

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Кафедра физики

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

**Методические указания
к лабораторным работам**

**Санкт-Петербург
2017**

УДК 535.243(07)

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ: методические указания к лабораторным работам / О. В. Януш, И. Э. Апакова, О. Ю. Деркачева, Т.С.Гусарова: под общ. ред. Е.А. Яшкевич/ ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. – 35 с.

Методические указания содержат описание лабораторных работ по дисциплинам «Современные методы идентификации высокомолекулярных соединений» и «Спектральные методы анализа высокомолекулярных соединений». Предназначены для бакалавров, обучающихся по направлению «Химическая технология» дневной формы обучения.

Рецензент: д-р.физ.-мат. наук, профессор кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД В. И. Лейман.

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой физики ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 6 от 16.03.2017 г.).

Утверждены к изданию методической комиссией института технологии ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 5 от 29.03.2017 г.).

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2017 г., поз. 36

Подп. к печати 26.04.17. Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 2,25 печ. л.; 2,25 уч.-изд. л.

Тираж 60 экз. Изд. № 36. Цена «С». Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© Высшая школа технологии
и энергетики Санкт-Петербургского
государственного университета
промышленных технологий и дизайна, 2017

Тема 2. ПРИНЦИПЫ УСТРОЙСТВА И РАБОТЫ ОПТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

Лабораторные работы (по выбору одна работа)

1. Градуировка спектрометра КРС по волновым числам и чувствительности с помощью светоизмерительной и ртутной ламп, гелий-неонового He-Ne и аргонового Ar лазеров
2. Изучение законов теплового излучения

Лабораторная работа № 2.1

Градуировка спектрометра КРС по волновым числам и чувствительности с помощью светоизмерительной и ртутной ламп, гелий-неонового He-Ne и аргонового Ar лазеров

Целью работы является градуировка рамановского двулучевого спектрометра на базе ДФС-24 по волновым числам и спектральной чувствительности.

При выполнении работы используются:

1. Эталонная светоизмерительная лампа с вольфрамовой ленточной спиралью ($I = 7.45$ А; $U = 6.34$ В; $T_{\text{цветовая}} = 2850$ К).
2. Двулучевой спектрометр комбинационного рассеяния света с лазерным возбуждением (аргон, 488 нм, 0.5 Вт)

Порядок работы:

1. Измерить спектр излучения эталонной вольфрамовой лампы (в относительных единицах, например, регистрируя число квантов света в единицу времени и в единичном спектральном интервале, определяемом шириной раскрытия спектральных щелей и дисперсией прибора) в диапазоне длин волн 400 – 750 нм.

2. Сопоставить измеренный спектр излучения с эталонным спектром, известным из литературных данных [1], поделив экспериментальный спектр излучения на эталонный и определить тем самым относительную чувствительность спектрометра по длинам волн. Для возможности сопоставления эталонный спектр привести в координатах «плотность излучения (относительное число квантов) – длина волны», поскольку используемый для регистрации фотоумножитель ФЭУ-79 работает «в режиме счета фотонов».

3. Проверить градуировку монохроматора ДФС-24 путем записи «эталонных» спектров ртутной лампы низкого давления, гелий-неонового и аргонового лазеров. В случае несоответствия длин волн «эталонных спектров» и показаний монохроматора отъюстировать монохроматор согласно инструкции.

Лабораторная работа № 2.2

Изучение законов теплового излучения

Целью работы является изучение спектров испускания некоторых реальных источников тепла и света.

Задание 1.1 Изучение спектра нагретого тела:

- а) спектра Солнца ($T=6000^{\circ}\text{C}$)
- б) спектров других источников
 - вольфрамовой лампы накаливания ($T=2800^{\circ}\text{C}$),
 - источника с $T=20^{\circ}\text{C}$,
 - источника с $T=60^{\circ}\text{C}$,
 - источника с $T=100^{\circ}\text{C}$,
 - источника с $T=300^{\circ}\text{C}$.

Порядок работы:

1. Используя формулу Планка,

$$E(\lambda, T) = \frac{2\pi\hbar c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1},$$

рассчитать зависимость и построить график функции $E = f(\lambda, T)$ при заданной температуре.

2. Определить по графику функции $E = f(\lambda, T)$ при заданной температуре значения длины волны максимума $\lambda_{\max}$, максимальную энергию излучения $E_{\max}$ и интегральную энергию излучения $E^{\int}$.

3. Используя закон Вина $2.89 \text{ мм} \cdot \text{град} = \lambda_{\max} \cdot T$, рассчитать $\lambda_{\max}$ и сравнить полученное значение с экспериментальным.

4. Определить энергии излучения в видимом, УФ и ИК диапазонах E_{VIS} , E_{UV} , E_{IR} в долях от $E^{\int}$.

