

Дәріс №12

Үлгі спектрлерін өлшеу және үлгіні дайындау әдістері (мысалы, KBr) жұқа таблеткалар түрінде

Инфрақызыл спектроскопияда зерттелетін заттың химиялық құрылымы мен молекулалық құрамын анықтау үшін оның инфрақызыл сәулеленуді жұту спектрі тіркеледі. Спектрдің сапасы тек спектрометрдің техникалық сипаттамаларына ғана емес, сонымен қатар зерттелетін үлгінің дұрыс дайындалуына да тәуелді.

Инфрақызыл сәуле үлгі арқылы өткен кезде молекулалар белгілі бір жиіліктердегі сәулені жұтады. Нәтижесінде спектрде жұтылу жолақтары пайда болады. Бұл жолақтардың орналасуы мен интенсивтілігі молекуладағы химиялық байланыстардың тербелістеріне байланысты. Үлгіні дұрыс дайындамау спектрдің бұрмалануына, жолақтардың интенсивтілігінің өзгеруіне, базалық сызықтың ауытқуына немесе қосымша жолақтардың пайда болуына әкелуі мүмкін. Сондықтан ИҚ спектроскопиялық талдаудың маңызды кезеңдерінің бірі – үлгіні өлшеу әдісін дұрыс таңдау. Үлгінің агрегаттық күйіне, мөлшеріне, химиялық қасиетіне және зерттеу мақсатына байланысты әртүрлі дайындау әдістері қолданылады.

2. Үлгі спектрлерін өлшеудің негізгі әдістері

ИҚ спектроскопиясында үлгілерді зерттеудің негізгі тәсілдері:

- сәулені өткізу әдісі;
- диффузиялық шағылу әдісі;
- айналық шағылу әдісі;
- әлсіреген толық ішкі шағылу әдісі (ATR);
- газ үлгілерін арнайы газ кюветаларында зерттеу.

Өткізу әдісінде инфрақызыл сәуле зерттелетін үлгі арқылы өтеді. Үлгіге түскен сәуле интенсивтілігі I_0 , үлгі арқылы өткен сәуле интенсивтілігі I деп белгіленсе, өткізгіштік

$$T = I/I_0$$

өрнегімен анықталады.

Жұтылу шамасы

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

теңдеуімен есептеледі. Бұл әдіс классикалық ИҚ спектроскопиясында кеңінен қолданылған және көптеген қатты, сұйық және газ тәрізді үлгілерді зерттеуге мүмкіндік береді.

3. Қатты үлгілерді дайындау

Қатты заттарды ИҚ спектроскопиясында бірнеше тәсілмен зерттеуге болады. Зерттелетін заттың қасиетіне байланысты оны ұнтақтап, мөлдір матрицаға енгізуге немесе арнайы шағылу әдістерін қолдануға болады. Қатты үлгілер үшін кең таралған дәстүрлі әдістердің бірі – KBr таблеткасын дайындау. Бұл әдісте зерттелетін зат өте ұсақ ұнтақ түріне дейін майдаланып, калий бромидімен (KBr) араластырылады. Алынған қоспа жоғары қысымда престеліп, мөлдір немесе жартылай мөлдір жұқа таблетка түріне келтіріледі. KBr таблеткасының негізгі артықшылығы – калий бромидінің орта және жақын инфрақызыл аймақтардың едәуір бөлігінде салыстырмалы түрде мөлдір болуы. Сондықтан зерттелетін заттың жұтылу жолақтарын спектрде анық тіркеуге мүмкіндік береді.

4. Сұйық үлгілерді дайындау

Сұйық заттарды ИҚ спектроскопиясында арнайы кюветалар арқылы зерттеуге болады. Кюветаның терезелері ИҚ сәулені жақсы өткізетін материалдардан дайындалады. Сұйық үлгі екі мөлдір терезенің арасына орналастырылады. Терезелер арасындағы қабаттың қалыңдығы үлгінің концентрациясы мен жұтылу қабілетіне байланысты таңдалады. Егер үлгі сәулені тым күшті жұтса, спектрдегі жолақтар толық қанығып кетуі мүмкін. Сондықтан сұйық үлгінің қабат қалыңдығын дұрыс таңдау маңызды. Көптеген органикалық сұйықтықтарды зерттеу үшін арнайы ИҚ мөлдір терезелер пайдаланылады. Мысалы, NaCl немесе KBr негізіндегі оптикалық элементтер қолданылуы мүмкін. Олардың таңдалуы зерттелетін спектрлік диапазонға және үлгінің химиялық қасиетіне байланысты.

