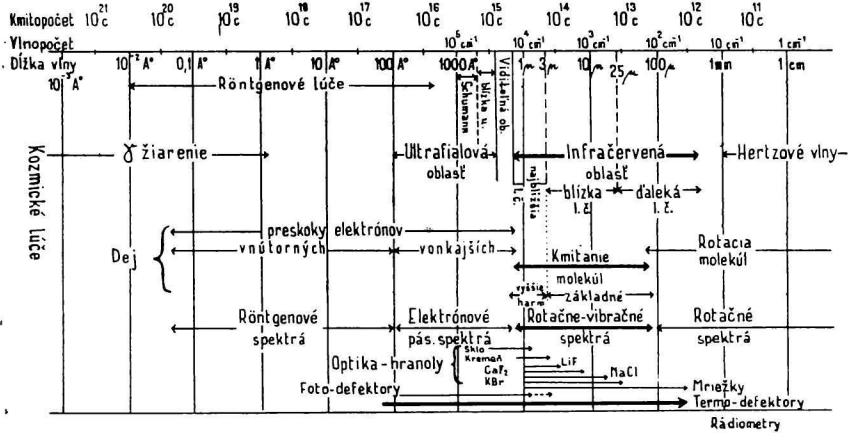


INFRAČERVENÁ SPEKTROGRAFIA, JEJ POUŽITIE VO VÝSKUME A V PRIEMYSELE*

Elektromagnetické vlny, ktorými sa šíri každé žiarenie, usporiadajú sa podľa stúpajúcich vlnových dĺžok do elektromagnetického spektra. Spektrum začína kozmickým žiarením, pokračuje cez gama-žiarenie, röntgenové žiarenie, ultrafialové, viditeľné a infračervené k rádiovým vlnám a ďalej až k pomaly sa meniacim elektrickým poliam. Aký druh spektra v každej oblasti vlnových dĺžok leží, znázorňuje obrázok č. 1, v ktorom pre každú oblasť je vyznačený súčasne aj dej, ktorému žiarenie pripisujeme, vhodná optika pre spektrálny rozklad a detektor žiarenia.



Obr. 1. Elektromagnetické spektrum.

V celom elektromagnetickom spektre sa dá pozorovať zjav absorpcie. Najjednoduchšou formou, ktorou sa tento zjav prejavuje, je sníženie intenzity žiarenia, ktoré prešlo cez nejaký predmet. Vo viditeľnej časti spektra takáto absorpcia spôsobuje farbu predmetu. Ak sa absorbuje všetko dopadajúce svetlo, javí sa predmet čiernym, ak sa odstráni iba časť svetla, javí sa farebným podľa toho, ktorá časť viditeľného spektra sa absorbovala. Voda, vzduch, čistý benzén a mnohé iné látky neabsorbujú svetelné lúče v oblasti viditeľného spektra, ale každá z týchto látok absorbuje niektorú inú časť z celého rozsahu spektra. Hoci tieto látky nemajú farbu, majú charakteristické absorpčné spektrum predovšetkým v infračervenej oblasti a podľa toho ich môžeme rozpoznávať. Infračervené spektrum sa zisťuje infračerveným spektrografom, ktorým možno zbrať rozdiely medzi dvoma veľmi podobnými látkami tak jasne,

* Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

ako sa dá zistiť rozdiel medzi červeným a zeleným sklom. Napríklad cis-bután a transbután majú celkom rozdielnu absorpciu v oblasti vlnovej dĺžky 15μ , a preto sa dajú od seba dobre rozlíšiť.

Vznik infračervených spektier.

Zmenu celkovej energie molekuly, ak odhliadneme od jej translačného pohybu, môžeme vyjadriť ako súčet zmien energie elektrónovej E vibračnej E_v a rotačnej E_r :

$$E = E_e + E_v + E_r .$$

Elektrónová energia súvisí s umiestením elektrónov na rôznych elektrónových hladinách, energia vibračná súvisí s kmitaním atomov v molekule a energia rotačná s otáčaním sa molekuly okolo ťažiska. Preskokom elektrónov na rôzne elektrónové hladiny sa vysiela alebo absorbuje žiarenie o kmitočte ν_e . Potom zmena v elektrónovej energii sa môže vyjadriť ako súčin Planckovej konštanty a kmitočtu ν_e

$$E_e = h \nu_e .$$

Rovnako zmena energie vibračnej

$$E_v = h \nu_v$$

a zmena energie rotačnej

$$E_r = h \nu_r ,$$

pričom ν_v a ν_r sú kmitočty absorbovaného alebo vysiellaného žiarenia pri zmene kmitania atomov v molekule, alebo pri zmene otáčania molekúl okolo ťažiska.

Zmena celkovej energie molekuly sa podľa toho rovná:

$$E = h (\nu_e + \nu_v + \nu_r) .$$

Pri obvyklých laboratórnych podmienkach je rotačná energia molekuly oveľa menšia, ako jej energia vibračná a táto je opäť veľmi malá oproti energii elektrónovej. Ak dopadne svetelné kvantum s kmitočtom ν na molekulu, môže ho molekula absorbovať, pričom prejde do stavu s vyššou energiou. Podľa veľkosti absorbovanej energie sa zmení rotačný, vibračný, prípadne aj elektrónový stav molekuly. Infračervená spektroskopia pracuje s vlnovými dĺžkami od 1 až po 25μ teda so žiarením s takou energiou, ktorá spôsobuje zmenu vo vibračne-rotačnom kvantovom stave molekuly. Vznik infračervených spektier je preto v priamom vzťahu s prirodzeným kmitaním atomov, ktoré molekulu skladajú.

Všetky atomy viazané v molekule kmitajú voľne s určitým charakteristickým kmitočtom. Amplitúdy týchto kmitaní sú extrémne krátke 10^{-9} až 10^{-10} cm a ich kmitočet je 10^{13} až 10^{14} kmitov za sec. Nakoľko tieto kmitočty sú rádovo rovnaké ako kmitočty infračerveného žiarenia, jestvuje priamy vzťah medzi dopadajúcim žiarením a kmitaním atomov v molekulách. Ak atomy v molekule kmitajú takým spôsobom, že sa zmeny v rozdelení elektrického náboja molekuly harmonicky opakujú, môže podľa klasickej elektromagnetickej teórie takýto oscilujúci dipól

vysielať alebo absorbovať žiarenie vlastného kmitočtu. Z toho vyplýva, že pri takejto rezonancii sa môže žiarenie čiastočne alebo celkom absorbovať len vtedy, keď kmitočty dopadajúceho žiarenia súhlasia s intramolekulovými kmitočtami. Absorbovaním žiarenia sa jeho intenzita zmenší.