Задание 1.2 Пользуясь законом Стефана–Больцмана для абсолютно черного тела $E = \sigma \cdot T^4$, где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$, рассчитать потоки энергии, теряемой или поступающей через окно, в расчете на 1 м^2 при температуре в помещении t_1 и за окном t_2 :

а) $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $t_2 = -10^\circ\text{C}$;

г) $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $t_2 = 0^\circ\text{C}$;

б) $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $t_2 = 40^\circ\text{C}$;

д) $t_1 = 25^\circ\text{C}$; $t_2 = -15^\circ\text{C}$;

в) $t_1 = 17^\circ\text{C}$; $t_2 = -25^\circ\text{C}$;

е) $t_1 = 4^\circ\text{C}$; $t_2 = -20^\circ\text{C}$;

Тема 4. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Лабораторная работа № 4.1

Определение основных характеристик электронных полос поглощения ионов переходных и редкоземельных металлов в растворах

Цель выполнения работы

Научиться применять на практике метод электронной спектроскопии для исследования структуры комплексов, определения их концентрации в растворе и изучения механизма химических реакций

При выполнении работы используются

1. Вода и органические растворители;
2. Соли переходных металлов и щелочных галогенидов.
3. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить раствор заданного состава
2. В зависимости от интенсивности спектра раствора подобрать необходимую толщину слоя
3. Заполнить раствором кварцевую кювету и измерить спектр поглощения в диапазоне 200-909 нм;
4. Пользуясь измеренным спектром, определить следующие характеристики заданной полосы поглощения:
 - а) волновое число ν и длину волны λ в максимуме полосы поглощения;
 - б) полуширину полосы поглощения $\Delta\nu_{1/2}$ и $\Delta\lambda_{1/2}$;
 - в) молярный коэффициент поглощения (в максимуме поглощения) $\varepsilon = \frac{D}{C \cdot l}$;

г) интегральный коэффициент поглощения $\frac{1}{C \cdot l} \int D(\nu) d\nu; \frac{1}{C \cdot l} \int D(\lambda) d\lambda$

д) продемонстрировать умение переходить от волновых чисел к длине волны, от спектров пропускания к спектрам оптической плотности;

е) проанализировав полученные результаты, произвести обоснованное отнесение полос поглощения к конкретным электронным переходам.

Тема 5. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ

Лабораторные работы по теме 5 (по выбору одна работа)

1. Изучение УФ спектра органосольвентного хвойного (елового) лигнина
2. Изучение методом электронной спектроскопии (УФ) реакций ионизации свободных фенольных гидроксильных групп лигнина в щелочной среде
3. Изучение электронных спектров (УФ) сульфатного лигнина и лигносульфонатов
4. УФ-спектрофотометрическое определение содержания лигнина в сульфатных и сульфитных варочных щелоках
5. Измерение и анализ УФ-спектров пропускания фурфурола
6. УФ-спектрофотометрическое определение остаточного лигнина в сульфатной целлюлозе

Цель выполнения работ

Научиться проводить спектрофотометрический анализ лигнина для качественного и количественного его определения в волокнистых полуфабрикатах и щелоках; использовать метод электронной спектроскопии для изучения состава лигнина и его модификации в ходе химических реакций, протекающих при варке, отбелке целлюлозы и других процессах ЦБП.

Лабораторная работа № 5.1

Изучение УФ спектра органосольвентного хвойного (елового) лигнина

При выполнении работы используются:

1. Препарат хвойного органосольвентного лигнина «Organocell Fihten»
2. Вода (60 об.%)
3. Этиловый спирт (40 об.%)
4. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить водно-этанольный раствор лигнина концентрацией $0.1 \div 1$ г/л, прокипятить раствор до полного растворения лигнина.
2. Для измерения спектра заполнить приготовленным раствором кварцевую кювету.
3. Установить кювету в отсеке для измерения проб, измерить спектр лигнина в диапазоне 200-909 нм при спектральной ширине щели 40 см^{-1} с шагом 40 см^{-1} .
4. Произвести отнесение полос в спектре к поглощению конкретных функциональных групп и дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе лигнина.

Лабораторная работа № 5.2

Изучение методом электронной спектроскопии (УФ) реакций ионизации свободных фенольных гидроксильных групп лигнина в щелочной среде

При выполнении работы используются:

1. Препарат хвойного органосольвентного лигнина «Organocell Fihten»
2. Вода (60 об.%)
3. Этиловый спирт (40 об.%)
4. 1 н раствор NaOH
5. 1 н раствор KOH
6. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить водно-этанольный раствор лигнина (раствор 1) концентрацией $0.1 \div 1$ г/л, прокипятить раствор до полного растворения лигнина.
2. Разделить раствор 1 на две части, в первую часть добавить 1н раствор NaOH, а в другую 1н раствор KOH. Растворы прокипятить.
3. Для измерения спектра заполнить приготовленным раствором кварцевую кювету.
4. Установив кювету в отсеке для измерения проб, измерить спектры лигнина в диапазоне 200-909 нм при спектральной ширине щели 40 см^{-1} с шагом 40 см^{-1} .
5. Произвести отнесение полос в спектре к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов, дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе лигнина. Попытаться дать объяснение наблюдаемым эффектам.

