

PROBLEMATYKA:

Techniki zbierania widm w analizie ciał stałych.

Analiza jakościowa i ilościowa na podstawie widm FT-IR

TEMAT ĆWICZENIA:

**ANALIZA WYBRANYCH TWORZYW SZTUCZNYCH ZA POMOCĄ
TECHNIK SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI**

METODA:

Spektrofotometria FT-IR z użyciem technik ATR, μ SR, PAS

WPROWADZENIE

Polimery syntetyczne i ich degradacja

Degradacja polimerów jest bardzo ważnym zagadnieniem w dziedzinie związanej z *syntezą nowych materiałów*, inżynierią i technologią materiałów. Określenie ich *trwałości i wytrzymałości* jest najważniejszym etapem oceny produktu dopuszczanego do pełnienia określonej funkcji (farby, opakowania, elementy konstrukcyjne itd.). Najważniejszymi parametrami opisującymi funkcje polimeru jest kolor, tekstura i wytrzymałość mechaniczna (elastyczność, twardość, kruchość).

Każdy *nowy produkt* przechodzi tak zwane *testy starzeniowe* prowadzone w zaprojektowanych warunkach podwyższonej temperatury, ekspozycji na światło, wilgoć lub zmęczenie mechaniczne, w których testowane są powyższe parametry. Dopiero dokładny opis zjawiska, a także poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za degradację polimerów, pozwala projektować materiałów określonej trwałości i wytrzymałości. Z punktu widzenia ochrony środowiska przedmioty o określonej funkcjonalności wykonane z polimerów powinny utrzymywać ją przez określony czas, a następnie ulec degradacji w sposób przyjazny dla środowiska. Zauważmy, że funkcjonalność niektórych przedmiotów, takich jak na przykład opakowania, przewidywana jest zaledwie na czas liczony w godzinach.

Degradacja pod wpływem światła, temperatury, tlenu i wilgoci (fotoliza, termoliza, fotoutlenianie, termoutlenianie) prowadzi do *zmian strukturalnych polimerów*, a w tym zmniejszenia stopnia polimeryzacji, wzrostu usieciowienia, rekryształizacji, a także utlenieniu łańcuchów polimerów do powstania grup karbonylowych lub małowcząsteczkowych produktów (odpowiedzialnych za zapach, a także emisję szkodliwych związków do otoczenia). Wiele mechanizmów degradacji polimerów ma charakter wolnorodnikowy. Dotyczy to zarówno depolimeryzacji (czasami rozróżnia się depolimeryzację od cięcia łańcuchów polimerów), jak i utleniania. *Mechanizm Bolland-Gee* w sposób dość uniwersalny ujmuje utlenianie polimerów niezależnie od ich rodzaju. Zmiany w strukturze polimerów prowadzą do zmiany parametrów fizycznych takich jak wymienione już kolor, tekstura czy elastyczność oraz właściwości mechanicznych odpowiedzialnych za trwałość i wytrzymałość.

Testy starzeniowe prowadzi się w tak zwanych komorach starzeniowych, w których można kontrolować warunki starzenia (wilgotność, temperatura, światło, atmosfera). Warunki starzenia dla poszczególnych materiałów opisane są w postaci norm i standardów (ISO, ASTM). Zmianę parametrów funkcjonalnych mierzy się za pomocą metod mechanicznych (rozciąganie, zrywanie), spektroskopii w świetle widzialnym (kolor) oraz metod mikroskopowych (tekstura). Każdy ze strukturalnych objawów degradacji może być

oceniony za pomocą metod analitycznych, na przykład: rekrytalizacja – dyfrakcja rentgenowska, stopień polimeryzacji – wiskozymetryczny pomiar lepkości, chromatografia cieczowa; utlenianie spektroskopią w podczerwieni.

Spektroskopia IR będzie wykorzystana w niniejszym ćwiczeniu do oceny stopnia utlenienia częściowo zdegradowanych polimerów.

Podstawy metody spektroskopii w podczerwieni

Absorpcja i emisja

Materia może oddziaływać z promieniowaniem poprzez absorpcję i emisję. Procesy te polegają na *pochłonięciu* lub *wyemitowaniu* fotonu przez cząstkę materii. W obu tych procesach energia fotonu odpowiada różnicy energii pomiędzy stanami początkowym i końcowym cząsteczki, przy czym w przypadku absorpcji stan końcowy jest stanem o energii większej od stanu początkowego o energię zaabsorbowanego fotonu, a w przypadku emisji stan końcowy ma energię niższą niż stan początkowy o wartość równą energii wyemitowanego fotonu. Spektroskopia w podczerwieni bada absorpcję promieniowania podczerwonego przez cząsteczki związków chemicznych.