Ak vzorku čistej látky postupne ožarujeme infračervenými lúčmi, ktorých vlnová dĺžka sa plynule mení a percentá neabsorbovaného žiarenia nanášame ako funkciu vlnových dĺžok, získame graf infračerveného spektra. Toto spektrum je obrazom vnútramolekulových pohybov v skúmanej oblasti. Hoci tento pohyb sa zdá byť veľmi složitým, z podrobnej analýzy vyplýva, že je kombináciou a násobkom určitého počtu jednoduchých základných kmitov. Každý z týchto jednoduchých kmitov nazývame „normálnym kmitaním“ molekuly. Je to taký spôsob kmitania, pri ktorom ťažisko molekuly sa nepohybuje, zatiaľ čo rovnocenné atómové skupiny vykonávajú približne jednoduchý harmonický pohyb. Hoci ktorá nelineárna molekula, složená z n atómov, môže mať $3n-6$ takýchto normálnych kmitaní. Lineárna molekula ich má $3n-5$. Počet normálnych kmitaní atómov v molekule vyplynie z ďalšej úvahy. Každý atom, ktorý sa zúčastňuje stavby molekuly, má pre svoj pohyb v priestore 3 stupne voľnosti. Všetky atomy v molekule majú ich (teda $3n$, z čoho treba odčítať 3 stupne voľnosti na translačný pohyb molekuly ako celku a 3 stupne na rotáciu molekuly okolo troch hlavných osí. Až na niektoré osobitné prípady vzájomného ovplyvňovania každé normálne kmitanie je prakticky nezávislé od ostatných normálnych kmitaní, a preto všetky pôsobia súčasne, pričom si však zachovávajú svoj charakteristický kmitočet. Z toho vyplýva, že infračervené spektrum molekuly bude mať určitý počet súlných absorpčných pásov, prislúchajúcich niektorým z týchto $3n-6$ normálnych kmitaní a ďalej celý počet slabších pásov, ktoré vznikajú kombináciou s inými alebo sú násobkom tých istých základných kmitov (vyššie harmonické kmity). U nesymetrických molekúl sú všetky normálne kmitania „aktívne“, t. j. spôsobujú absorpciu. U symetrických kmitaní, ktoré nie sú spojené so zmenou dipólového momentu, sú inaktívne. Absorpcia sa zvyčajne prejaví ako absorpčný „pás“, ktorý vytína určitú úzku oblasť spektra, pričom šírka takéhoto pásu závisí od toho, do akej miery je jeden vibračný prechod spojený so zmenou celého radu rotačných kvantových stavov molekuly.

Rozbor infračerveného spektra je vlastne rozborom kmitového mechanizmu molekuly.

Predstavu normálneho kmitania môžeme objasniť na mechanickom modeli molekuly. Predstavme si model benzénovej molekuly C_6H_6 skonštruovaný zo závaží, ktorých masa je v pomere 12:1, podobne ako masa atómov uhlíka a vodíka. Tieto závažia spájajú pospolu oceľové struny. Napnime teraz všetkých 6 párov závaží tak, aby sa vodíky vychýlili 12 ráz ďalej zo svojej rovnovážnej polohy ako uhlíky. Ak potom závažia uvoľníme, rozkmitajú sa dopredu a dozadu, pozdĺž spájajúcej väzby. Ťažisko celého modelu zotrúva v pokoji. Toto je jeden z 30 možných

druhov charakteristického kmitania modelu s určitým presne definovaným kmitočtom a môžeme ho presne zmerať stroboskopom. Iný spôsob benzénového kmitania vznikne, keď vychýlime 6 uhlíkových závaží nad rovinu modelu a 6 vodíkových závaží do 12 ráz väčšej vzdialenosti pod ňu a potom ich súčasne uvoľníme.

Keby sme model udreli kladivom, na prvý pohľad by sa zdalo, že závažia vykonávajú složitý pohyb, ktorý nie je v nijakom vzťahu s uvedenými spôsobmi kmitania. Len čo by sme však tieto pohyby fotografovali stroboskopičkou kamerou, postupne prispôsobovanou na jednotlivé kmitočty normálnych kmitaní, zistili by sme, že všetky tieto zdanlivo chaotické pohyby sú výslednicou 30 možných charakteristických kmitov.

Infračervený spektrograf skúma benzénovú molekulu rovnakým spôsobom, ako to robí stroboskop pri analyzovaní kmitov mechanického modelu. Nakoľko kmitočty závisia od atomov skladajúcich molekulu, ďalej od síl, ktoré vzdorujú napínaniu a deformácii chemických väzieb, ako aj od rozdelenia náboja v molekule a od jeho zmien s kmitaním atomov, má stanovenie kmitočtov z infračervených spektier podstatný význam.

Ich stanovenie napomáha napríklad pri riešení štruktúry organických látok. Spôsob postupu sa dá objasniť na mechanickom modeli molekuly chloroformu $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}$, ktorá má iba jednu väzbu $\text{C}-\text{H}$. Ak natiahneme strunu, ktorá spája uhlíkové a vodíkové závažie a potom ju uvoľníme, bude uhlíkové a vodíkové závažie rýchle kmitať s charakteristickým kmitočtom. Chlórové závažia sú však oveľa ťažšie a preto kmitajú pomalšie. Pozorujeme teda jednak nižší kmitočet $\text{C}-\text{Cl}$ väzby a jednak vyšší kmitočet $\text{C}-\text{H}$ väzby. Tieto kmitočty sa iba veľmi málo ovplyvňujú. Ak vodíkové závažie vychýlime v smere kolmom k osi súmernosti molekuly a potom ho uvoľníme, uhlíkové a vodíkové závažie bude opäť kmitať, ale s iným charakteristickým kmitočtom. Preto $\text{C}-\text{H}$ väzba v molekule spôsobí najmenej dve absorpcie v infračervenej oblasti, ktoré prakticky nezávisia od konštitúcie zvyšku molekuly. Táto predstava je experimentálne bezpečne potvrdená. Štúdiom stoviek molekúl, obsahujúcich $\text{C}-\text{H}$ väzby, sa zistily dva absorpčné pásy, a to jeden pri vlnočte 2900 cm^{-1} , (valenčné kmitanie v smere väzby) a druhý pri 1450 cm^{-1} (deformačné kmitanie v smere kolmom na smer väzby). Iným overením je štúdium spektier molekúl, v ktorých sa vodíkový atom nahradil deutériom o mase 2. U takýchto molekúl sa skutočne pozorovala absorpcia v oblasti nižšieho vlnočtu 2100 cm^{-1} (valenčné kmitanie C^1-D^2) v presnom súhlase s matematickým výpočtom $\nu_{\text{C D}} \sqrt{2} = \nu_{\text{C H}}$. Spektrografom s vysokou disperziou sa dá zistiť, že vlnočet $\text{C}-\text{H}$ je trochu ovplyvnený vzťahom tejto väzby k molekule ako celku. Presná hodnota jeho absorpčného pásu ukazuje na stupeň nasýtenia uhlíka, ku ktorému je vodík viazaný, teda či ide o CH , CH_2 alebo CH_3 skupinu.