Лабораторная работа № 5.3

Изучение электронных спектров (УФ) сульфатного лигнина и лигносульфонатов

При выполнении работы используются:

1. Препарат сульфатного лигнина или лигносульфоната
2. Растворитель для сульфатного лигнина – диоксан
3. Растворитель для лигносульфоната – вода
4. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить растворы лигнина (для сульфатного лигнина используется диоксан, а для лигносульфонатов – вода) концентрацией $0.1 \div 1$ г/л, прокипятить растворы до полного растворения лигнина.
2. Для измерения спектра заполнить приготовленным раствором кварцевую кювету.
3. Установить кювету в отсеке для измерения проб, измерить спектр лигнина в диапазоне 200-909 нм при спектральной ширине щели 40 см^{-1} с шагом 40 см^{-1} .
4. Произвести отнесение полос в спектре к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов, дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе лигнина.

Лабораторная работа № 5.4

УФ-спектрофотометрическое определение содержания лигнина в сульфатных и сульфитных варочных щелоках

При выполнении работы используется:

1. Варочный сульфатный и сульфитный щелок
2. Вода
3. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить водный раствор щелока концентрацией $0.1 \div 1$ г/л.
2. Для измерения спектра заполнить приготовленным раствором кварцевую кювету.
3. Установить кювету в отсеке для измерения проб, измерить спектр лигнина в диапазоне 200-909 нм при спектральной ширине щели 40 см^{-1} с шагом 1 нм.
4. Произвести отнесение полос в спектре к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух

образцов, дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе лигнина.

Лабораторная работа № 5.5

Измерение и анализ УФ-спектров пропускания фурфурола

При выполнении работы используются:

1. Растворы фурфурола
2. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Для измерения спектра заполнить раствором фурфурола заданной концентрации кварцевую кювету.
2. Установить кювету в отсеке для измерения проб, измерить спектр фурфурола в диапазоне 200-909 нм при спектральной ширине щели 40 см^{-1} с шагом 1 нм.
3. Произвести отнесение полос в спектре к поглощению конкретных функциональных групп. Рассчитать спектры вторых производных, определить вклады гидроксиметилфурфурола (265 нм) и фурфурола (290 нм), сравнить результаты исследования спектров двух образцов, дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе фурфурола.

Лабораторная работа № 5.6

УФ-спектрофотометрическое определение остаточного лигнина в сульфатной целлюлозе

При выполнении работы используются:

1. Сульфатная целлюлоза после варки или после облагораживания
2. Сульфатная целлюлоза после отбелки
3. Глицерин
4. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить запрессовки целлюлозы после варки и после отбелки: просеять целлюлозу ровным плотным (с расчетом 1 мг/см^2) слоем на один из пуансонов, другим – плотно прижать. Пуансоны поставить под пресс, и прессовать целлюлозу под давлением 700 МПа в течение 2 мин.
2. Взвесить запрессовки, измерить их площадь и рассчитать поверхностную плотность образца $\sigma = \frac{P}{S}$, где P – вес запрессовки, мг; S – площадь запрессовки, см^2 .
3. Для уменьшения светорассеяния запрессовок, которое вносит дополнительную погрешность при измерении спектров, следует иммерсировать целлюлозу глицерином. Для этого нужно нанести каплю глицерина (0.02 мл) на поверхность запрессовки, уже перенесенной на крышку кварцевой кюветы, и равномерно прижать сверху второй крышкой («раздавить» каплю глицерина).
4. Установить кювету в отсеке для измерения проб, измерить спектр лигнина в целлюлозе в диапазоне 200-909 нм при спектральной ширине щели 40 см^{-1} с шагом 40 см^{-1} .
5. Произвести отнесение полос в спектре к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов, дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе лигнина и окисленности целлюлозы и лигнина. Сделать выводы о степени удаления лигнина при отбелке путем сравнения со спектром образца целлюлозы после варки.

Тема 6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Лабораторные работы по теме 6 (по выбору одна работа)

1. Изучение ИК-спектра поглощения сульфатной целлюлозы
2. Изучение ИК-спектра лигнина и определение его содержания в черном щелоке
3. Изучение ИК-спектров эфиров целлюлозы (Na-КМЦ и др.)
4. Изучение ИК-спектра ПВС, активированного комплексами переходных металлов
5. Измерение и анализ спектров КРС волокна целлюлозы
6. Измерение и анализ спектров светорассеяния целлюлозы и каолина
7. Измерение и анализ спектров КРС растворов ПВС и ПВБ
8. Измерение и анализ спектров ИК пропускания полистирола и целлюлозы
9. Измерение и анализ ИК спектров поглощения полиэтилена

Цель выполнения работ

Научиться использовать методы ИК и КРС спектроскопии для исследования строения полимеров, спектрофотометрического качественного и количественного определения их функциональных групп и изучения химических реакций полимеров, а также спектроскопию рэлеевского и тиндалевского светорассеяния для контроля размеров и концентрации частиц.

