

Дәріс №11

Жақын ИК диапазонындағы спектроскопия. Жақын ИК диапазонындағы спектрометр. Жақын ИК спектроскопиясының практикалық қолданылуы

Инфрақызыл сәулелену электромагниттік спектрдің көрінетін жарық пен микротолқынды сәулеленудің арасындағы бөлігін қамтиды. Инфрақызыл аймақтың толқын ұзындығы шамамен 0,78 мкм-ден 1000 мкм-ге дейін созылады. Спектроскопияда инфрақызыл аймақ бірнеше бөлікке бөлініп қарастырылады. Олардың ішінде жақын инфрақызыл аймақ, әдетте, шамамен 0,78–2,5 мкм аралығын қамтиды. Бұл аймақ толқын саны бойынша шамамен 12800–4000 см⁻¹ диапазонына сәйкес келеді.

Жақын ИК диапазонының ерекшелігі оның молекулалардың негізгі тербелмелі жиіліктерінен гөрі сол тербелістердің обертоңдары мен комбинациялық жолақтарына байланысты спектрлік ақпарат беруінде. Сондықтан жақын ИК спектрлерінде орта және алыс инфрақызыл спектроскопияға қарағанда жолақтар кеңірек және бір-бірімен жиі қабаттасады.

Молекуладағы атомдардың қозғалысы оның тербелмелі және айналмалы энергиясының өзгеруімен байланысты. Молекула электромагниттік сәулені жұтқанда оның энергиясы жоғарырақ кванттық күйге ауысады. Егер жұтылатын фотонның энергиясы молекуланың белгілі бір энергетикалық деңгейлерінің айырмасына сәйкес келсе, спектрде жұтылу жолағы байқалады.

Фотон энергиясы

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

өрнегімен анықталады. Мұнда h – Планк тұрақтысы, ν – сәулелену жиілігі, c – жарықтың вакуумдағы жылдамдығы, λ – толқын ұзындығы. Толқын ұзындығы қысқарған сайын фотон энергиясы артады. Жақын ИК сәулеленуінің энергиясы молекулалардың негізгі тербелмелі деңгейлерін толық қоздыруға жеткілікті болмайтындықтан, бұл аймақта негізінен жоғары тербелмелі деңгейлерге байланысты обертоңдар және бірнеше тербеліс түрінің қосындысынан пайда болатын комбинациялық жолақтар бақыланады.

2. Жақын ИК спектроскопиясының физикалық негіздері

Жақын ИК спектроскопиясы заттың жақын инфрақызыл сәулеленуді жұтуын зерттеуге негізделген. Зерттелетін үлгіге белгілі интенсивтіліктегі сәуле түсіріледі. Үлгі арқылы өткеннен кейін сәулелену интенсивтілігінің өзгеруі тіркеледі. Заттың сәулені жұту қабілеті оның химиялық құрамына, молекулалық құрылымына және концентрациясына байланысты. Спектрді сипаттау кезінде бастапқы сәулелену интенсивтілігі I_0 және үлгіден өткен сәулелену интенсивтілігі I салыстырылады.

Өткізгіштік

$$T = I/I_0$$

арқылы анықталады. Ал оптикалық тығыздық немесе жұтылу шамасы

$$A = -\log_{10} T$$

түрінде өрнектеледі.

Бұл тәуелділік заттың белгілі компоненттерінің концентрациясын анықтауда маңызды. Егер белгілі бір заттың концентрациясы артса, оның сәйкес спектрлік аймақта сәулені жұтуы да өзгереді. Жұтылудың концентрациямен байланысын сандық түрде Бугер–Ламберт–Бер заңымен сипаттауға болады:

$$A = \varepsilon lc.$$

Мұнда ε – берілген толқын ұзындығындағы молярлық жұту коэффициенті, l – сәуленің үлгі ішіндегі оптикалық жол ұзындығы, c – зерттелетін компоненттің концентрациясы. Алайда жақын ИК спектроскопиясында спектрлердің күрделілігіне байланысты бір ғана спектрлік жолақ бойынша концентрацияны тікелей анықтау әрдайым мүмкін емес. Бірнеше жолақтың қабаттасуы нәтижесінде алынған спектр математикалық және статистикалық әдістер арқылы өңделеді.

