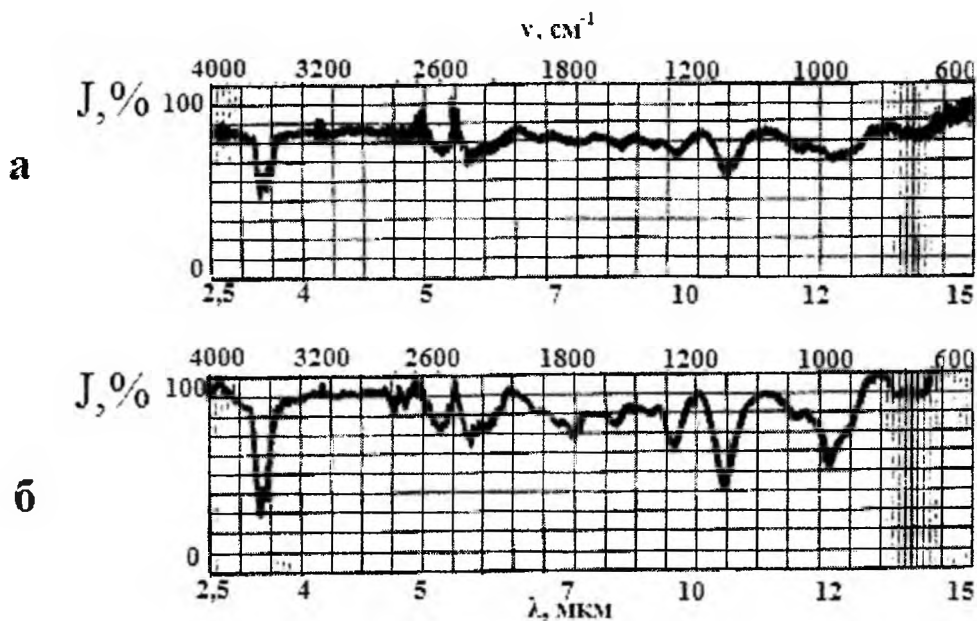


Рис. 14. ІЧ-спектри газохроматографічної фракції – *мета*-метилстиролу: а – однократне сканування на протязі 30 с; б – 16-кратне сканування з усередненим сигналом [46].

Під час роботи з мікроразками дослідник повинен оптимізувати енергію пропускання, щоб отримати найкращий спектр: найкраще сконцентрувати зразок на малій площі та зменшити діаметр променя або нанести зразок на велику площу, щоб уникнути частинного діафрагмування променя [46].

Техніка пресування таблеток з КВг широко використовується для приготування мікроразків нелетких твердих речовин [46]. Для диспергування зразка в КВг використовують ліофілізацію, так як зменшення і кількісний переніс декількох мікрограм речовини викликають деякі складнощі [46].

Розроблена система концентрування мікроразка в матриці із КВг: трикутний кусочок КВг із запеченого порошку, поміщують у скляну ампулу, куди вносять зразок і розчинник, вони мігрують в КВг, і розчинник випаровується з верхньої частини елемента із КВг; зразок залишається на кінці, який відломлюють і переносять в мікротаблетку

[46]. Спектри можна отримати від 50 мкг речовини, а зразок піддається тільки мінімальній обробці [46].

Приготування мікроразка слаболетких речовин у вигляді таблеток з КВг часто дає незадовільні результати через втрати під час випаровування [46]. Тому, в такому випадку, найкраще використовувати розведені розчини в кюветах з малого об'єму, ніж мікротаблетки з КВг [46].

Застосування фур'є-спектрометра з конденсатором, що зменшує розміри світлового променя у 8 разів, дозволяє досліджувати мікроразки масою менше 1 нм [46]. Підготовка зразків відбувається під мікроскопом, зразки поміщають на тонку пластинку із NaCl і роблять в центрі відросток діаметром 50-200 мкм, який прикріплюють до тонкої латунної прокладки [46]. Оптимальна товщина зразка – декілька мікрометрів, а при необхідності застосовують інші методи для її зменшення [46].