Pre jednoduché harmonické kmitanie platí Hookov zákon, ktorým sa dá matematicky popísať i pohyb v mechanickom modeli. Ak tento zákon aplikujeme na kmitanie atomov v molekule, pre vlnočet ν v cm^{-1} platí:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} ; \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} ,$$

kde c je rýchlosť svetla, μ redukovaná masa atomov, k tzv. potenciálna konštanta je mierou sily, ktorou atomy v molekule na seba vzájomne pôsobia a m_1, m_2 sú ich atomové váhy. Dobrú shodu medzi vypočítanými a experimentálne nameranými hodnotami ukazuje diagram 2.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1307 \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

pre jednoduchú väzbu $k = 4-6 \times 10^5$ dyn/cm
 „ dvojitú „ $k = 8-12$ „
 „ trojitú „ $k = 12-18$ „

Hodnota vlnočtu
 $\nu \text{ cm}^{-1}$

| vypočítaná | nameraná |
|--|----------|
| pre C—H väzbu v metáne | |
| $\nu_{\text{C-N}} = 1307 \sqrt{\frac{5}{1}} = 2920$ | 2915 |
| pre C—O väzbu v metylalkohole | |
| $\nu_{\text{C-O}} = 1307 \sqrt{\frac{5}{6,85}} = 1110$ | 1034 |
| pre C=O väzbu v acetóne | |
| $\nu_{\text{C=O}} = 1307 \sqrt{\frac{12}{6,8}} = 1730$ | 1744 |
| pre C≡N väzbu v HCN | |
| $\nu_{\text{C≡N}} = 1307 \sqrt{\frac{15}{6,5}} = 2000$ | 2089 |

Obr. 2.

Z uvedeného diagramu vidno, že hodnoty k a μ približne určujú vlnočty pre jednotlivé atomové páry. A naopak, z experimentálne presne stanovenej hodnoty vlnočtu pre určité kmitanie možno často vypočítať potenciálnu konštantu k ako aj väzbovú energiu kmitajúcich atomov.

Matematickú analýzu založenú na Hookovom zákone možno aplikovať iba na veľmi málo druhov atomových kmitaní, pričom celé infračervené spektrum určitej molekuly sa takýmto jednoduchým spôsobom

nedá vypočítat. Molekula vody, složená z troch atomov vyžaduje pri takejto analýze riešenie rovnice iba tretieho stupňa, no i tak je toto riešenie veľmi obťažné. Benzén, hoci je složený z 12 atomov, má takú súmernú stavbu, že najobťažnejšou je rovnica štvrtého stupňa. Aj v tomto prípade výpočty súhlasia s pokusne stanovenými hodnotami. Ale keď sa geometrická súmernosť molekuly substitúciou naruší, ako to je napr. v o-chlór-fenole, rovnica, ktorú treba riešiť, je až 33. stupňa. Takéto riešenie neprichádza do úvahy, nakoľko väčšina látok, o ktoré má záujem najmä priemyslová chémia, má molekuly veľmi komplikované. Zisťujú sa vzťahy medzi pozorovaným spektrom a štruktúrou molekuly iba empiricky. Táto metóda sa zakladá na porovnávaní čo možno najväčšieho počtu spektier rôznych látok, ktoré majú spoločnú atomovú skupinu v molekule. Vylučovacím postupom sa často dá zistiť absorpčný pás, ktorý má v celej serii látok nepremený vlnôčet. Takýto pás pri neznámej látke svedčí o príslušnej atomovej skupine. Vierohodnosť tejto metódy závisí od toho, aký veľký počet rôznych látok sa takto preskúma.

Každá pozorovaná absorpcia necharakterizuje jednotlivé atomové skupiny. Väčšinu ich spôsobujú normálne kmitania, charakteristické pre molekulu ako celok. Tieto absorpčné pásy sú veľmi citlivé na zmeny chemickej stavby a sú ako by „otlačky prstu“ molekúl. Podľa nich môžeme kvalitatívne analyzovať izomerné smesi alebo slúčeniny s veľmi podobnými molekulami, ako napr. cis a trans izoméry a formy keto a enol. Takýmto spôsobom sa ovšem nedajú rozlíšiť formy d a l opticky aktívnej látky.

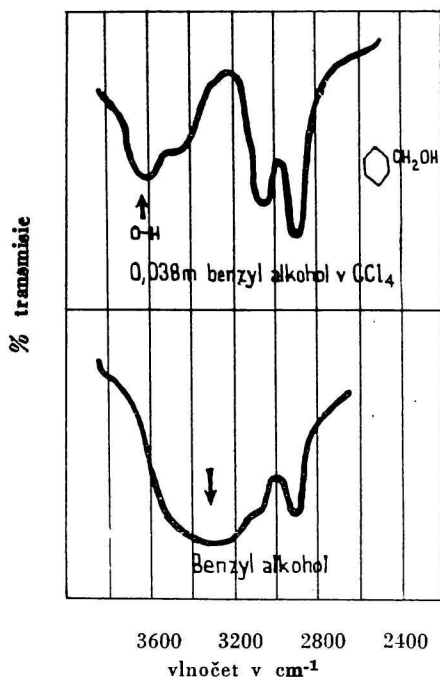
Absorpčné pásy infračervených spektier môžeme podľa veľkosti ich vlnôčov zadeliť v podstate do dvoch hlavných skupín. Prvá skupina leží v oblasti vyšších vlnôčov, približne do 1300 cm^{-1} (asi $7,5\mu$), v ktorej najintenzívnejšie pásy vznikajú valenčným kmitaním C—H, C=O, C=N a i. Druhá skupina leží v oblasti nižších vlnôčov, v ktorej okrem deformačných valenčných kmitaní sú také absorpčné pásy, ktoré majú svoj pôvod v kmitaní celých atomových skupín. Tieto pásy môžu byť veľmi charakteristické pre rozličné molekuly.