3. Жақын ИК спектрлерінің қалыптасуы

Молекулалардың тербелмелі энергия деңгейлері квантталған. Екі атомды молекуланың қарапайым гармониялық осциллятор моделі үшін энергия деңгейлері

$$E_v = h\nu(v + 1/2)$$

түрінде жазылады. Мұндағы $v = 0, 1, 2, \dots$ – тербелмелі кванттық сан.

Идеал гармониялық осциллятор үшін негізгі таңдау ережесі $\Delta v = \pm 1$ болады. Бұл жағдайда негізгі тербелмелі ауысулар көбінесе орта инфрақызыл аймақта байқалады. Нақты молекулалар идеал гармониялық осциллятор болып табылмайды. Тербеліс кезінде молекулааралық және атомаралық потенциалдық энергияның ангармониялығы ескеріледі. Сондықтан $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ және одан жоғары ауысулардың ықтималдығы пайда болады. Осындай ауысулар обертоңдар деп аталады және олардың бір бөлігі жақын ИК аймағында байқалады.

Сонымен қатар әртүрлі тербелістердің энергиялары қосылып, комбинациялық жолақтар түзілуі мүмкін. Мысалы, C–H, O–H және N–H байланыстарының тербелістеріне байланысты обертоңдық және комбинациялық жолақтар жақын ИК спектрінде маңызды орын алады. Осыған байланысты жақын ИК спектрі заттың химиялық байланыстары туралы ақпаратпен қатар оның жалпы молекулалық құрамы жөнінде де мәлімет береді.

Жақын ИК спектрлерінің ерекшеліктерінің бірі – спектрлік жолақтардың кең және бір-бірімен қабаттасқан болуы. Орта ИК спектроскопиясында белгілі бір функционалдық топқа сәйкес келетін жолақтарды жеке ажырату салыстырмалы түрде жеңіл болса, жақын ИК аймағында спектрді түсіндіру күрделірек. Сондықтан жақын ИК спектроскопиясында калибрлеу модельдері мен математикалық өңдеу әдістері кеңінен қолданылады. Спектрден алынған мәліметтер статистикалық әдістер арқылы өңделіп, зерттелетін үлгінің құрамы немесе белгілі бір қасиеті анықталады.

4. Жақын ИК спектрометрінің құрылысы

Жақын ИК спектрометрі сәуле көзінен, оптикалық жүйеден, үлгі орналастырылатын бөліктен, монохроматор немесе интерферометрден, детектордан және сигналды өңдеу жүйесінен тұрады.

Сәуле көзі

Жақын ИК спектрометрінде тұрақты және кең спектрлік диапазонда сәуле шығаратын көз қажет. Жақын ИК аймағында вольфрам немесе вольфрам-галогендік шамдар жиі пайдаланылады. Мұндай сәуле көздері жақын ИК диапазонында жеткілікті интенсивті сәуле бере алады.

Оптикалық жүйе

Оптикалық жүйенің міндеті сәулені қалыптастыру, оны үлгіге бағыттау және үлгіден шыққан сәулені детекторға жеткізу болып табылады. Жақын ИК аймағында шыны материалдарының мөлдірлігі шектеулі болғандықтан, арнайы оптикалық материалдар қолданылады. Кварц және басқа да сәйкес оптикалық материалдар спектрометрдің конструкциясына байланысты таңдалады.

Толқын ұзындығын таңдау жүйесі

Спектрометрдің конструкциясына байланысты толқын ұзындығын таңдау үшін дисперсиялық монохроматор немесе Фурье түрлендіруіне негізделген интерферометр қолданылуы мүмкін. Дисперсиялық жүйеде призмалар немесе дифракциялық торлар арқылы әртүрлі толқын ұзындықтары кеңістікте ажыратылады. Ал Фурье түрлендірулі спектрометрде интерферометр сәуленің интерференциялық сигналын қалыптастырады, кейін алынған сигнал математикалық түрлендіру арқылы спектрге айналдырылады.

Үлгімен әрекеттесу

Жақын ИК спектроскопиясының маңызды ерекшелігі – үлгіні әртүрлі геометриялық тәсілдермен зерттеуге мүмкіндік болуы. Сұйық үлгілер кювета арқылы, қатты үлгілер тікелей немесе арнайы ұстағыштар арқылы, ал ұнтақ және түйіршікті материалдар диффузиялық шағылу әдісімен зерттелуі мүмкін. Сонымен қатар сәуленің үлгі арқылы өтуі немесе үлгіден шағылуы тіркеледі. Таңдалған әдіс зерттелетін заттың физикалық күйіне және қажетті аналитикалық ақпаратқа байланысты анықталады.