Podczerwień

Podczerwień to zakres promieniowania o długości fal od 780 nm (umowny koniec zakresu widzialnego) do 1 mm (umowny początek zakresu mikrofalowego). W praktyce największe zastosowanie ma spektroskopia w *środkowej podczerwieni* od 2.5 μm do 25 μm , czyli od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .

Drgania normalne

Najprościej ujmując są to drgania *nie powodujące zmiany w położeniu środka masy* cząsteczki (bez przemieszczania). W bardziej ścisły sposób definiuje się je jako jednoczesny ruch wszystkich zębów atomowych molekuly odbywający się z jednakową częstością i zgodnie w fazie. Liczba drgań normalnych dla cząsteczek nieliniowych wynosi $3N-6$, gdzie N to liczba atomów w cząsteczce, a dla cząsteczek liniowych $3N-5$ gdyż odpada jedna swoboda rotacji wokół osi cząsteczki. Nietrudno zatem zgadnąć, że $3N$ określa liczbę stopni swobody cząsteczki w trzech kierunkach. W celu obliczenia liczby stopni swobody oscylacji od całkowitej liczby stopni swobody odejmują się 3 kierunki translacji i rotacji (razem 6). Drgania normalne dla cząsteczek wieloatomowych są niezależne od siebie i wprowadzają w ruch oscylacyjny różne części cząsteczki.

Z reguły znaczący wkład do energii danego drgania normalnego ma zmiana jednej ze współrzędnych wewnętrznych (długości wiązania lub kąta między wiązaniami). W ten sposób drgania normalne mogą być utożsamiane z drganiami różnych grup funkcyjnych. Drgania takie dzieli się na drgania rozciągające (ruch w płaszczyźnie bez zmiany kątów wiązań), deformujące (ruch w płaszczyźnie lub poza płaszczyzną wiązań, ze zmianą kątów). Każdy z tych trzech rodzajów drgań może być symetryczny lub niesymetryczny. Klasyfikację powyższą można podsumować w Tabeli 1. Bardzo dobra wizualizacja drgań znajduje się na stronie: http://pl.wikipedia.org/wiki/Drgania_normalne

Tabela 1. Podział typów drgań w cząsteczce

drgania	symetryczne	antysymetryczne
w płaszczyźnie, kąt wiązania zachowany	rozciągające sym.	rozciągające antysym.
w płaszczyźnie ze zmianą kąta wiązania	nożycowe	wahadłowe
poza płaszczyznę	wachlarzowe	skręcające

Przejścia aktywne

Absorpcja promieniowania podczerwonego dla większości znanych cząsteczek powoduje ich wzbudzenia (przejścia) na wyższe poziomy oscylacyjne. *Kwant pochłoniętej energii* dany jest wzorem Plancka $E=h\nu$. Nie wszystkie przejścia są jednak aktywne i posiadają mierzalną intensywność. Przejścia aktywne, inaczej zwane w spektroskopii przejściami dozwolonymi, muszą spełniać pewne kryteria określone jako reguły wyboru. W podczerwieni aktywne są tylko przejścia między poziomami energetycznymi tych drgań, które *zmieniają moment dipolowy cząsteczki*. Ponadto najbardziej aktywne przejścia zachodzą *między sąsiednimi poziomami* oscylacyjnymi danego drgania.

Widmo

Spektroskopia w podczerwieni dostarcza informacji o badanym materiale w postaci widma, czyli wykresu zależności wielkości absorpcji od energii promieniowania. Miarą absorpcji promieniowania może być intensywność wiązki po przejściu przez próbkę (I), transmitancja (T) lub absorbancja (A). Wielkości te są związane ze sobą następującymi zależnościami:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$A(\tilde{\nu}) = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2)$$

gdzie: I_0 – intensywność wiązki padającej na próbkę, I – intensywność wiązki po przejściu przez próbkę.

W miejscu energii promieniowania (często wyrażonej w eV) można używać długość fali (λ , nm) lub częstość promieniowania (ν , Hz) lub najczęściej w podczerwieni liczbę falową ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}). Związek powyższych jednostek wynika ze wzoru Plancka oraz wyrażenia na prędkość światła: $c = \lambda \nu = \lambda \tilde{\nu}$, w którym T oznacza tym razem okres drgań.