Лабораторная работа № 6.1

Изучение ИК-спектра поглощения сульфатной целлюлозы

При выполнении работы используются:

1. Сульфатная целлюлоза после варки или после облагораживания
2. Сульфатная целлюлоза после отбелки
3. Спектрофотометр SPECORD M80, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить запрессовки целлюлозы после варки и после отбелки: просеять целлюлозу ровным плотным слоем (с расчетом 1 мг/см²) на один из пуансонов, другим – плотно прижать. Пуансоны поставить под пресс, и прессовать целлюлозу под давлением 700 МПа в течение 2 мин.
2. Взвесить запрессовки и измерить их площадь как площадь круга ($S = \pi \cdot R^2 = \pi \cdot \frac{d^2}{4}$), рассчитать поверхностную плотность образца $\sigma = \frac{P}{S}$, где P – вес запрессовки, мг; S – площадь запрессовки, см².
3. Установить запрессовку в отсеке для измерения проб, измерить спектр целлюлозы в диапазоне 4000-200 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹.
4. Произвести отнесение полос в спектре целлюлозы к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов. Сделать выводы о степени окисленности целлюлозы.

Лабораторная работа № 6.2

Изучение ИК-спектра лигнина и определение его содержания в черном щелоке

При выполнении работы используются:

1. Варочные сульфатный и сульфитный щелока
2. Вода
3. Прозрачная в диапазоне 4000-900 см⁻¹ подложка - флюорит (CaF₂)
4. Спектрофотометр SPECORD M80, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы:

1. Приготовить водный раствор щелока концентрацией $0.1 \div 1$ г/л.
2. Взвесить флюорит, нанести x мл раствора щелока на флюорит и высушить.
3. Взвесить флюорит с высушенным щелоком и измерить площадь слоя как площадь круга ($S = \pi \cdot R^2 = \pi \cdot \frac{d^2}{4}$), рассчитать поверхностную плотность образца $\sigma = \frac{P_{\text{фл+слой}} - P_{\text{фл}}}{S}$, где $P_{\text{фл+слой}}$ – масса флюорита вместе с высушенным щелоком, мг; $P_{\text{фл}}$ – масса чистого флюорита (без щелока), мг; S – площадь высушенного слоя, см^2 и сравнить результат с рассчитанным по количеству нанесенного раствора.
4. Установить флюорит с высушенным щелоком в отсеке для измерения проб, измерить спектр щелока в диапазоне $4000\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} .
5. Произвести отнесение полос в спектре щелока к поглощению конкретных компонентов и их функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов. Дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе щелока.

Лабораторная работа № 6.3

Изучение ИК-спектров эфиров целлюлозы (Na-КМЦ и др.)

При выполнении работы используются:

1. Образцы эфиров целлюлозы
2. Спектрофотометр SPECORD M80, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Установив образец в отсеке для измерения проб, измерить спектр эфира целлюлозы в диапазоне $4000\text{-}200 \text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} .

2. Произвести отнесение полос в спектре эфира целлюлозы к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов. Дать заключение о качественном и, насколько возможно, количественном составе эфиров целлюлозы.

Лабораторная работа № 6.4

Изучение ИК-спектра ПВС, активированного комплексами переходных металлов

При выполнении работы используются:

1. Растворы ПВС:
 - а) не содержащий переходных металлов;
 - б) активированный комплексами переходных металлов;
2. Прозрачная в диапазоне 4000-900 см⁻¹ подложка – флюорит (CaF₂)
3. Спектрофотометр SPECORD M80, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Взвесить флюорит, нанести раствор ПВС на флюорит и высушить.
2. Взвесить флюорит с высушенным раствором ПВС (ПВС-пленкой) и измерить площадь пленки как площадь круга ($S = \pi \cdot R^2 = \pi \cdot \frac{d^2}{4}$), рассчитать поверхностную плотность пленки $\sigma = \frac{P_{\text{фл+слой}} - P_{\text{фл}}}{S}$, где $P_{\text{фл+слой}}$ – масса флюорита вместе с ПВС-пленкой, мг; $P_{\text{фл}}$ – масса чистого флюорита (без пленки), мг; S – площадь ПВС-пленки, см².
3. Установить флюорит с ПВС-пленкой в отсеке для измерения проб, измерить спектр ПВС в диапазоне 4000-900 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹.
4. Произвести отнесение полос в спектре ПВС к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты. Предложить модель строения ПВС на основании результатов полученных ИК-спектров. Дать заключение об

участии полимера в комплексообразовании, пользуясь результатами измеренных ИК-спектров.

Лабораторная работа № 6.5

Измерение и анализ КР спектров волокна целлюлозы

При выполнении работы используются:

1. Сульфатная целлюлоза после отбелки
2. Сульфатная целлюлоза после варки или после облагораживания
3. Микроскоп
4. Двухлучевой спектрометр комбинационного рассеяния света с лазерным возбуждением (аргон, 488 нм, 0.5 Вт)

Порядок работы

1. Расщепить (под микроскопом) целлюлозу на волокна.
2. Установить волокно целлюлозы в отсеке для измерения проб, сфокусировать лазерный луч на волокно.
3. Произвести облучение образца в течение 15-30 мин., пока уровень регистрируемого сигнала не перестанет снижаться.
4. Измерить спектр КР с шагом 3 см^{-1} в диапазоне $10 - 3800\text{ см}^{-1}$.
5. Произвести отнесение полос в спектрах целлюлозы, сравнить результаты исследования спектров двух образцов.