5. Газ тәрізді үлгілерді дайындау

Газдардың концентрациясы әдетте сұйық немесе қатты үлгілерге қарағанда төмен болғандықтан, газдардың ИҚ спектрін өлшеу кезінде сәуленің үлгімен әрекеттесу жолын ұзарту қажет. Газ тәрізді үлгілер арнайы газ кюветаларына енгізіледі. Кюветаның оптикалық жол ұзындығы жеткілікті үлкен болуы мүмкін. Бұл газ молекулаларының сәулені жұту ықтималдығын арттырып, спектрлік жолақтарды анық тіркеуге мүмкіндік береді. Газ кюветасын дайындау кезінде оның герметикалығы маңызды. Сонымен қатар сыртқы атмосферадағы су буы мен көмірқышқыл газының спектрге әсерін ескеру қажет.

6. KBr әдісінің физикалық негізі

KBr таблетка әдісі қатты заттардың ИҚ спектрін өткізу әдісімен өлшеуге негізделген.

KBr — калий бромиді, иондық қосылыс. Оның ИҚ спектроскопиясында қолданылуының басты себебі — сәйкес спектрлік аймақта оның сәулені салыстырмалы түрде аз жұтуы.

Зерттелетін қатты зат алдымен өте ұсақ бөлшектерге дейін майдаланады. Содан кейін ол кептірілген KBr ұнтағымен біркелкі араластырылады. Қоспа арнайы пресс-қалыпқа салынып, жоғары қысым әсерімен престеледі. Нәтижесінде диаметрі бірнеше миллиметрден бірнеше сантиметрге дейін болуы мүмкін жұқа мөлдір таблетка алынады. Таблетка спектрометрдің үлгі бөліміне орналастырылады. Инфрақызыл сәуле таблетка арқылы өткен кезде зерттелетін заттың молекулалары белгілі бір жиіліктердегі сәулені жұтады. Детектор осы өзгерістерді тіркейді.

7. KBr таблеткасын дайындау

KBr таблеткасын дайындаудың бірнеше негізгі кезеңі бар. Бірінші кезең — KBr дайындау.

KBr ұнтағы ылғалдан жақсы қорғалуы қажет. Калий бромиді гигроскопиялық болғандықтан, ауадағы ылғалды сіңіре алады. Егер KBr құрамында су мөлшері жоғары болса, алынған спектрде суға байланысты қосымша жұтылу жолақтары пайда болуы мүмкін. Сондықтан қолданар алдында KBr жеткілікті түрде кептіріледі және оны дайындау мен сақтау кезінде ылғалдың әсерін азайту қажет. Екінші кезең — зерттелетін затты майдалау. Қатты үлгі өте ұсақ ұнтаққа айналдырылады. Бөлшектердің өлшемі біркелкі болғаны дұрыс. Үлгінің ірі бөлшектері инфрақызыл сәулені шашыратып, спектрдің базалық сызығын бұрмалауы мүмкін. Үшінші кезең — үлгіні KBr-пен араластыру. Зерттелетін заттың аз мөлшері KBr-дың әлдеқайда көп мөлшерімен біркелкі араластырылады. Нақты масса қатынасы зерттелетін заттың ИҚ сәулені жұту қабілетіне байланысты таңдалады. Төртінші кезең — қоспаны престоу. Дайын қоспа арнайы пресс-қалыпқа орналастырылады. Гидравликалық немесе механикалық пресс арқылы жоғары қысым беріледі. Қысым әсерінен ұнтақ бөлшектері тығыздалып, механикалық тұрғыдан біртұтас жұқа таблетка түзіледі. Бесінші кезең — таблетканы спектрометрге орналастыру. Дайын таблетка үлгі ұстағышқа абайлап орналастырылады. Таблетканың бетінде жарықшақтар, бұлдыр аймақтар немесе механикалық ақаулардың болмауы маңызды.

8. Үлгі мен KBr мөлшерінің арақатынасы

KBr таблеткасын дайындауда зерттелетін заттың мөлшерін дұрыс таңдау өте маңызды. Егер үлгі мөлшері тым көп болса, оның жұтылуы өте жоғары болып, спектрдегі негізгі жолақтар қанығып кетуі мүмкін. Мұндай жағдайда жолақтардың пішінін және интенсивтілігін дұрыс анықтау қиындайды. Егер үлгі мөлшері тым аз болса, керісінше, спектрлік сигнал әлсіз болады және әлсіз жолақтарды анықтау қиындайды. Сондықтан үлгі концентрациясы зерттелетін заттың жұту коэффициентіне және спектрдің қажетті сапасына байланысты таңдалады. KBr таблеткасында зерттелетін зат матрица ішінде біркелкі таралуы керек. Қоспаның біркелкі араласпауы спектрдің қайталанғыштығын төмендетеді.