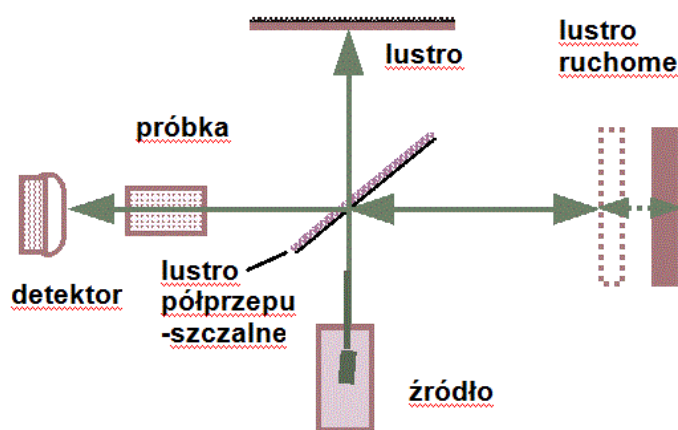
Energii absorpcji odpowiada jedynie maksimum pasma absorpcji dla danego drgania. Pasma nigdy nie są idealnie „ostre”. Głównym czynnikiem wpływającym na szerokość pasm w spektroskopii w podczerwieni jest występowanie oddziaływań międzycząsteczkowych. Z tego powodu każda z cząsteczek próbki znajduje się w nieznacznie innym polu potencjału pochodzącym od innych cząsteczek (w szczególności w cieczach i amorficznych ciałach stałych). Zewnętrzny potencjał nieznacznie wpływa na częstości drgań oraz na położenia pasm absorpcyjnych, widoczne na widmie poszerzone pasmo jest sumą pasm o nieznacznie różniących się liczkach falowych. Inne czynniki wpływające na poszerzenie pasm to jakość elementów optycznych w spektrometrze, efekt Dopplera, stosunkowo najmniejszy udział w

poszerzeniu ma tak zwane poszerzenie naturalne pasma związane z zasadą nieoznaczoności energii Heisenberga (rozmyciem czasu relaksacji stanu wzbudzonego).

Spektrometr

Fourierowskie spektrometry do podczerwieni (FTIR) są obecnie standardem w laboratoriach analitycznych. Podstawowa różnica w budowie spektrometrów klasycznych *dispersyjnych* i fourierowskich polega na zastąpieniu *monochromatorów interferometrami*. Zmiana ta w znacznie polepszyła czułość i rozdzielczość przyrządów oraz zasadniczo skróciła czas analizy, co przyczyniło się do rozpowszechnienia metody.

Istotą działania spektrometrów typu FT (Rys. 1), stosowanych nie tylko w spektroskopii oscylacyjnej (także UV/VIS, NMR), jest rozdział częstotliwości wiązki promieniowania poprzez wprowadzenie zmiennej czasowej generowanej przez interferometr z ruchomym lustrem, poruszającym się ze stałą prędkością (np. Michelsona), a następnie transformację uzyskanego interferogramu do domeny częstotliwości przez zastosowanie transformaty Fouriera. Schemat optyczny spektrometru fourierowskiego do podczerwieni za prezentowano na Rysunku 1.



Rys. 1. Schemat spektrometru FTIR. Prześledź drogę optyczną wiązki światła od źródła do detektora

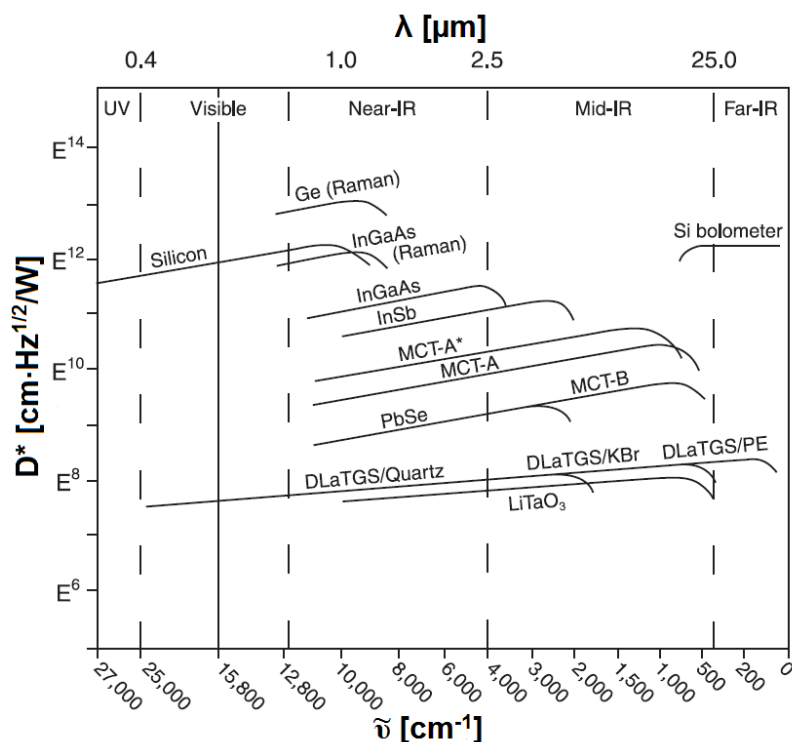
Detektor

Zasadniczo detektory stosowane w spektroskopii oscylacyjnej można podzielić na dwie klasy: detektory termiczne i detektory fononowe⁵⁸. Niezłym, chociaż nie całkowicie uniwersalnym parametrem stosowanym do porównania pracy detektorów jest parametr D^* , który jest miarą stosunku sygnału do szumu (S/N):