V prvej oblasti od 3700 cm^{-1} až po 2500 cm^{-1} absorpčné pásy vznikajú kmitaním vodíka v smere jeho väzby. Napr. voľná hydroxylová skupina má charakteristickú absorpciu medzi $3700\text{—}4500\text{ cm}^{-1}$. Ak sa hydroxylová skupina zúčastňuje na tvorbe vodíkového mostíka, absorpcia sa rozširuje, zväčšuje a posunuje k nižším vlnôčtom. Posun závisí od veľkosti medzimolekulárnej príťažlivosti a je spôsobený tým, že kmitanie vodíka vo vodíkovom mostíku sa spomaľuje.

Napr. benzylalkohol, rozpustený v nepolárnom tetrachlórmetáne, absorbuje pri 3640 cm^{-1} , ktorá absorpcia prislúcha voľnému hydroxyly. Čistý benzylalkohol sa viaže medzimolekulovými vodíkovými mostíkmi, a preto sa absorpčný pás patriaci hydroxylovej skupine rozširuje, prehĺbuje a posunuje k 3350 cm^{-1} (obr. 3).

Absorpčný pás, ktorý prislúcha takejto medzimolekulovej asociácii, má pri vysokej disperzii často nerovnaký tvar. Príčinou toho sú pravdepodobne rôzne typy medzimolekulových agregátov. N—H väzba s cha-

rakteristickou absorpciou medzi 3500 a 3200 cm^{-1} sa chová približne rovnako. Dôležitosť štúdia vodíkových mostíkov nie je obmedzená iba na samotné skupiny —OH, —NH, —SH, ale štúdium vodíkových mostíkov má veľký význam pri riešení stavby proteínov a vysokomolekulových látok. Rovnako vodíkové mostíky súvisia so zjavnými inaktiváciami a denaturáciami (napr. pri bielkovinách).



Obr. 3.

Nenasýtené väzby medzi atomami, ktoré sú v Mendelejevovej tabuľke v druhej perióde, spôsobujú absorpciu medzi 2300 až 1300 cm^{-1} . Prehľadné tabuľky pre mnohé látky udávajú hodnoty vlnôčov, zodpovedajúcich C = O kmitaniu, C = C kmitaniu a kmitaniu aromatického jadra. K tomu treba pripomenúť, že atomové skupiny absorbujú v infračervenej oblasti len vtedy, ak je kmitanie spojené so zmenami dipólového momentu. Preto v dokonale súmerných molekulách, ako je napr. etylén $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, alebo v prostriedku dlhej uhlíkovdíkovej reťaze, kde každý kraj väzby je dobre vyvážený, neprejaví sa absorpcia C=C. Poloha vlnôčtu príslušná kmitaniu uhlíkov v benzénovom jadre, v oblasti 1600 a 1500 cm^{-1} , určuje spôsob substitúcie na jadre.

Hodnota vlnôčtu pre deformačné kmitanie = C—H väzby v olefinoch závisí od počtu a spôsobu substitúcie. Etylén má pre tento vlnôčet

hodnotu 951 cm^{-1} a rovnako i substituované etylény majú v tejto oblasti veľmi intenzívne absorpčné pásy. Podľa ich počtu a polohy môžeme rozlišovať medzi skupinami $\text{CHR} = \text{CH}_2$, $\text{CHR} = \text{CHR}$, $\text{CR}_2 = \text{CH}_2$ a $\text{CHR} = \text{CR}_2$.

Ako vidno, skutočná hodnota vlnočtov absorpčných pásov závisí nielen od jednotlivých atomových skupín, ale aj od zvyšku molekuly, najmä od substitúcie a stupňa nasýtenosti. Faktom však zostáva, že každá slúčenina má svoju jednoznačnú charakteristiku, ktorú si podrží aj po smiešaní s inou látkou. Infračervené spektrum organických látok je teda skoro v každom prípade aditívnou funkciou čistých spektier jednotlivých zložiek. Táto vlastnosť, ako aj rýchlosť merania, malé množstvo skúmanej vzorky a možnosť analyzovať ju chemicky a fyzikálne neporušenú, poskytuje výhodnú metódu nielen pre kvalitatívny, ale aj pre kvantitatívny rozbor organických látok.

Vzťah medzi koncentráciou a intenzitou absorbovaných pásov vyjadruje Lambert-Beerov zákon $I_p = I_{0p}e^{-kvc}$, kde I_p je intenzita žiarenia prešlého vzorkou pri vlnočte ν , I_{0p} intenzita dopadajúceho žiarenia, k je absorpčný koeficient skúmanej látky, c je koncentrácia a x hrúbka vzorky. Použitie tohto zákona je celkom priame, ale komplikujú ho experimentálne ťažkosti a zdĺhavý matematický postup pri väčšom počte stanovovaných zložiek. Preto sa najčastejšie používa empirická metóda, pri ktorej sa zhotoví graf, kde na osu úsečiek nanášame logaritmus transmisie $\log I/I_0$ pre určitú charakteristickú absorpciu a na os poradnic koncentráciu pripravených smesí čistých látok o známom zložení. Po zmeraní transmisie neznámej zložky sa stanoví jej koncentrácia z kalibračnej krivky interpoláciou (obr. 4).

Princíp aparatury.

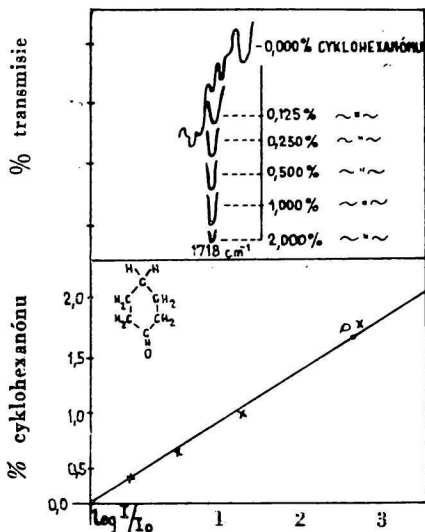
Moderné infračervené spektrogrfy sú v princípe založené na pôvodnej myšlienke objaviteľa infračervených lúčov Wiliama Herschela. Nákras jeho pôvodnej aparatury ukazuje obr. 5.

Slnečné svetlo, rozložené hranolom na spektrum, dopadalo na stôl, kde stúpnutie teploty, vyvolané žiarením za červenou hranicou viditeľného spektra, meral posunovaním teplomeru. Druhé dva teplomery slúžili iba na kontrolu.

Technika merania bola obťažná a zdĺhavá, kým spektroskopia neprešla rýchlym vývojom, predovšetkým za uplynulých desať rokov.