Лабораторная работа № 6.6

Измерение и анализ спектров светорассеяния целлюлозы и каолина

При выполнении работы используются:

1. Каолин двух разных помолов
2. Вода
3. Сульфатная целлюлоза после варки или после облагораживания;

4. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить суспензии каолина и целлюлозы, а также их смесь с концентрациями 1 г/л.
2. Измерить спектры потерь на рассеяние и поглощение растворов каолина и целлюлозы и их смеси в диапазоне 200-900 нм.
3. По спектрам оценить отношение размеров зерен каолина в двух образцах и вклад каолина и целлюлозы в светорассеяние смеси растворов каолина и целлюлозы.

Лабораторная работа № 6.7

Измерение и анализ спектров КР растворов ПВС и ПВБ

При выполнении работы используются:

1. Растворы ПВС и ПВБ
2. Стеклянные кюветы
3. Двухлучевой спектрометр комбинационного рассеяния света с лазерным возбуждением (аргон, 488 нм, 0.5 Вт)

Порядок работы

1. Установить кювету с раствором ПВС или ПВБ в отсеке для измерения проб, измерить спектры КРС с шагом 3 см^{-1} в диапазоне $10 - 3800\text{ см}^{-1}$.
2. Произвести отнесение полос в спектрах ПВС и ПВБ, сравнить результаты исследования спектров двух образцов. Предложить модель строения ПВС и ПВБ на основании полученных КР-спектров.

Лабораторная работа № 6.8

Измерение и анализ спектров ИК пропускания полистирола и целлюлозы

При выполнении работы используются:

1. Пленка из полистирола
2. Сульфатная целлюлоза после отбелки
3. Спектрофотометр SPECORD M80, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить запрессовку целлюлозы: просеять целлюлозу ровным плотным слоем (с расчетом 1 мг/см²) на один из пуансонов, другим – плотно прижать. Пуансоны поставить под пресс, и прессовать целлюлозу под давлением 700 МПа в течение 2 мин.
2. Взвесить запрессовки и измерить их диаметры и рассчитать площади, рассчитать поверхностную плотность образцов $\sigma = \frac{P}{S}$, где P – масса запрессовки, мг; S – площадь запрессовки, см².
3. Установить запрессовку в отсеке для измерения проб, измерить ИК-спектр целлюлозы в диапазоне 4000-200 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Затем измерить ИК-спектр пленки из полистирола.
4. Произвести отнесение полос в спектрах целлюлозы и полистирола к поглощению конкретных функциональных групп, сравнить результаты исследования спектров двух образцов.

Лабораторная работа № 6.9

Измерение и анализ ИК спектров поглощения полиэтилена

При выполнении работы используются:

1. Пленки из полиэтилена разного давления
2. Спектрофотометр SPECORD M80, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы:

1. Приготовить пленки полиэтилена к измерению спектров пропускания: вырезать образцы нужной формы для держателя образцов.
2. Взвесить образцы, рассчитать площади, рассчитать поверхностную плотность образцов $\sigma = \frac{P}{S}$, где P – масса образца, мг; S – площадь запрессовки, см².
3. Установить пленки в отсеке для измерения проб, измерить ИК-спектр целлюлозы в диапазоне 4000-200 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Затем измерить ИК-спектры пленок из полиэтилена.
4. Произвести отнесение полос в спектрах полиэтилена, сравнить результаты исследования спектров двух пленок разного давления.

Лабораторная работа для УНИРС по теме 4 «Методы обработки спектроскопических данных»

Общие сведения

1. Основной закон светопоглощения

Закон ослабления монохроматического света при поглощении его слоем вещества (закон Бугера-Ламберта-Бэра) выражается следующей формулой:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d} \quad \text{или} \quad \lg(I / I_0) = -\varepsilon c d, \quad (1)$$

где I и I_0 – интенсивность света до и после его прохождения через слой вещества или раствора; c – молярная концентрация поглощающего свет вещества в растворе или в той среде, через которую проходит свет; d – толщина слоя (длина кюветы); ε – молярный коэффициент экстинкции, зависящий от длины волны и природы вещества.

Отношение интенсивностей прошедшего и падающего света называют пропусканием:

$$T = I / I_0. \quad (2)$$

Чаще всего, однако, используется так называемая оптическая плотность, т.е. логарифм пропускания, взятый с обратным знаком:

$$D = -\lg T = \varepsilon c d. \quad (3)$$

2. Принцип аддитивности

Принцип аддитивности оптических плотностей заключается в том, что *оптическая плотность смеси соединений, подчиняющихся закону Бугера-Ламберта-Бэра и не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению света каждым из соединений:*

$$D = \varepsilon_1 c_1 d + \varepsilon_2 c_2 d + \dots + \varepsilon_n c_n d = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i, \quad (4)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ – молярные коэффициенты экстинкции;
 $c_1, c_2, \dots, c_n$ – молярные концентрации компонентов смеси; d – толщина поглощающего слоя.