$$D^* = \frac{A^{0.5}}{NEP} \quad (3)$$

gdzie A oznacza powierzchnię detektora, a NEP (*noise equivalent power* lub *noise power per unit bandwidth*) określić można jako stosunek wartości skutecznej napięcia (lub prądu)

szumów do czułości energetycznej detektora. Porównanie parametru D^* najbardziej typowych detektorów przedstawiono na Rysunku 2.



Rys. 2. Porównanie czułości i zakresów działania niektórych detektorów stosowanych w spektroskopii oscylacyjnej. Detektor Ge: zależność czułości od temperatury detektora, detektor MCT: zależność czułości i zakresu działania od składu (stosunku Hg:Cd)².

W detektorach termicznych rejestrowane zmiany temperatury są proporcjonalne do mocy promieniowania padającego i w idealnym przypadku niezależne od długości fali. Najbardziej typowym przykładem jest detektor piroelektryczny DTGS (*deuterated triglycine sulphate*). Czułość tego detektora nie jest wysoka, o czym świadczy mała wartość parametru D^* , jednak pracuje on stabilnie w dość szerokim zakresie długości fal i nie wymaga chłodzenia.

Podstawą działania detektorów fononowych z materiałów przewodnikowych lub częścię półprzewodnikowych jest efekt fotoelektryczny wywołany promieniowaniem padającym. W przypadku detektorów półprzewodnikowych elektrony okupujące pasmo walencyjne przenoszone są do pasma przewodnictwa przez obszar wzbroniony. Prąd, którego intensywność jest faktycznie mierzona, generowany może być przez zewnętrzną różnicę potencjałów lub wewnętrzną uzyskaną poprzez zestawienie półprzewodników typu p i n (zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne lub wewnętrzne). Czułość detektora fononowego rośnie z długością padającej fali, ponieważ wiązka o pewnej ustalonej mocy niesie większą liczbę fotonów o większej długości fali, niż taka sama wiązka o krótszej długości fali. Natomiast każdy z fotonów jest w stanie przenieść jeden elektron do pasma przewodnictwa, aż do momentu osiągnięcia energii fotonu równej przerwie energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym (a dokładnie orbitalami najwyżej obsadzonymi HOMO) i pasmem przewodnictwa (najniżej obsadzonymi orbitalami LUMO), kiedy to czułość detektora gwałtownie spada. Do najpowszechniej stosowanych przedstawicieli tego typu detektorów należą detektory germanowe (Ge), indowo-galowo-arsenowe (InGaAs), stosowane często w spektrometrach FTR oraz rtęciowo-kadmowo-tellurowe (HgCdTe lub MCT) stosowane w

spektrometrach FTIR. Wysoką czułość detektorów uzyskuje się w stanie schłodzonym ze względu na korzystną zmianę obsadzenia populacji stanów.

Do nowej generacji detektorów należą detektory matrycowe (*array detectors*), a w tym chłodzone detektory działające w oparciu o sprzężenie ładunkowe (CCD, *charge coupled device*) oraz detektory fotodiodowe. Urządzenia te dzięki blokowej konstrukcji umożliwiają detekcję wielu długości fal w jednym czasie. Stosowane są zatem także w kamerach jako analizatory obrazu i stąd ich zastosowanie w mikroskopii ramanowskiej i w podczerwieni. Matryce CCD wykonywane są jako wieloelementowe struktury w układzie liniowym lub dwuwymiarowym. Podstawowym elementem takiej struktury jest kondensator MOS (*Metal Oxyd Semiconductor*), w którym zachodzą procesy detekcji promieniowania oraz akumulacji powstających ładunków elektrycznych. Łącuchy kondensatorów połączonych w ogniwa tworzą rejestry przesuwające, umożliwiające transfer ładunków spełniających rolę nośników informacji obrazowych. Występujące między kolejnymi ogniwami każdego rejestru sprzężenie ładunkowe tłumaczy nazwę *Charge-Coupled Device*.

Przygotowanie próbek i zbieranie widma

Techniki pomiarowe można zasadniczo podzielić na techniki transmisyjne i refleksyjne. Podstawowe dane dotyczące obu technik, elementów aparatury używanych do zbierania widma zebrano w Tabeli. 2.