Детектор

Детектордың негізгі міндеті оптикалық сәулені электрлік сигналға түрлендіру. Жақын ИК диапазонында кремний, қорғасын сульфиді (PbS), индий-галлий-арсенид (InGaAs) сияқты детекторлар спектрдің нақты диапазонына байланысты қолданылуы мүмкін. Детектордан алынған әлсіз электрлік сигнал күшейтіліп, аналогтық-сандық түрлендіргіш арқылы цифрлық мәліметке айналады. Одан кейін компьютерлік жүйе спектрді өңдейді және қажетті аналитикалық параметрді есептейді.

5. Жақын ИК спектрометрінің жұмыс істеу принципі

Спектрометрдің жұмысын бірнеше негізгі кезеңге бөлуге болады. Бірінші кезеңде сәуле көзі кең спектрлі жақын ИК сәулеленуді шығарады. Екінші кезеңде оптикалық жүйе сәулені қалыптастырып, оны зерттелетін үлгіге бағыттайды. Үшінші кезеңде сәуле үлгі арқылы өтеді немесе үлгі бетінен шағылады. Осы кезде молекулалар сәуленің белгілі бір толқын ұзындықтарын жұтады. Үлгіден шыққан сәуле детекторға түседі. Детектор сәулелену интенсивтілігін электрлік сигналға түрлендіреді. Компьютер алынған сигналды өңдеп, толқын ұзындығына немесе толқын санына байланысты спектр құрады. Спектрдің көлденең осінде көбінесе толқын ұзындығы λ немесе толқын саны $\tilde{\nu}$ көрсетіледі. Толқын саны толқын ұзындығына кері шама болып табылады:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda.$$

Толқын саны көбінесе см^{-1} бірлігімен беріледі. Спектрдің тік осінде жұтылу, шағылу немесе өткізгіштік шамасы көрсетіледі. Қазіргі аспаптарда алынған спектрлерді автоматты түрде өңдеуге болады. Спектрді тегістеу, базалық сызықты түзету, нормалау және математикалық түрлендіру сияқты процедуралар аналитикалық нәтижелердің тұрақтылығын арттыруға мүмкіндік береді.

6. Жақын ИК спектроскопиясында үлгіні зерттеу әдістері

Жақын ИК спектроскопиясында үлгінің физикалық күйіне байланысты бірнеше өлшеу тәсілі қолданылады. Өткізу әдісінде сәуле үлгі арқылы өтеді және үлгінің белгілі толқын ұзындықтарындағы жұтылуы анықталады. Бұл әдіс сұйық және мөлдір немесе жартылай мөлдір материалдарды зерттеуге қолайлы.

Шағылу әдісінде сәуле үлгінің бетіне түсіріліп, кері шағылған сәуле тіркеледі. Бұл әдіс қатты үлгілерді, ұнтақтарды және беткі қабатты зерттеуде кең қолданылады. Диффузиялық шағылу әдісінде жарық үлгінің ішіне еніп, көптеген рет шашырағаннан кейін детекторға қайтып келеді. Бұл әдіс ауыл шаруашылығы өнімдері, фармацевтикалық ұнтақтар және тағамдық материалдарды талдауда маңызды. Жақын ИК спектроскопиясының тағы бір маңызды артықшылығы – өлшеуді кейбір жағдайларда үлгіні арнайы дайындамай-ақ жүргізуге болатындығы. Бұл оны өндірістік бақылау үшін ыңғайлы етеді.

7. Жақын ИК спектроскопиясының артықшылықтары

Жақын ИК спектроскопиясының маңызды артықшылықтарының бірі – талдаудың жылдам жүргізілуі. Көптеген үлгілерді бірнеше секунд немесе қысқа уақыт ішінде өлшеуге болады. Екінші артықшылығы – үлгіні дайындау процедурасының салыстырмалы түрде қарапайым болуы. Кей жағдайларда үлгіні еріту, жағу немесе химиялық реагенттермен өңдеу қажет емес. Үшінші артықшылығы – бұзбайтын немесе аз бұзатын талдау мүмкіндігі. Бұл зерттелетін материалды кейін басқа мақсатта пайдалануға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар жақын ИК әдісі өндірістік процестерді үздіксіз бақылауға және автоматтандырылған жүйелерге енгізуге ыңғайлы. Спектрометрді өндірістік желіге орнатып, материалдың құрамын нақты уақытқа жақын режимде бақылауға болады.