Література

1. **Аналитическая химия** и физико-химические методы анализа: Учебно-практическое пособие / Н.Н. Роева, В.С. Кузько, Г.Р. Касьяненко, В.К. Кирничная. – Москва: МГУТУ, 2004. – 100 с.
2. **Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И.** Силиконы. – Москва: Госхимиздат, 1960. – 711 с. – Приложение: с. 413-459 (98 табл.). – Библиогр.: с. 450-695 (5783 назвы). – Предмет. указ.: с. 696-710.
3. **Браунд Д., Флойд А., Сейнзбери М.** Спектроскопия органических веществ / Пер. с англ. А.А. Кириوشкина. – Москва: Мир, 1992. – 300 с. Библиогр.: с. 78 (9 назв).
4. **Бранд Дж., Эглинтон Г.** Применение спектроскопии в органической химии. – Москва: Мир, 1967. – 279 с. – Библиогр.: с. 185-186 (21 назв.).
5. **Беллами Л.** ИК-спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Ю.Г. Тетерина; под ред. Ю. Пентина. – Москва: Ин- Литиздат, 1963. – 591 с.: ил. – Библиогр.: после гл. (1816 назв).
6. **Беллами Л.** Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Ю.Г. Тетерина. – Москва: Мир, 1971. – 318 с.
7. **Бахшиев Н.Г.** Введение в молекулярную спектроскопию. – Ленинград: Химия, 1987.
8. **Вайсберг А.** Установление структуры органических соединений химическими методами: книга I / Пер. с англ. Я.М. Варшавского, И.Ф. Луценко. – Москва: Химия, 1967. – 630 с. – Библиогр.: с. 131-136.
9. **Вайсберг А.** Установление структуры органических соединений химическими методами: книга II / Пер. с англ. Я.М. Варшавского, И.Ф. Луценко. – Москва: Химия, 1967. – 800 с. – Библиогр.: с. 72-78.
10. **Вайнштейн Л.А.** Атомная спектроскопия (спектры атомов и ионов): Учебное пособие. – Москва: МФТИ, 1991. – 76 с.
11. **Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д.** Аналитическая химия. – Москва: Дрофа, 2003. – Ч. 2-3.
12. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа: Учебник. – Москва: Высшая школа, 1989. – 384 с.
13. **Вимоги щодо безперечності** контрольно-вимірювального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. – Київ: Держстандарт України, 2007. – IV. – 18 с.
14. **Волькенштейн М.В., Глибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.** Колебания молекул. – Москва: Наука, 1972.
15. **Грибов Л.А.** Введение в молекулярную спектроскопию. – Москва: Наука, 1976.
16. **Дорминдонтов Ю.П.** Методы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии и их применение в органической химии: Учебное пособие. – Пермь, 2001. – 154 с. – ISBN 5-7944-0132-X.
17. **Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.** Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – Москва: Высшая школа, 1981. – 386 с.
18. **Драго Р.** Физические методы в химии. В 2-х том. – Москва: Мир, 1981. – 288 с.