Tabela 2. Techniki przygotowania próbek w metodzie FT-IR

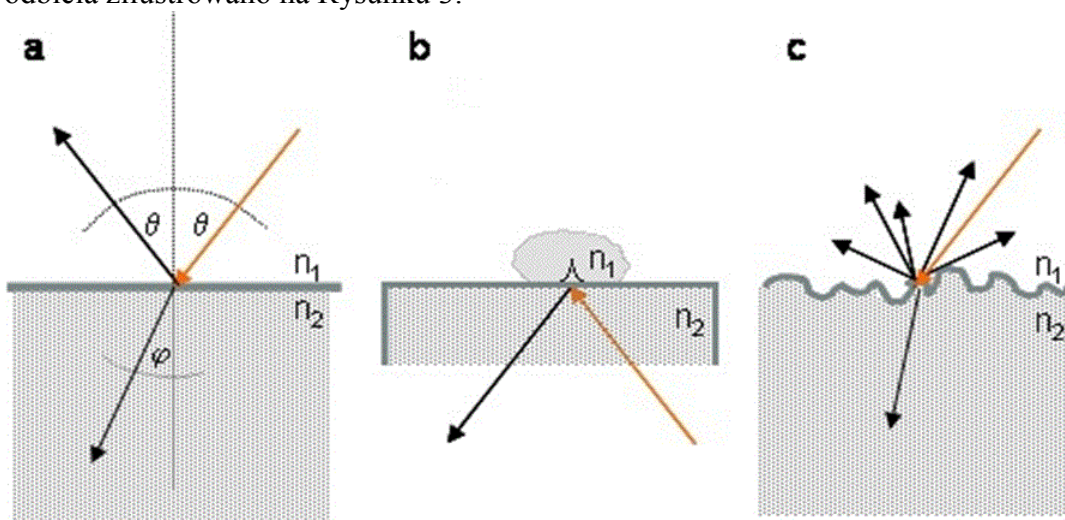
forma próbki	techniki pomiarowe	
	transmisyjne	refleksyjne
ciecz	<ul style="list-style-type: none"> • kuwety lub szkiełka optyczne z materiałów ZnSe, KBr, KRS5 • roztwór w oleju mineralnym Nujol, • roztwór wodny wymaga kuwety o krótkiej drodze optycznej 	przystawki optyczne: <ul style="list-style-type: none"> • ATR
ciało stałe	<ul style="list-style-type: none"> • uchwyty, komory do pomiarów in situ ze szkiełkami optycznymi ZnSe, KBr, KRS5 • pastylki KBr, CsF • spreparowane cienkie dyski • zawiesiny w Nujolu • cienkie warstwy osadzone na dyskach Si 	przystawki optyczne: <ul style="list-style-type: none"> • ATR • DRIFT – odbicie rozproszone • SR – odbicie zwierciadlane

W *technikach transmisyjnych*, mierzone jest widmo oscylacyjne poprzez pomiar intensywności promieniowania po przejściu przez próbkę. Spadek intensywności wiązki padającej świadczy o absorpcji promieniowania przez próbkę. Ze względu na małą przezroczystość materiałów w zakresie średniej podczerwieni, stosowanie tej metody wymaga pewnego wysiłku i pomysłowości w przygotowaniu próbek. Pomiar widm transmisyjnych gazów i cieczy wykonuje się przy użyciu kuwet z okienkami wykonanymi z materiałów przezroczystych dla podczerwieni (KBr, NaCl). *Widma ciał stałych* można mierzyć w pastylkach wykonanych z halogenków litowców (np. KBr), w zawieszynie w Nujolu (cieklej

parafinie), na płytkach krzemowych. Jeśli badany obiekt jest dostatecznie cienki i mierzalna intensywność promieniowania może przejść przez próbkę, możliwy jest bezpośredni pomiar widma.

W technikach transmisyjnych miarą absorpcji promieniowania o określonej liczbie falowej ($\tilde{\nu}$) przez próbkę może być *transmitancja* ($T(\tilde{\nu})$) lub *absorbancja* $A(\tilde{\nu})$, które zdefiniowane są za pomocą równań (1) i (2). Absorbancja jest wielkością bardziej praktyczną, gdyż może być wykorzystana do ilościowego opisu absorpcji – jej wielkość jest wprost proporcjonalna do ilości absorbujących cząsteczek zgodnie z prawem Bouguera-Lamberta-Beera.