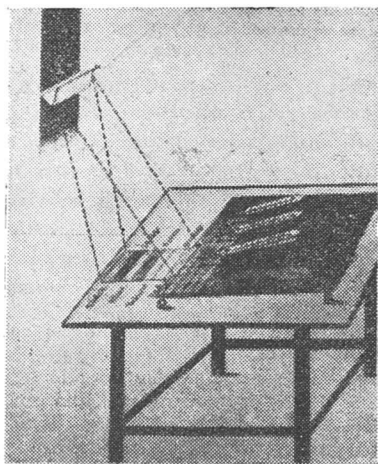
Moderný infračervený spektrograf pre výskum a pre prevádzkové laboratóriá má štyri základné súčiastky. 1. Zdroj spojitého infračerveného žiarenia (Nernstova lampa, karborundová tyčinka), 2. hranol (LiF, NaCl, KBr) alebo mriežku, ktorá rozkladá pôvodné žiarenie na jednotlivé vlnové dĺžky, 3. zariadenie na zasunutie kvety (NaCl, AgCl, KBr, LiF) do cesty tohto žiarenia, 4. citlivý detektor, ktorým meriame intenzitu infračerveného žiarenia prepusteného vzorkou.

Infračervené žiarenie sa priamo nefotografuje, ale sa s veľkou presnosťou až $10^{-5} \text{ }^\circ \text{C}$ merajú teplotné zmeny vákuovým termočlánkom,



Obr. 4.

Cyklohexanón v cyklohexáne.

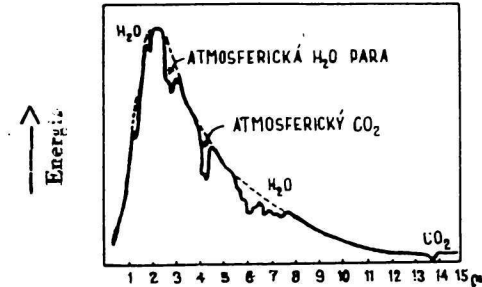


Obr. 5.

bolometrom, po prípade detektorom, ktorý je kombináciou termočlánku a bolometra, ba najnovšie pneumatickým detektorom.

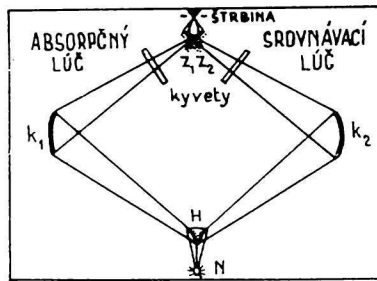
Infračervené spektrografy sú buď jednolúčové, alebo dvojlúčové. Pre kvantitatívne analýzy sú výhodnejšie dvojlúčové, lebo u jednolúčových

spektrografov spôsobujú určité ťažkosti atmosferické absorpcie, t. j. absorpcie vodnej pary a kysličníka uhličitého, ktoré v oblasti 3μ , $4,2\mu$ a $5-7\mu$ prekrývajú absorpčné pásy meraných látok. Preto pôvodná emisná krivka, ktorá zodpovedá spektrálnemu rozloženiu energie zdroja infračervených lúčov, má v týchto oblastiach atmosferickú absorpciu (obr. 6).



Obr. 6.

Spektrálne rozloženie energie Nernstovej lampy. Emisná krivka bez atmosferickej absorpcie je vyznačená čiarkovane.

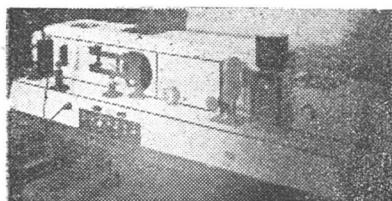


Obr. 7.

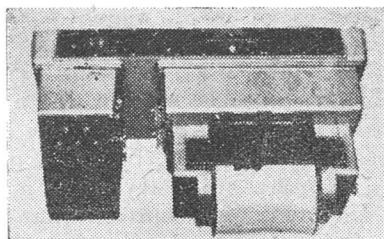
Vonkajšie usporiadanie dvojlúčového spektrografu. N = zdroj i. ž., H = odrazový hranol, k_1, k_2 = konkávne zrkadlá, Z_1, Z_2 = rovinné zrkadlá.

Táto záhada sa odstráni konštrukciou vákuových spektrografov a najnovšie dvojlúčových spektrografov, v ktorých jednému lúču sa do cesty postaví kyveta s meranou látkou a druhému kyveta prázdna. Lúče sa vedú na dva detektory zapojené proti sebe. Percentá transmisie sa registrujú priamo (obr. 7, 8, 9).

Vzorky sa skúmajú v špeciálnych kyvetách, najčastejšie z kryštálov NaCl, hrúbky od 1 až po 0,001 mm. Skúmať možno látky v ľubovoľnom skupenstve.



Obr. 8.

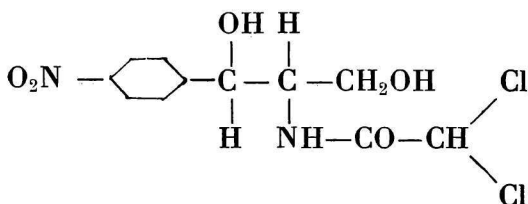


Obr. 9.

Praktické aplikácie.

Konštitúcia.

Pri látkach s neznámou konštitúciou môže ich analýza infračerveným spektrografom ušetriť veľa dní laboratórnej práce. Tak nedávno publikovaný vzorec nového vysokoúčinného antibiotika, chlórmycetínu, sa podarilo rozriešiť infračervenou analýzou, ktorá indukovala tieto atómové skupiny: 1. nitroskupinu, 2. para-substituované benzénové jadro, 3. hydroxylovú skupinu, 4. amidovú skupinu, 5. väzby C-Cl. Tieto zistenia spolu s empirickým vzorcom $C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ obmedzily teoreticky možné štruktúrne vzorce iba na niekoľko, takže konečné určenie štruktúry



sa veľmi uľahčilo.

Iným príkladom je príspevok k riešeniu stavby nitrilov a izokyanidov. Acetonitril silne absorbuje pri vlnočte 2250 cm^{-1} , zatiaľ čo metylizokyanid pri 2165 cm^{-1} . Vlnočet 2250 cm^{-1} v nitrile zodpovedá nepochybne kmitaniu — $\text{C} \equiv \text{N}$ väzby. Ak by izokyanid mal podľa starších

názorov dvojitú väzbu medzi atomom uhlíka a dusíka, absorboval by v oblasti $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. V izokyanidoch je teda väzba medzi uhlíkom a dusíkom trojitá, a to $\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}} \equiv \overset{-}{\text{N}}$. Rozdiel v náboji na uhlíku a dusíku pri izokyanidoch spôsobuje, že hodnota vlnočtu pre kmitanie tejto väzby je nižšia ako u nitrilov, kde nie je takýto rozdiel.