Алайда бұл әдістің шектеулері де бар. Жақын ИК спектрлеріндегі жолақтар бір-бірімен қатты қабаттасатындықтан, спектрді тікелей интерпретациялау күрделі. Көп жағдайда сенімді нәтиже алу үшін эталондық үлгілер негізінде калибрлеу моделін құру қажет.

Сонымен қатар өлшеу нәтижесіне үлгінің температурасы, ылғалдылығы, бөлшек өлшемі, тығыздығы және бетінің күйі әсер етуі мүмкін. Сондықтан аналитикалық әдісті әзірлеген кезде өлшеу жағдайларын тұрақтандыру маңызды.

8. Жақын ИК спектроскопиясының практикалық қолданылуы

Жақын ИК спектроскопиясы қазіргі уақытта көптеген ғылыми және өндірістік салаларда қолданылады. Оның негізгі себебі – талдаудың жылдамдығы, үлгіні аз дайындау қажеттілігі және көп компонентті жүйелерді зерттеу мүмкіндігі. Ауыл шаруашылығында жақын ИК спектроскопиясы дәнді дақылдардың, ұнның және жемнің құрамын анықтауда пайдаланылады. Спектр арқылы ылғал мөлшері, ақуыз, май және басқа компоненттер жөнінде ақпарат алуға болады. Мысалы, астық өнімдерін қабылдау кезінде олардың сапасын жылдам бағалау үшін спектрометриялық әдіс қолданылуы мүмкін.

Тағам өнеркәсібінде ет, сүт өнімдері, ұн, жарма, жеміс-жидек және басқа өнімдердің құрамын бақылау үшін пайдаланылады. Әдіс өнімдегі ылғалдың, майдың және ақуыздың мөлшерін бағалауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар шикізат пен дайын өнім сапасын өндіріс барысында бақылауға болады. Фармацевтикалық өндірісте жақын ИК спектроскопиясы шикізатты сәйкестендіру, таблеткалардың құрамын бақылау және өндірістік процестерді мониторингтеу үшін қолданылады. Спектрлік ақпарат арқылы материалдың біркелкілігі мен белгілі компоненттердің мөлшеріне байланысты параметрлер бағаланады.

Медицина және биомедициналық зерттеулерде жақын ИК сәулеленуі биологиялық ұлпалардың оптикалық қасиеттерін зерттеу үшін қолданылады. Кейбір жүйелерде жақын ИК аймағындағы сәуленің ұлпа арқылы өту ерекшеліктері физиологиялық процестерді зерттеуге мүмкіндік береді. Мұнай-химия және химия өнеркәсібінде көмірсутектердің құрамын, шикізат сапасын және технологиялық процестерді бақылау мақсатында спектроскопиялық әдістер қолданылады. Полимерлер мен материалтануда полимерлердің құрамын, қоспалардың болуын және материал қасиеттерінің өзгеруін бақылауға болады. Экологиялық мониторингте су, топырақ және басқа табиғи материалдардың құрамын бағалауға жақын ИК спектроскопиясы қолданылуы мүмкін. Бұл әдіс көптеген үлгілерді жылдам скринингтен өткізуге мүмкіндік береді. Өндірістік автоматтандыруда жақын ИК спектрометрлері технологиялық желілерге біріктіріліп, шикізат пен дайын өнім сапасын үздіксіз бақылау жүйесінің құрамына енгізіледі. Мұндай жағдайда спектрометрден алынған мәліметтер автоматты басқару жүйесіне беріліп, технологиялық процесті реттеуге пайдаланылуы мүмкін.