9. Таблетканың сапасына әсер ететін факторлар

KBr таблеткасының сапасына бірнеше фактор әсер етеді.

Біріншісі — ылғал. KBr ылғалды оңай сіңіретіндіктен, оның құрамындағы су спектрге кедергі келтіруі мүмкін.

Екіншісі – бөлшек өлшемі. Үлгі бөлшектері жеткілікті дәрежеде ұсақталмаса, жарықтың шашырауы артады.

Үшіншісі – араластыру біркелкілігі. Үлгі KBr ішінде біркелкі таралуы қажет.

Төртіншісі – престоу қысымы. Қысым жеткіліксіз болса, таблетка механикалық тұрғыдан әлсіз және бұлдыр болуы мүмкін. Ал дұрыс таңдалған қысым тығыз әрі біркелкі таблетка түзуге мүмкіндік береді.

Бесіншісі – таблетканың қалыңдығы. Таблетка тым қалың болған жағдайда инфрақызыл сәуленің жұтылуы артып, спектр жолақтары қанығуы мүмкін.

10. Үлгі спектрін өлшеу тәртібі

Үлгі спектрін өлшеу алдында спектрометрді жұмыс режиміне дайындау қажет. Аспаптың оптикалық жүйесі, сәуле көзі және детекторлары тұрақты жұмыс жағдайына келгеннен кейін фондық спектр жазылады. Фондық спектр үлгісіз немесе бос үлгі ұстағыш жағдайында тіркеледі. Оның мақсаты – аспаптың және қоршаған ортаның спектрлік әсерін ескеру.

Содан кейін зерттелетін үлгі спектрометрге орналастырылады және өлшеу жүргізіледі.

Заманауи Фурье түрлендірулі ИҚ спектрометрлерінде алдымен интерферограмма тіркеледі. Одан кейін Фурье түрлендіруі арқылы интерферограмма жиілік немесе толқын саны бойынша спектрге айналдырылады. Өлшеу аяқталғаннан кейін спектрдің сапасы бағаланады. Негізгі жұтылу жолақтарының орналасуы, интенсивтілігі, базалық сызықтың тұрақтылығы және бөгде жолақтардың болуы тексеріледі.

11. Спектрді өңдеу

Өлшенген спектр бастапқы күйінде бірден талдауға жарамды болмауы мүмкін. Сондықтан оны белгілі бір математикалық өңдеу процедураларынан өткізу қажет. Спектрдің негізгі параметрлерінің бірі – жұтылу шамасы. Ол өткізгіштік арқылы анықталады:

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

Мұндағы T – үлгінің өткізгіштігі.

Кейбір жағдайларда спектрдің базалық сызығын түзету қажет болады. Сонымен қатар шу деңгейін төмендету, спектрді нормалау және жеке спектрлік жолақтарды талдау әдістері қолданылуы мүмкін. Спектрді өңдеу кезінде бастапқы эксперименттік мәліметтерді сақтап қалу маңызды. Өйткені шамадан тыс математикалық өңдеу спектрдің шынайы пішінін өзгертіп жіберуі мүмкін.

12. KBr таблетка әдісінде кездесетін қателер

KBr таблеткасын дайындау кезінде жиі кездесетін қателердің бірі – KBr құрамындағы ылғалдың көп болуы. Бұл жағдайда спектрде суға байланысты жолақтар пайда болуы мүмкін.

Екінші қате – үлгінің жеткіліксіз майдалануы. Ірі бөлшектер сәулені шашыратып, спектрдің базалық сызығын бұрмалайды.

Үшінші қате – үлгінің KBr ішінде біркелкі таралмауы. Мұндай жағдайда бір үлгіден бірнеше рет өлшеу жүргізгенде нәтижелер арасында айырмашылық пайда болуы мүмкін.

Төртінші қате – үлгінің шамадан тыс көп болуы. Бұл жағдайда негізгі спектрлік жолақтар өте күшті болып, детектордың өлшеу диапазонынан шығуы мүмкін.

Бесінші қате – таблетканың механикалық ақаулары. Жарықшақтар мен біркелкі емес қалыңдық сәуленің шашырауына әсер етеді.

KBr таблетка әдісінің бірнеше маңызды артықшылығы бар. Біріншіден, қатты органикалық және бейорганикалық заттардың кең ауқымын зерттеуге мүмкіндік береді. Екіншіден, үлгі спектрометрдің өткізу режимінде өлшенетіндіктен, спектрлік жолақтарды жоғары сапамен тіркеуге болады. Үшіншіден, дұрыс дайындалған таблеткада үлгі біркелкі таралып, жақсы қайталанғыш нәтиже алуға болады. Төртіншіден, әдіс салыстырмалы түрде қарапайым және зертханалық тәжірибеде кең қолданылған.