Pri riešení štruktúry vysokopolymerných látok sa osvedčujú predovšetkým tie metódy, ktoré skúmajú vzorok bez použitia chemických reagensí. Nakoľko teoreticky nijaké dve molekuly odlišnej stavby nemôžu mať rovnaké infračervené spektrum, môžeme očakávať aspoň malé odchýlky medzi spektrami veľmi podobných molekúl. Na spoľahlivé rozlíšenie polymérov je však potrebný dostatočný počet poznatkov o spektrách jednoduchších molekúl s podobnou stavbou. Zpomedi rozličných dôkladných výskumov uveďme napr. n y l o n — 66 mielen pre jeho vzrastajúcu dôležitosť, ale aj pre jeho vzťah k infračerveným spektrám amidov, aminokyselín a proteínov. Nápadné pri tomto spektre je posunutie karbonylovej skupiny z jej zvyčajnej polohy medzi $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ až na 1630 cm^{-1} . Príčinou tohto posunu v spektrách amidov je vzájomné pôsobenie CO — a NH-skupiny. U nylonu je posun spôsobený vodíkovým mostíkom typu $\text{C}=\text{O} \dots \text{NH}$, jednak medzi susednými reťazami, jednak vo vnútri tej istej reťaze.

Štúdium vulkanizácie gúmy

Jedným z najúčinnějších spôsobov ako zmeniť fyzikálne a mechanické vlastnosti gúmy je vulkanizácia a pridávanie sadzí. Tieto deje sa dôkladne skúmali jak chemickými, tak aj fyzikálnymi metódami. No zmeny štruktúry pri týchto dejoch sú ešte stále len málo známe. Napr. pri vulkanizácii sa dlho s určitostou nerozhodlo, ako sa atomy síry vstávajú do polyméru gúmy, v akých pomeroch sa tvoria mosty medzi izoprénovými reťazami a či tieto mosty majú väzbu $\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$ alebo $\text{C}-\text{S}-\text{C}$. Málo je preskúmaný účinok urýchľovačov vulkanizácie. Rovnako sa líšia názory na vzájomné štruktúrálné vzťahy medzi sadzou a gumou pri spevňovaní gúmy.

Študovaly sa spektrá: a) surovej gúmy, b) smesi surovej gúmy so sírou, c) smesi so sírou s rôznymi urýchľovačmi pred vulkanizáciou a po nej, d) smesi surovej gúmy so sadzami.

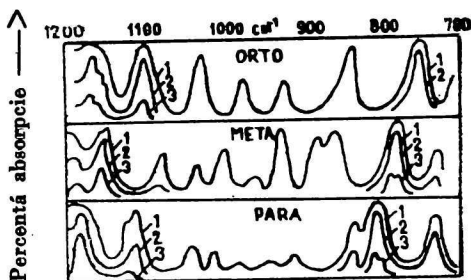
Spektrum vulkanizovanej gúmy má dva také absorpčné pásy, ktoré nie sú v nevulkanizovanej gume — pripisujú sa väzbe C—S. Samotná vulkanizácia pôsobí veľmi málo na vlnočet $\text{C}=\text{C}$, čo svedčí o značnej nenasýtenosti vo vysokovulkanizovanej gume. Pridávanie sadze nemení pozoruhodne na spektre, okrem efektu, vyvolaného rozptýleným svetlom. Zo zmeny intenzity rozptýleného svetla sa dá posudzovať veľkosť uhlíkových shlukov v gume, ktoré majú veľkosť niekoľko μ .

Inou typickou aplikáciou je štúdium spektier prirodzenej a syntetickej gúmy. Vychádza sa zo základných skúseností, získaných pri polymerizácii butadiénu. Spektrum prirodzenej gúmy sa od spektier syntetických gúm líši ako aj syntetické gúmy sa navzájom značne odlišujú svojimi spektrami. Tak pás pri $7,25\mu$, ktorý patrí izoprénovej štruktúre

—C(CH₃)=CH—, sa v syntetickej gume nevyskytuje. Podľa tohto pásu sa môže prirodzená guma stanoviť kvantitatívne vo smesi so syntetickou.

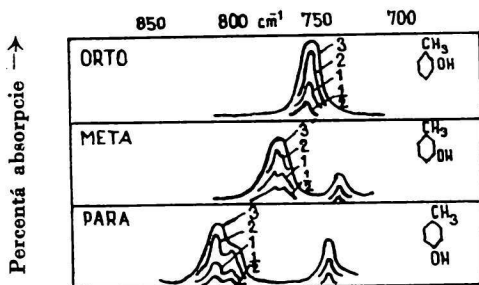
Zaujímavé rozdiely sa našli v spektre gummy a gutaperče (α a β forma), ktoré sú spôsobené izomérou cis — trans.

Mnoho počiatočných podnetov pre priemyselnú aplikáciu vyšlo z olejárskeho závodu, preto neprekvapuje, že v tomto odvetví je počet prác oveľa väčší. Pre kvantitatívne analýzy vypracovali veľa metód, napr. analýzu oktanových smesi, stanovenie stopových nečistôt v izooktáne, v benzéne, toluéne, v xylénových smesiach a pod. Dôležitým priemyselným problémom je analýza krezolov a xylemolov, pre ktoré nemáme dostatočne rýchle chemické metódy. Infračervenou analýzou možno stanoviť percentá každého izoméru krezolu za 15 min. Každý izomér má totiž veľmi intenzívny pás v oblasti 700—850 cm⁻¹, čo súvisí s kmitaním CH väzby kolmo na rovinu aromatického jadra (obr. 10, 10a).



Obr. 10.

Krezol v CCl₄ (1) 20%, (2) 5%, (3) 1%.



Obr. 10a

Krezol v cyklohexane.

Číslo udávajú % koncentrácie.

Pri kvantitatívnych aplikáciách infračervenej spektroskopie sú najjednoduchšie tie analýzy, pri ktorých stanovujeme malé množstvá očakávanej nečistoty v skúmanej látke. Príkladom takejto analýzy je stanovenie cyklohexanomu v cyklohexáne (obr. 4).

Ak treba určiť dve alebo viac nečistôt, volia sa analytické pásy tak, že jedna z nečistôt má silnú absorpciu, pričom ostatné majú hodnotu prakticky nulovú. Príkladom je analýza butyléteri a butylalkoholu v butylakriláte s dosažiteľnou presnosťou $\pm 0,5\%$.