На использовании принципа аддитивности основаны практически все методы количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

3. Ранг матрицы

Напомним, что матрицей называется прямоугольная таблица чисел, имеющая m строк и n столбцов:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}.$$

Числа, составляющие матрицу, называются ее элементами. Прямую, проходящую через элементы $a_{11}, a_{22}, \dots, a_{ii}, \dots$, называют главной диагональю матрицы, а лежащие на ней элементы – диагональными. Матрицы меньшего размера, получаемые из данной матрицы вычеркиванием произвольного числа строк и столбцов, называют ее подматрицами. Ступенчатой называют матрицу, обладающую тем свойством, что если в какой-либо из ее строк первый отличный от нуля элемент стоит на k -м месте, то во всех последующих строках первые k элементов являются нулями. Ступенчатой, в частности, является любая матрица, все элементы которой, расположенные по одну сторону от главной диагонали, равны нулю. Над матрицей можно производить элементарные преобразования, а именно: 1) делать перестановку любых строк или столбцов; 2) умножать строки или столбцы на число,

отличное от нуля; 3) прибавлять к одной строке (или столбцу) другую строку (или столбец), умноженную на любое число.

Рангом матрицы называют наибольшее число ее линейно независимых строк или, что то же самое, наибольшее число ее линейно независимых столбцов. Напомним, что векторы $X_1, X_2, \dots, X_n$ называются линейно зависимыми, если существуют такие числа $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, не равные нулю одновременно, что справедливо равенство:

$$\alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \dots + \alpha_n X_n = 0.$$

Если указанное равенство имеет место только при $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 0$, то векторы $X_1, X_2, \dots, X_n$ называются линейно независимыми.

В теории матриц доказывается, что при элементарных преобразованиях ранг матрицы не изменяется. Любая матрица при помощи элементарных преобразований может быть приведена к ступенчатой, а ранг ступенчатой матрицы равен числу ее ненулевых строк.

Рассмотрим способ определения ранга матрицы с помощью приведения ее к ступенчатому виду. Преобразуем заданную матрицу

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

в матрицу A' таким образом, чтобы элементы первой строки остались без изменений, а остальные элементы обеих матриц были связаны соотношением:

$$a'_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{i1}}{a_{11}} \cdot a_{1j} \quad (5)$$

Это означает, что для вычисления элемента a'_{ij} матрицы A' из элемента a_{ij} матрицы A необходимо вычесть произведение первых элементов i -й строки и j -го столбца, деленное на «ведущий элемент» – a_{11} , стоящий в верхнем левом углу матрицы A . Другими словами, из каждой строки, начиная со второй, вычитают первую строку, умноженную на отношение первых элементов данной и первой строки. При такой операции все элементы первого столбца матрицы A' , кроме a_{11} , становятся равными нулю:

$$A' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ 0 & a'_{22} & \dots & a'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a'_{m2} & \dots & a'_{mn} \end{pmatrix}.$$

Мысленно выделим в полученной матрице A' подматрицу меньшего размера, получаемую зачеркиванием первого столбца и первой строки матрицы A' , и применим к ней преобразование (5). В результате получим матрицу A'' , в которой равны нулю все элементы первого столбца, кроме первого, и все элементы второго столбца, кроме первых двух:

$$A'' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ 0 & a'_{22} & \dots & a'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a''_{mn} \end{pmatrix}.$$

Процесс повторяют до тех пор, пока все элементы ниже главной диагонали не станут равны нулю. В результате получают ступенчатую матрицу, число ненулевых строк которой равно рангу исходной матрицы A .

По причинам, связанным с накоплением вычислительных ошибок, перед каждым преобразованием (5) целесообразно производить такую перестановку строк и столбцов, чтобы «ведущие элементы» $a_{11}, a'_{22}, a''_{33}$ и т. д. были

наибольшими по модулю из всех элементов преобразуемой матрицы (стратегия полного упорядочивания).

4. Стандартное отклонение отдельного измерения

Если в результате n повторных измерений некоторой фиксированной величины получены значения $X_1, X_2, \dots, X_n$, и случайные погрешности эксперимента подчиняются нормальному распределению, то наилучшим приближением к истинному значению будет среднее арифметическое:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i.$$

Точность проведенной серии измерений характеризуют стандартным (среднеквадратическим) отклонением отдельного измерения

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}.$$

Квадрат стандартного отклонения называют дисперсией. Если распределение погрешностей является нормальным, то отклонения, превышающие $3s_x$, должны появляться примерно 3 раза на 1000 измерений. Поэтому измерения X_i , для которых $|X_i - \bar{X}| > 3s_x$, обычно отбрасывают, считая их грубыми ошибками.

5. Определение числа компонентов в смеси по рангу матрицы оптических плотностей

Известно, что любой спектр двухкомпонентной системы может быть представлен как линейная комбинация двух других спектров, относящихся к двум произвольным состояниям этой системы. Повторяя аналогичное рассуждение, можно прийти к выводу, что любой спектр n -компонентной системы является линейной комбинацией не более чем n спектров, относящихся к n произвольным состояниям системы. Следовательно, установив минимальное число спектров, линейная комбинация которых обеспечивает представление любой из полученного семейства спектральных кривых, можно оценить число компонентов в системе.