19. Дроздов В.А., Кузнецов В.В., Рогатинская С.Л. Введение в физико-химические методы анализа: Учебное пособие. Москва: МХТИ им. Менделеева, РХТУ, 1980. – 80 с.
20. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – Москва: Химия, 1976.
21. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видав. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
22. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Г.С. Попова, Л.И. Таратина, Л.Н. Пирожная и др. / Под ред. В.М. Чулановского. – Ленинград: Химия, 1969. – 356 с.: ил.: 266 рис. – Библиогр.: с. 277-355 (1574 назв.).
23. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учеб. пособие / А.В. Василиев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г.Федулина. – Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2007. – 105 с.
24. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений: Учебн. пособие. – Москва: Высш. школа, 1984. – 336 с.
25. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие. Москва: Высш. Школа, 1971. – 264 с.
26. Колебательная спектроскопия: Современные воззрения. Тенденции развития / Х. Хэллэм, Дж. Тернер, И. Битта и др. // Под ред. А. Барнса, У. Орвилл – Томаса / Пер. с англ. М.Р. Алиева, А.В. Боброва, Я.М. Кимельфельда; под. ред. В.Т. Алексаняна. – Москва: Мир, 1981. – 480 с.: ил. – Библиогр.: после гл. (907 назв.). – Предмет. указ.: с. 470-474. – Формул. указ.: с. 475.
27. Крешков А.П. Основы аналитической химии, том 3, Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – Москва: Химия, 1970. – 472 с.
28. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / Пер. с англ. Ю.А. Пентина. – Москва: ИЛ, 1961.
29. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – Бібліогр.: с. 836 (17 назв). – Абетковий показчик: с. 837-863. – ISBN 966-7022-19-6.
30. Литвин Б.Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2009. – 134 с. – ISBN 966-641-118-7.
31. Литвин Б.Л., Романюк А.Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин: Методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарп. національний ун-т ім. В.Стефаника, 2003. – 118 с. – Бібліогр.: с. 114-115 (19 назв) – ISBN 966-640-116-9.
32. Максютин Н.П., Каган Ф.Е., Митченко Ф.А. и др. Методы идентификации лекарственных препаратов. – Москва: Химия, 1985. – 353 с.
33. Мала гірнича енциклопедія. – В 3-х том / За ред. В.С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – ISBN 966-7804-14-3.
34. Маянц Л.С., Алербух Б.С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. – Москва: Наука, 1971.
35. Мельниченко О.М. Вивчення електронних та коливальних спектрів поглинання металохелатних комплексів / О.М. Мельниченко, В.Г. Герасименко, В.С. Бітюцький, Н.В. Соболева // Аграрні вісті, 2008. – № 2-3. – с. 34-37.
36. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Москва: Мир, 1965. – 580 с. – Бібліогр.: с. 215-218 (55 назв).
37. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1966.
38. Накомото К. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений: Монография / Пер. с англ. Христенко Л.В. / Под ред. Ю.А. Пентина. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
39. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии: Учебник. – Москва: Мир; АСТ, 2003. – 684 с.: ил. – Библиогр.: с. 658-661 (67 назв.). – Предмет.указ.: с. 662-673. – ISBN 5-03-003470-6 («Мир»); ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»).
40. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии: Учебном пособи. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.: ил. – (Методы в химии, теоретические основы важнейших спектроскопических методов исследования молекул: ИК, УФ, КР, ЯМР, ЭПР, ФЭС и др.).
41. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. – Москва: Мир, 2006.
42. Семенович Г.Н., Храмова Т.С. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров. Справочник по физической химии полимеров. – Киев, 1985. – Т. 3. – 119 с.
43. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кендалла. – Москва: Мир, 1970.

44. **Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии** / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф, Ф. Диксон и др. – Москва: Мир, 1973.
45. **Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.** Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, Н.А. Донской. – Москва: Мир, 1977. – 580 с.
46. **Смит А.** Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
47. **Соболев В.А., Тертых В.А.** // Ж. Практ. Спектры. – Т.10. – 1969. – с. 928.
48. **Тарутина Л.И., Позднякова Р.Ф.** Спектральный анализ полимеров. Ленинград, 1986.
49. **Чумаевский Н.А.** Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB групп / Монография. – Москва: Наука, 1971. – 242 с. Библиогр. (88 назв).
50. **Физико-химические методы анализа** / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий, О.П. Рябушко. – Москва: Высш. школа, 1968. – 336 с.
51. **Юхневич Г.В.** Инфракрасная спектроскопия воды: Монография. – Москва: Наука, 1973. – 208 с.
52. <http://uk.wikipedia.org>.

Цьомко Марія Іванівна – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазепа Іван Віцентрович – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.