Techniki refleksyjne pozwalają otrzymać widma w podczerwieni poprzez pomiar promieniowania odbitego od próbki. Do pomiaru promieniowania odbitego służą rozmaite układy optyczne stosowane w przystawkach do spektrometrów. Są to podstawowe przyrządy do analizy ciał stałych. Najbardziej typowe układy wykorzystują odbicie zwierciadlane (ang. *specular reflectance*, SR), osłabione całkowite odbicie wewnętrzne (ang. *attenuated total reflection*, ATR) lub odbicie rozproszone od niejednorodnych powierzchni lub proszków (ang. *diffuse reflectance infrared fourier transformed spectroscopy*, DRIFT). Różne typy odbicia zilustrowano na Rysunku 3.



Rys. 3. Rodzaje odbić w zależności od rodzaju powierzchni próbek: a) odbicie zewnętrzne, b) osłabione całkowite odbicie wewnętrzne, c) odbicie rozproszone. Parametry n_1 i n_2 współczynniki załamania światła dla różnych faz.

Technika *osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia* (ATR) wykorzystuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia światła. W zjawisku tym wiązka światła jest wprowadzana do przezroczystego dla podczerwieni materiału, o dużym współczynniku załamania światła (np. diamentu) i pada na jego wewnętrzną powierzchnię. Do zewnętrznej strony tej powierzchni w miejscu odbicia przyciśnięta jest badana próbka. Promieniowanie ulega zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia i nie wydostaje się z ośrodka, w którym się poruszało, ale jego energia może zostać zaabsorbowana przez próbkę znajdującą się po drugiej stronie. Następnie wiązka światła wyprowadzana jest z ośrodka, w którym nastąpiło całkowite wewnętrzne odbicie i możliwe jest zmierzenie jej intensywności oraz pomiar widma w podczerwieni. Widma zmierzone techniką ATR muszą być poddane normalizacji, ponieważ głębokość penetracji próbki, d_p , dana wzorem (4), zależy od długości fali (liczby falowej, $\tilde{\nu}$). Niejednorodne próbki wymagają stosunkowo skomplikowanych algorytmów normalizujących, jednak często można to wykonać przy użyciu odpowiednich opcji w oprogramowaniu spektrometru.

$$d_p = \frac{1}{2\pi n_k \tilde{\nu}} \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_p}{n_k} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (4)$$

gdzie: n_k , n_p – współczynnik załamania światła kryształu ATR i próbki, θ – kąt padania promieniowania na punkt w którym zachodzi osłabione całkowite odbicie wewnętrzne.

Odbicie rozproszone to taki rodzaj odbicia, w którym obserwowany kąt odbicia jest różny od kąta padania (Rys. 1 c). Odbicie rozproszone zachodzi, gdy nierówności na powierzchni są duże w porównaniu do długości fali. Promieniowanie padające na próbkę może przenikać w głąb próbki, gdzie ulega wielokrotnemu odbiciu od kolejnych warstw atomów i częściowemu osłabieniu, a następnie upuszcza próbkę pod kątem innym niż kąt padania. Intensywność promieniowania odbitego w sposób rozproszony mierzy się za pomocą układu lusterek lub lustro sferycznego kierujących promieniowanie odbite od próbki we wszystkich kierunkach do detektora. Dodatkowo stosowane są przesłony mające wyeliminować część promieniowania odbitą w sposób zwierciadlany. Spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT) stosowana jest do badania próbek w postaci proszków lub o matowych powierzchniach.

Mikroskopia IR jest to technika, w której jedna z wyżej wymienionych technik sprzężona jest z mikroskopem w celu zmniejszenia powierzchni próbki, z której zbierane jest widmo i umożliwienia dokładnego wyboru miejsca, dla którego widmo ma być zmierzone. Ponadto mikroskopy IR pozwalają często analizować większe obiekty, ze względu na brak konieczności umieszczania ich w komorze spektrometru. Możliwe jest sprzężenie możliwości mikroskopu optycznego z technikami transmisyjną, odbicia zwierciadlanego, osłabionego wewnętrznego odbicia.

W technikach refleksyjnych stosowanymi miarami absorpcji są reflektancja ($R(\tilde{\nu})$) i ujemny logarytm z reflektancji ($-\log R(\tilde{\nu})$). Wielkości te są analogami transmitancji i absorpcji w stosowanych w przypadku technik transmisyjnych i dane wzorami (5) i (6).

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

$$-\log R(\tilde{\nu}) = \log \frac{I_0}{I} \quad (6)$$

gdzie: I_0 – intensywność wiązki padającej na próbkę, I – intensywność wiązki po odbiciu od próbki.