Для наиболее компактного решения поставленной задачи сформулируем ее в терминах матричной алгебры. Пусть мы имеем n_s растворов, содержащих в различных соотношениях n_c компонентов (нет необходимости, чтобы все n_c компонентов содержались в каждом растворе). Представим оптические плотности всех этих растворов при n_λ длинах волн в виде матрицы оптических плотностей размера $n_\lambda \times n_s$:

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & D_{1n_s} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & D_{2n_s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n_\lambda 1} & D_{n_\lambda 2} & \dots & D_{n_\lambda n_s} \end{pmatrix} \begin{matrix} \downarrow \text{длины волн} \\ \\ \\ \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \text{растворы} \end{matrix} .$$

В матрице D каждая строка отвечает определенной длине волны, а каждый столбец – определенному раствору. Как следует из принципа аддитивности (4), каждый элемент D_{ij} матрицы D равен сумме произведений концентраций всех компонентов раствора на их молярные коэффициенты экстинкции при

данной длине волны. Следовательно, матрица D может быть представлена в виде произведения матрицы молярных коэффициентов экстинкции E на матрицу концентраций C и длину кюветы:

$$D = E C d, \text{ где}$$

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1n_c} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \dots & \varepsilon_{2n_c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{n_\lambda 1} & \varepsilon_{n_\lambda 2} & \dots & \varepsilon_{n_\lambda n_c} \end{pmatrix} \begin{matrix} \downarrow \text{длины волн} \\ \\ \\ \end{matrix}$$

$$\rightarrow$$

$$\text{компоненты}$$

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n_s} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n_s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n_c 1} & c_{n_c 2} & \dots & c_{n_c n_s} \end{pmatrix} \begin{matrix} \downarrow \text{компоненты} \\ \\ \\ \end{matrix}$$

$$\rightarrow$$

$$\text{растворы}$$

Матрица E имеет размер $n_\lambda \times n_c$; ее строки отвечают различным длинам волн, а столбцы – различным компонентам. Матрица C имеет размер $n_c \times n_s$; ее строки отвечают различным компонентам, а столбцы – различным растворам. В теории матриц доказывается, что ранг матрицы-произведения не может превышать ранга ни одной матриц-сомножителей, поэтому

$$\text{rang}(D) \leq \min [\text{rang}(E), \text{rang}(C)]. \quad (6)$$

Выражение (6) является неравенством лишь при специальном выборе элементов матриц-сомножителей E и C . Во всех практических задачах спектрофотометрического анализа:

$$\text{rang}(D) = \min [\text{rang}(E), \text{rang}(C)]. \quad (7)$$

Допустим, что число изученных растворов и число исследованных длин волн заведомо больше числа присутствующих в растворе компонентов, т. е. $n_c \leq n_s$ и $n_c \leq n_\lambda$. Ранг любой матрицы не может превышать числа ее строк и столбцов. Поэтому, если молярные коэффициенты экстинкции всех компонентов линейно независимы, то $\text{rang}(E) = \min(n_\lambda, n_c) = n_c$. Если линейно независимы концентрации всех компонентов, то $\text{rang}(C) = \min(n_s, n_c) = n_c$. Тогда из уравнения (7) следует, $\text{rang}(D) = n_c$, т. е. число компонентов равно рангу матрицы оптических плотностей.

Если молярные коэффициенты экстинкции линейно независимы только для $n'_c \leq n_c$ компонентов, а концентрации – только для $n''_c \leq n_c$ компонентов, то $\text{rang}(E) = n'_c$, $\text{rang}(C) = n''_c$ и, следовательно, $\text{rang}(D) = \min(n'_c, n''_c) \leq n_c$. Таким образом, в общем случае ранг матрицы оптических плотностей позволяет оценить только нижнюю границу числа компонентов в системе.

6. Метод Уоллеса – Каца

Метод Уоллеса – Каца [2] является достаточно простым методом определения ранга матрицы оптических плотностей с учетом погрешностей эксперимента. Этот метод предлагает приводить матрицу оптических плотностей к ступенчатому виду, пользуясь стратегией полного упорядочивания (см. п. 3). Одновременно с преобразованием исходной матрицы D выполняют преобразование исходной матрицы ошибок S . Матрицу S составляют таким образом, чтобы каждый ее элемент S_{ij} представлял собой

стандартное отклонение оптической плотности D_{ij} (см. п. 4). Все перестановки строк и столбцов, выполняемые в матрице D , в точности копируют в матрице S . На каждом этапе, когда элементы преобразованной матрицы D' рассчитывают по формуле (5), элементы преобразованной матрицы ошибок S' рассчитывают по уравнению накопления ошибок

$$s'_{ij} = \sqrt{s_{ij}^2 + \left(s_{1j} \frac{D_{i1}}{D_{11}}\right)^2 + \left(s_{i1} \frac{D_{1j}}{D_{11}}\right)^2 + \left(s_{11} \frac{D_{i1}D_{1j}}{D_{11}^2}\right)^2}. \quad (8)$$

После того как матрицы D и S приведены к ступенчатому виду, сравнивают диагональные элементы этих матриц. (Напомним, что при использовании стратегии полного упорядочивания диагональные элементы ступенчатой матрицы располагаются по убывающей величине, причем каждый из них является наибольшим в своей строке).