9. Спектрлерді математикалық өңдеу

Жақын ИК спектроскопиясында спектрлердің күрделі болуы математикалық өңдеудің маңызын арттырады. Көп жағдайда бір спектрлік аймақта бірнеше компоненттің сигналдары қабаттасып жатады. Сондықтан спектроскопиялық мәліметтерді өңдеуде көпөлшемді статистикалық әдістер пайдаланылады. Оларға негізгі компоненттер әдісі, регрессиялық модельдер және басқа хемометриялық тәсілдер жатады.

Хемометрия спектрлік мәліметтер мен зерттелетін физика-химиялық параметрлер арасындағы байланысты анықтауға мүмкіндік береді. Алдымен құрамы немесе қасиеті белгілі эталондық үлгілердің спектрлері өлшенеді. Осы мәліметтер негізінде калибрлеу моделі жасалады. Кейін белгісіз үлгінің спектрі осы модельге енгізіліп, оның қажетті параметрі есептеледі. Мысалы, дән үлгілерінің ылғалдылығы белгілі бірнеше эталондық үлгі зерттеліп, олардың спектрлері алынады. Спектр мен ылғал мөлшері арасындағы статистикалық байланыс анықталғаннан кейін жаңа үлгінің спектрі өлшеніп, оның ылғалдылығын бағалауға болады.

Осылайша жақын ИК спектроскопиясы тек оптикалық өлшеу әдісі ғана емес, спектрлік мәліметтерді математикалық өңдеуді қамтитын аналитикалық технология болып табылады.

10. Жақын ИК спектроскопиясының жалпы маңызы

Жақын инфрақызыл спектроскопия – молекулалардың обертондық және комбинациялық тербелістеріне байланысты сәулені жұту ерекшеліктерін зерттейтін

заманауи спектроскопиялық әдіс. Оның көмегімен заттың химиялық құрамы мен кейбір физика-химиялық қасиеттері туралы ақпарат алуға болады. Жақын ИК спектрометрі сәуле көзі, оптикалық жүйе, үлгі ұстағыш, толқын ұзындығын таңдау жүйесі немесе интерферометр, детектор және компьютерлік өңдеу жүйесінен тұрады.

Әдістің маңызды ерекшеліктері – жылдам өлшеу, үлгіні дайындаудың қарапайымдылығы, көптеген жағдайда бұзбай зерттеу мүмкіндігі және өндірістік процестерді автоматты бақылауға бейімділігі. Сонымен бірге спектрлік жолақтардың қабаттасуы және үлгі қасиеттерінің өлшеу нәтижесіне әсер етуі әдісті қолдануда калибрлеу мен математикалық өңдеуді қажет етеді. Қазіргі уақытта жақын ИК спектроскопиясы ауыл шаруашылығында, тағам өнеркәсібінде, фармацевтикада, химия өндірісінде, мұнай-химияда, материалтануда, биомедицинада және экологиялық зерттеулерде маңызды аналитикалық құрал ретінде пайдаланылады.

Бақылау сұрақтары:

1. Жақын инфрақызыл диапазон деп қандай спектрлік аймақ аталады?
2. Жақын ИК спектроскопиясының физикалық негізі қандай?
3. Жақын ИК спектрлерінде обертондық жолақтардың пайда болу себебі неде?
4. Комбинациялық жолақтар қалай қалыптасады?
5. Жақын ИК спектрометрінің негізгі бөліктерін атаңыз және олардың қызметін түсіндіріңіз.
6. Жақын ИК спектрометрінде қандай сәуле көздері мен детекторлар қолданылады?
7. Өткізу және шағылу әдістерінің айырмашылығы қандай?
8. Жақын ИК спектроскопиясының негізгі артықшылықтары қандай?
9. Жақын ИК спектрлерін түсіндіру не себепті орта ИК спектрлеріне қарағанда күрделірек?
10. Жақын ИК спектроскопиясы ауыл шаруашылығы мен тағам өнеркәсібінде қандай мақсатта қолданылады?
11. Фармацевтикалық өндірісте жақын ИК спектроскопиясының қандай қолданылу бағыттары бар?
12. Жақын ИК спектроскопиясында хемометриялық әдістердің маңызы қандай?
13. Жақын ИК спектроскопиясының өндірістік процестерді бақылаудағы мүмкіндіктерін түсіндіріңіз.
14. Жақын ИК спектроскопиясының негізгі шектеулері қандай?
15. Жақын ИК спектроскопиясының қазіргі заманғы аналитикалық зерттеулердегі маңызын сипаттаңыз.