Rovnako sa postupuje aj vtedy, keď sa stanovujú dve složky, ktoré sú v prebytku. Napr. môžeme stanoviť pomer butánu a izobutánu v ich smesi.

Metóda sa stáva složitejšou, ak sa má stanoviť súčasne viacej nečistôt. Avšak i tu sa dosahuje dostatočnej presnosti $\pm 1\%$ pri analýze niekedy až 5 nečistôt pri 50—60% nadbytku základnej látky. Napr. určitý terpen sa katalyticky prevádzal na p-cymén, pričom okrem výsledného produktu priamou analýzou s presnosťou $\pm 1\%$ sa stanovily zvyškové nečistoty p-mentén, dipentén a dimetylstyren. α pinén môžeme určiť v smesi kamfénu-dipenténu, terpinolénu a cyklofenchénu, ak je v množstve aspoň 2% v skúmanej vzorke. Pri zmene borneolu v gáfor môžeme presne stanoviť nepremenný izo-borneol pozorovaním hydroxylového pásu.

Rovnako sa dajú stanoviť nečistoty v obchodných produktoch, rozpúšťadlách, analytických reagentoch, ba aj stopy vody v rôznych olejoch. Tak sa napr. zistilo, že vzorky etylidénchloridu a tetrachlóretylénu často obsahujú malé množstvo rozrušujúcich nečistôt, pravdepodobne iné chlorované parafíny, ktoré sa inou metódou nedaly zistiť. Výskyt malých množstiev etylalkoholu v acetaldehyde do $\frac{1}{2}\%$ alkoholu môžeme stanoviť z alkoholového pásu. Infračervená metóda je jedinečným kritériom čistoty chemikálií a najmä farmaceutických preparátov. Osobitnú pozornosť si zasluhuje jej použitie pri rozoznávaní aminokyselín. Napr. pri určitých problémoch potravinárskych je dôležité stanoviť izoleucín v leucine. Pomer týchto dvoch látok možno stanoviť s presnosťou 5%.

Insekticidy.

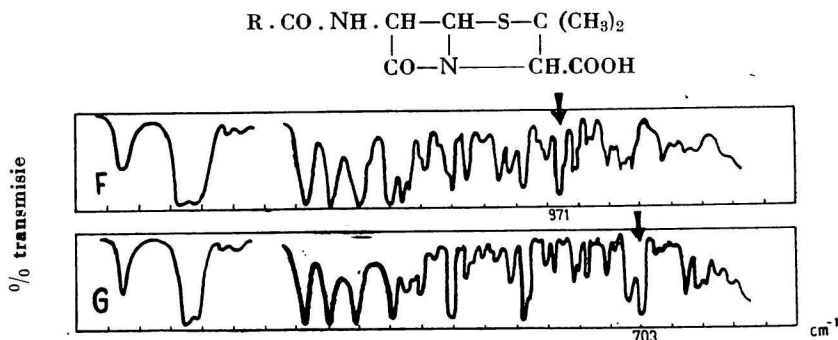
Inou oblasťou úspešného bádania sú insekticidy, u ktorých často možno stanoviť aktívne stereoizoméry vo smesiach s menej aktívnymi, alebo neaktívnymi složkami.

U DDT je treba stanoviť obsah para-paraizoméru v smesi, ktorá obsahuje ortoparaizomér, tzv. „izo-DDT“, prípadne aj metaparaizomér. Tieto izoméry sa môžu priamo stanoviť z merania intenzít ich charakteristických absorpčných pásov. Okrem týchto izomérov sa dá z jediného spektra stanoviť až 6 ďalších nečistôt.

Infračervená spektroskopcia dokazuje svoje prvenstvo aj pri „gammexáne“, u ktorého sa aktívny gama-izomér v benzénhexachloride stanoví aj pri bežnej priemyselnej kontrole skoro výlučne touto metódou. Kvantitatívne určenie 5 izomérov je možné s presnosťou $\pm 2\%$.

Penicilín.

V odbore antibiotík je mnoho aplikácií infračervenej spektrografie, dôležitých pre riešenie ich štruktúry. Kvantitatívne bol však donedávna analyzovaný iba penicilín. Stanovenie jednotlivých rozdielnych penicilínov v ich smesi má veľkú dôležitosť pri skúmaní ich terapeutických účinkov. Hoci spektrá jednotlivých penicilínov sú veľmi zložité, jednak rozdiely vo vedľajších reťaziach penicilínov sa prezrádzajú charakteristickými pásmi, ktoré možno presne merať. Najlepšou ilustráciou je Δ^2 pentenyl penicilín (F), ktorý má silnú absorpciu pri $10,3 \mu$, čo pravdepodobne súvisí s nenасыtenou väzbou (obr. 11).



Obr. 11.

Spektrá penicilínov F a G podľa Barnesea.

Podobne sa postupuje pri každom z piatich penicilínov, ktoré boli izolované v čistej kryštalickej forme. Napr. v neznámej smesi možno stanoviť benzylpenicilín s presnosťou $\pm 1\%$. Rovnako možno stanoviť celkový obsah penicilínu v prokainpenicilíne, hoci má obmedzenú rozpustnosť. Merá sa intenzita silného pásu, ktorý prislúcha β -laktámovej štruktúre a ktorý je spoločný pre všetky penicilíny pre každý z nich približne s rovnakou intenzitou. Výsledná hodnota môže byť zatažená určitou chybou, pretože je počítaná na benzylpenicilín.

Biochemický výskum.

Priamemu výskumu biochemických problémov metabolizmu a chorôb pomáha vo veľkej miere infračervená spektrografia. Jej plné rozvinutie sa dá očakávať v blízkej budúcnosti. Dnes sa kladie dôraz na kvantitatívne a štruktúrne analýzy, no začína sa pracovať i na kvantitatívnych štúdiách. V oblasti proteínov, alkaloidov, šterínov, vitamínov a cukrov je už veľký počet prác. Najnovšia aplikácia, ktorá ukazuje význam takýchto analýz obzvlášť vtedy, ak je prítomné veľmi malé množstvo skúmanej látky, je identifikácia ptioceránu. Ptiocerán je uhľovodík z voskovitého alkoholu ptioceroľu tuberkulového bacilu. Našlo sa, že spektrum ptioc-

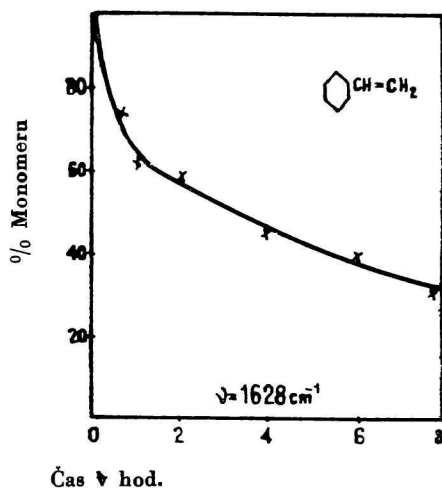
ceránu je identické so spektrom 4-metyltriakontánom. Použilo sa iba 1 mg uhľovodíka, pričom toto množstvo sa zachovalo i po infračervenom výskume.