По Уоллесу и Кацу ненулевыми следует считать столько первых строк матрицы оптических плотностей, сколько ее первых диагональных элементов более чем в три раза превосходят по абсолютной величине соответствующие диагональные элементы ступенчатой матрицы ошибок. Использование стратегии полного упорядочивания позволяет уменьшить накопление ошибок округления в процессе преобразования матрицы и свести к минимуму возрастание элементов преобразованной матрицы ошибок.

В методе, предложенном Уоллесом и Кацем, все исходные оптические плотности считаются равноточными. При таком подходе все элементы исходной матрицы ошибок принимаются одинаковыми и равными 0,002 – 0,004 в зависимости от класса прибора.

7. Пример использования среды MATLAB 6.5 [3] для обработки спектроскопических данных методом Уоллеса-Каца

```
>> A=[9 5 1; 6 4 3; 8 5 7]
```

A =

```
9  5  1
6  4  3
8  5  7
```

```
>> B(:,:)=A(:,:)
```

B =

```
9  5  1
6  4  3
8  5  7
```

```
>> B(2:end,1)=0
```

B =

```
9  5  1
0  4  3
0  5  7
```

```
>> B(2:end,2:end)=A(2:end,2:end)-((A(2:end,1)·A(1,2:end))/A(1,1))
```

B =

```
9.0000  5.0000  1.0000
0  0.6667  2.3333
0  0.5556  6.1111
```

```
>> A=[9 5 1; 6 4 3; 8 5 7];
```

```
>> B(:,:)=A(:,:);
```

```
>> B(2:end,1)=0;
```

```
>> B(2:end,2:end)=A(2:end,2:end)-((A(2:end,1)·A(1,2:end))/A(1,1))
```

B =

```
9.0000  5.0000  1.0000
0  0.6667  2.3333
```

0 0.5556 6.1111

```
>> C(1:3,1:3)=0.1
```

C =

0.1000	0.1000	0.1000
0.1000	0.1000	0.1000
0.1000	0.1000	0.1000

```
>> D(:,:)=C(:,:)
```

D =

0.1000	0.1000	0.1000
0.1000	0.1000	0.1000
0.1000	0.1000	0.1000

```
>> D(2:end,1)=0
```

D =

0.1000	0.1000	0.1000
0	0.1000	0.1000
0	0.1000	0.1000

```
>>
```

```
D(2:end,2:end)=(((C(2:end,2:end))^2)+(((C(1,2:end)·A(2:end,1))/A(1,1))^2)+(((C(2:
end,1)·A(1,2:end))/A(1,1))^2)+(((C(1,1)·A(2:end,1)·A(1,2:end))/((A(1,1))^2))^2))^(
1/2)
```

D =

0.1000	0.1000	0.1000
0	0.1612	0.1464
0	0.1623	0.1475

```
>> C(1:3,1:3)=0.1;
```

```
>> D(:,:)=C(:,:);
```

```
>> D(2:end,1)=0;
```

```
>>
```

```
D(2:end,2:end)=(((C(2:end,2:end))^2)+(((C(1,2:end)·A(2:end,1))/A(1,1))^2)+(((C(2:
end,1)·A(1,2:end))/A(1,1))^2)+(((C(1,1)·A(2:end,1)·A(1,2:end))/((A(1,1))^2))^2))^(
1/2)
```

D =

0.1000	0.1000	0.1000
0	0.1612	0.1464
0	0.1623	0.1475

>>

Лабораторная работа для УНИРС

Определение числа компонентов в смеси по рангу матрицы оптических плотностей

Цель выполнения работы

Научиться применять на практике методы обработки спектроскопических данных для исследования структуры комплексов переходных металлов и изучения механизма химических реакций

При выполнении работы используются:

1. Вода и органические растворители
2. Соли переходных металлов и щелочных галогенидов
3. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок работы

1. Приготовить серию растворов заданного состава;
2. Подобрать необходимую толщину слоя, заполнить каждым раствором кварцевую кювету и измерить спектр поглощения в диапазоне 200-909 нм;
3. Для обработки полученных спектроскопических данных, создать квадратные матрицы оптических плотностей и ошибок.
4. Произвести обработку матриц методом Уоллеса-Каца в среде MATLAB.
5. Объяснить полученные результаты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малышев В.М. Введение в экспериментальную спектроскопию. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979 - 481с.
2. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. - Л.: Химия, 1975. – 232 с.
3. Потемкин В.Г. MATLAB 6: среда проектирования инженерных приложений. – М.: Диалог-МИФИ. 2003. – 448 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Тема 2. Принципы устройства и работы оптических приборов.....	3
Тема 4. Методы обработки спектроскопических данных.....	6
Тема 5. Электронные спектры полимеров.....	8
Тема 6. Колебательные спектры синтетических и природных полимеров....	14
Лабораторная работа для УНИРС по теме 4 «Методы обработки спектроскопических данных».....	22
Лабораторная работа для УНИРС «Определение числа компонентов в смеси по рангу матрицы оптических плотностей».....	33
Библиографический список.....	34