Dobrym, chociaż wciąż rzadko wykorzystywanym rozwiązaniem w spektroskopii w podczerwieni do badań ciał stałych, jest *technika fotoakustyczna* (*photoacoustic spectroscopy*, PAS). Działanie przystawki fotoakustycznej do spektrometrów FTIR polega na wykorzystaniu fali dźwiękowej generowanej przez próbkę w następstwie absorpcji promieniowania IR. Wzbudzenie stanów oscylacyjnych cząsteczki następujące wskutek absorpcji powoduje ogrzanie próbki. Jeśli próbkę oświetli się wiązką o modulowanej intensywności, wskutek absorpcji powstaną w jej wnętrzu oscylacje temperatury. Oscylacje te następnie rozchodząc się docierają do powierzchni próbki i przechodzą do otaczającego próbkę gazu, przyjmując postać fluktuacji ciśnienia – dźwięku, który jest mierzony przez czuły mikrofon. W porównaniu z metodami odbiciowymi metoda PAS nie jest wrażliwa na dyspersję i niejednorodność powierzchni i szczególnie nadaje się dla próbek silnie absorbujących promieniowanie podczerwone, dla których klasyczna metoda nie daje rezultatów. Można ją również stosować do analiz warstwa po warstwie do wnętrza próbek (*depth profiling*).

Analiza jakościowa i ilościowa

Każda z cząsteczek posiada swój unikalny zestaw poziomów energetycznych. Widma w podczerwieni są zatem charakterystyczne dla konkretnych związków chemicznych. Podstawowymi parametrami, które bierze się pod uwagę podczas *przypisywania pasm* względem energii lub częstości (liczby falowej) jest *typ i symetria drgania* (drgania rozciągające>drgania ze zmianą kątów>drgania poza płaszczyznę wiązania), *siła wiązania* (wiązania wielokrotne>wiązania pojedyncze) oraz *masa atomów* w cząsteczce (lekkie>ciężkie). Opisuje to proste równanie które można wyprowadzić dla układu drgających cząsteczek w oparciu o model oscylatora harmonicznego:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \quad [cm^{-1}] \quad (7)$$

$$m_{red} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

gdzie m_{red} to tak zwana masa zredukowana cząsteczki (w przykładzie cząsteczki dwuatomowej), k – stała siłowa wiązania (jak w sprężynie), c – prędkość światła.

Dzięki zlokalizowaniu wiązań w cząsteczce jej właściwości są wypadkową właściwości grup funkcyjnych. Z tego powodu również obserwowane przejścia oscylacyjne można przypisać drganiom odpowiednich *grup funkcyjnych*. Do tego celu stosuje się tabele

Tabela 3. Niektóre charakterystyczne liczby falowe pasm pochodzących od drgań często spotykanych wiązań w związkach organicznych.

Wiązanie	Typ drgania	Położenie [cm ⁻¹]
O-H wody	rozciągające	3760
O-H alkoholi i fenoli	rozciągające	3650-3200
O-H kwasów karboksylowych	rozciągające	3650-2500
N-H	rozciągające	3500-3300
C-H alkinów	rozciągające	3350-3250
C-H winylowe i aryłowe	rozciągające	3100-3010
C-H alifatyczne	rozciągające	2970-2850
C≡N	rozciągające	2280-2210
C≡C	rozciągające	2260-2100
C=O	rozciągające	1760-1690
C=N	rozciągające	1750-1500
C=C alkenów	rozciągające	1680-1610
N-H	deformacyjne	1650-1550
C=C aryłowe	rozciągające	1600-1500
C-C alifatyczne	rozciągające	1500-600
C-H alifatyczne	deformacyjne	1370-1340
C-N	rozciągające	1360-1180
C-O	rozciągające	1300-1050
C-H winylowe	deformacyjne	995-675
C-H aryłowe	deformacyjne	900-690

korelacyjne drgań. Dana grupa funkcyjna (ugrupowanie kilku atomów połączonych ze sobą wiązaniami chemicznymi np., grupa karbonylowa –C=O, hydroksylowa – OH) występująca w różnych związkach posiada podobne wartości częstości (energii) drgań. Obserwowane przedziały częstości charakterystyczne dla danej grupy i jej drgania zostały zebrane w *tabelach korelacyjnych*. Tabele 3 i 4. zawierają liczby falowe charakterystycznej absorpcji kilku często występujących grup funkcyjnych.

Tabela 4. Charakterystyczne liczby falowe pasm pochodzących od drgania $\nu(\text{C}=\text{O})$, w niektórych klasach związków karbonylowych.