КВr әдісінің негізгі шектеулерінің бірі – үлгіні дайындауға уақыт қажет болуы. Сонымен қатар таблетканы дайындау үшін арнайы пресс және пресс-қалып қажет. Әдіс ылғалға сезімтал. КВr атмосфералық ылғалды сіңіретіндіктен, үлгіні дайындау жағдайларын бақылау қажет. Сондай-ақ кейбір заттар престеу кезінде химиялық немесе физикалық өзгеріске ұшырауы мүмкін. Сондықтан үлгінің қасиетін алдын ала ескеру керек. Қазіргі ИҚ спектроскопиясында АTR әдісінің кең таралуына байланысты КВr таблетка әдісі кейбір зерттеулерде бұрынғыға қарағанда сирек қолданылғанымен, ол қатты үлгілердің сапалы ИҚ спектрлерін алу үшін маңызды классикалық әдіс болып қала береді.

Үлгі дайындау әдісін таңдау зерттелетін материалдың қасиетіне байланысты жүргізіледі.

Қатты ұнтақ тәрізді үлгілер үшін КВr таблеткасы немесе диффузиялық шағылу әдісі қолданылуы мүмкін. Сұйық үлгілер арнайы кюветаларда немесе АTR құрылғысында зерттеледі. Газ тәрізді заттар ұзын оптикалық жолы бар газ кюветаларында зерттеледі.

Егер үлгіні дайындауды барынша жеңілдету қажет болса, АTR әдісі қолайлы болуы мүмкін. Ал жоғары сапалы өткізу спектрін алу қажет болған жағдайда КВr таблетка әдісі тиімді.

Қорытынды

ИҚ спектроскопиясында үлгіні дұрыс дайындау спектрдің сапасы мен өлшеудің қайталанғыштығын анықтайтын маңызды факторлардың бірі болып табылады. Үлгінің агрегаттық күйіне және зерттеу мақсатына байланысты өткізу, шағылу және АTR сияқты әртүрлі әдістер қолданылады. Қатты үлгілерді зерттеудің классикалық әдістерінің бірі – КВr таблеткасын дайындау. Бұл әдісте зерттелетін зат ұсақ ұнтаққа дейін майдаланып, кептірілген КВr-пен біркелкі араластырылады және жоғары қысымда престеліп, жұқа таблетка түріне келтіріледі.

КВr-дың инфрақызыл сәулені салыстырмалы түрде жақсы өткізуі зерттелетін заттың спектрін тіркеуге мүмкіндік береді. Таблетканың сапасына КВr тазалығы мен құрғақтығы, үлгінің бөлшек өлшемі, қоспаның біркелкілігі, престеу қысымы және таблетка қалыңдығы әсер етеді.

Үлгі спектрін өлшеу кезінде алдымен фондық спектр тіркеліп, содан кейін зерттелетін үлгінің спектрі алынады. Алынған мәліметтер математикалық өңдеуден өткізіліп, заттың молекулалық құрылымы мен химиялық құрамына байланысты қорытынды жасалады.

Бақылау сұрақтары:

1. ИҚ спектроскопиясында үлгіні дұрыс дайындаудың маңызы қандай?
2. Үлгі спектрлерін өлшеудің қандай негізгі әдістері бар?
3. Өткізу әдісінің физикалық негізі қандай?
4. КВr таблетка әдісі қандай мақсатта қолданылады?
5. Неліктен КВr ИҚ спектроскопиясында матрица ретінде пайдаланылады?
6. КВr таблеткасын дайындаудың негізгі кезеңдерін атаңыз.
7. Неліктен зерттелетін қатты үлгіні өте ұсақ ұнтаққа дейін майдалау қажет?
8. КВr құрамындағы ылғал спектр нәтижесіне қалай әсер етеді?
9. Үлгі мен КВr мөлшерінің дұрыс арақатынасының маңызы неде?
10. КВr таблеткасының сапасына қандай факторлар әсер етеді?
11. Сұйық және газ тәрізді үлгілерді ИҚ спектроскопиясында қалай дайындайды?
12. Фондық спектр не үшін тіркеледі?
13. ИҚ спектрін өңдеу кезінде қандай математикалық операциялар орындалуы мүмкін?
14. КВr таблетка әдісінің артықшылықтары мен шектеулері қандай?
15. Қатты үлгі үшін КВr таблетка әдісін немесе АTR әдісін таңдауға қандай факторлар әсер етеді?