Nedávno vyrobený infračervený „mikroskop“, ktorým možno získať spektrá z niekoľkých mikrogramov skúmanej látky, miesto zvyčajných niekoľkých miligramov, sa výborne osvedčil pri sledovaní zmien, ktoré prebiehajú v živej bunke. Výhoda, že bunka zostáva živá pri celom pozorovaní a nijako sa nepoškodí, je veľmi významná pre biochemikov, sledujúcich životné deje a pre výskum rakoviny.

Sledovanie kinetiky chemických reakcií.

Zo závislosti intenzít charakteristických absorpčných pásov na čase pri rozličnej teplote, tlaku alebo pri použití katalyzátora, dá sa riešiť kinetika chemických reakcií, meranie reakčného stupňa a polymerizácie. Vzorky sa z reakčných nádob odoberajú vo vhodných časových intervaloch a ihneď sa v nich stanoví množstvo spotrebovanej reagujúcej, ako aj novo vznikajúcej látky. Množstvo skúmanej vzorky je také malé (1 g), že jej odobratie z reakčnej smesi má zanedbateľný vplyv na celú reakciu.

Príkladom takéhoto postupu je stanovenie polymerizácie styrénu za rôznych katalytických podmienok. Monomér styrénu má absorpčné pásy pri 1620 a 1412 cm^{-1} , ktoré patria vinylovej skupine. Keďže tieto pásy v polymére miznú, určujú jednoznačne množstvo prítomného neznámeho monomeru. Obr. 12 ukazuje typickú krivku reakčnej rýchlosti



Obr. 12.

Meranie stupňa polymerizácie u styrénu
0,3 mg vzorky v $10\text{ cm}^3\text{ CCl}_4$

vzorky, ktorá bola vyberaná v malom množstve z reakčnej nádoby v určitých časových intervaloch. Rozptyl bodov pozdĺž krivky je v medziach presnosti $\pm 1\%$.

Prešné analytické metódy sa môžu použiť pri prevádzkovej kontrole. K tomu sa skonštruovali malé špeciálne spektrografy, ktoré súčasne s postupom výroby plynule zaznamenávajú závislosť koncentrácie jednej složky od času. Elektrický prúd z detektoru možno zosilniť a použiť na automatickú plynulú kontrolu, prípadne na automatickú reguláciu reakcie.

Niekoľko aplikácií v koloídnej chémii.

Na prvý pohľad sa zdá, ako by sa infračervená spektrografia nedala priamo použiť v koloídnej chémii, kde sledujeme predovšetkým shluky molekúl a nie samostatné molekuly. Tu ozaj prichádza do úvahy iba štúdium jemnej rotačnej štruktúry absorpčných pásov. Ak možno zistiť vlnočty, prislúchajúce určitým väzbám a atomovým skupinám, má to veľkú cenu pri stanovení vnútornej a okrajovej štruktúry koloídnych častíc. Koloídne shluky závisia predovšetkým od stavby molekúl, z ktorých sú vytvorené, napr. formy keto-enol, od stupňa ionizácie a pod. Tieto premenné konfigurácie, od ktorých závisia vlastnosti koloídnych častíc, sa dajú často jasne rozpoznať podľa ich charakteristických absorpčných pásov.

Významné je štúdium vodíkových mostíkov, vnútornej a medzimolekulovej asociácie, i keď je to spojené s experimentálnymi ťažkosťami. Koloídne čiastočky totiž značne rozptyľujú svetlo, čím spektrum čiastočne stráca kontrasty a slabé absorpčné pásy sa ťažšie určujú. Skúmaním tohto rozptylu môžeme sa orientovať o rozmere a tvare koloídnej čiastočky.

Štúdium povrchových javov má pri výskume koloídov prvoradú dôležitosť. Preto sa vypracovali špeciálne experimentálne metódy pre použitie infračervenej spektrografie na skúmanie povrchových blán. Zvlášť pozoruhodné je použitie polarizovaných lúčov. Rovinne polarizované infračervené žiarenie sa už uspokojivo použilo pri výskume orientácie dlhých polymérnych reťazí, napr. pri polytène, nylone a pri proteínových látkach. Spektrum vzorky s rovnoobežne orientovanými reťazami, resp. s reťazami kolmými na rovinu dopadajúceho polarizovaného žiarenia, je čiastočne odlišné, z čoho sa dá usúdiť na usporiadanie a orientáciu polárnych skupín v reťaziach, po prípade v povrchových blánach. Polarizované lúče sa získajú reflexnými polarizátormi alebo transmisným polarizátorom. Na tomto princípe boli konštruované aj infračervené polarimetre.

Hoci sa infračervenej spektrografie používa prevažne v organickej chémii, sú opísané mnohé spektrá a charakteristické kmitania atomových skupín anorganických látok, ako aj ich analytické aplikácie. Študovali napr. spektrá anorganických kyselín, hydroxydov, dusičnanov, uhličitanov, halogenidov, peroxydov, kysličníkov dusíka, uhlíka, hexa-

fluoridu selénu a telúru, ďalej minerály, silikóny, kryštálová voda a pod.

Z toho vidno, že predošlý prehľad aplikácií nevyčerpáva všetky možnosti použitia tejto novej metódy v praxi.

Veď len pôvodných prác, publikovaných v odbornej literatúre, je viac ako 5000. Veľmi rýchle pokračuje zdokonalovanie priemyselne vyrábaných spektrografov a ich prispôbovanie potrebám výskumu a požiadavkám priemyslu. Najnovšou aplikáciou je sledovanie rýchlych, premenných dejov, k čomu sa používajú termočlánky s rýchlou „odpoveďou“ a s oscilografickou registráciou. S takýmto zariadením možno zmerať spektrum skúmanej látky, alebo sledovať zmeny v spektre za niekoľko sekúnd.

Katedra fyzikálnej chémie.
Slovenská vysoká škola technická
v Bratislave.