Grupa funkcyjna	Położenie [cm^{-1}]
ketony nasycone	1750-1710
ketony nienasycone i aryłowe	1700-1650
aldehydy nasycone	1740-1720
aldehydy nienasycone i aryłowe	1715-1685
kwasy karboksylowe nasycone	1725-1700
kwasy karboksylowe nienasycone i aryłowe	1715-1680
sole kwasów karboksylowych	1610-1550
bezwodniki kwasów karboksylowych nasyconych	dwa pasma po jednym w zakresach: 1840-1800 i 1780-1740
bezwodniki kwasów karboksylowych nienasyconych i aryłowych	dwa pasma po jednym w zakresach: 1840-1780 i 1750-1710
fluorki kwasowe	1850-1820
chlorki kwasowe	1815-1790
bromki kwasowe	1810-1760
estry nasycone	1750-1725
estry nienasycone i alifatyczne	1730-1700
amidy pierwszorzędowe i drugorzędowe	1700-1665
amidy trzeciorzędowe	1670-1630

Innym sposobem oznaczenia jakościowego związku chemicznego jest *porównywanie* jego widma z wcześniej przygotowaną *biblioteką widm*. Dzięki rozwojowi superszybkich procesorów i metod obliczeniowych coraz częściej analiza jakościowa wspomagana jest przez *obliczenia kwantowo-mechaniczne* zarówno w oparciu o metody *ab initio*, metody półempiryczne jak i metody oparte o funkcjonały gęstości.

Podstawą *analizy ilościowej* w metodach spektroskopowych jest prawo Lamberta-Beera:

$$A = \epsilon l c \quad (8)$$

gdzie: ϵ to absorbcja molowa ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$), l – długość drogi optycznej wiązki promieniowania przechodzącej przez próbkę (cm), c – stężenie reagenta.

Zastosowanie tego równania wymaga przygotowania krzywej wzorcowej w oparciu o wzorce zewnętrzne, którą sporządza się dla jednego lub wielu składników.

W przypadku analizy ilościowej *ciał stałych*, a szczególnie w przypadku oceny ilościowej zmian, którym podlega dany materiał zastosowanie tego równania jest trudne a

czasem niewykonalne. Wówczas z pomocą w ocenie ilościowej jest zastosowanie metody wzorca wewnętrznego (standardu wewnętrznego) lub metody dodatku wzorca.

ZAGADNIENIA DO KOŁOKWIUM

1. Co to są drgania normalne? Sklasyfikuj możliwe drgania fragmentów cząsteczek.
2. Jakie efekty wpływają na poszerzenie pasm w widmie w podczerwieni?
3. Objasnij zasadę działania interferometru. Jakie są różnice w działaniu spektrometrów dyspersyjnych i fourierowskich?
4. Co to jest czułość metody analitycznej, stosunek sygnału do szumu, rozdzielczość spektralna?
5. Jakie związki chemiczne dają widmo w spektroskopii w podczerwieni, a jakie nie? Do czego najczęściej stosowana jest ta metoda?
6. Jakie są sposoby przygotowania próbek w widmie w podczerwieni, w zależności od stanu skupienia próbki?
7. Jakie metody analizy ilościowej stosuje się w spektroskopii w podczerwieni? Opisz metody dla cieczy i ciał stałych.
8. Co to jest i jakie cechy powinien posiadać wzorzec wewnętrzny?
9. Jakie są sposoby detekcji sygnału w spektroskopii w podczerwieni? Wyjaśnij różnice w działaniu detektorów.
10. Na czym polega pomiar techniką fotoakustyczną?
11. Podaj i krótko opisz trzy podejścia stosowane w analizie jakościowej przy użyciu spektroskopii w podczerwieni?
12. Na czym polega technika osłabionego wewnętrznego odbicia? Jak zmienia się czułość tej techniki w zależności od długości fali oraz kąta padania promieniowania?

LITERATURA

Zbigniew Kęcki „Podstawy spektroskopii molekularnej” strony (rozdziały): 30-33 (1.8.), 56-60 (3. - 3.2. bez 3.2.1.), 78-80 (3.3.5.-3.3.6.), 87-92 (3.4.2.), 126-138 (3.5.-3.5.3.), 143-147 (3.6.-3.6.1.)

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

CEL ĆWICZENIA

- Zapoznanie z technikami pomiarowymi spektroskopii w podczerwieni do analizy ciał stałych.
- Ćwiczenia w interpretacji widm absorpcji otrzymanych za pomocą różnych technik w podczerwieni dla wybranych polimerów syntetycznych.

- Analiza ilościowa w ocenie postępu degradacji polimerów, obróbka widm, metoda wzorca wewnętrznego.

PRZYRZĄDY, NACZYNIA I ODCZYNNIKI

- a) spektrofotometr Thermo-Nicolet 6700 wyposażony w:
 - przystawkę Specac Golden Gate do pomiarów techniką ATR
 - mikroskop IR Thermo-Nicolet Centaurus do pomiarów techniką μ SR
 - przystawkę Gasera PA301 do pomiarów techniką PAS
- b) próbki polipropylenu i polistyrenu poddane przyspieszonemu starzeniu w różnych warunkach. Starzenie polimerów prowadzono w suchym powietrzu (seria pomiarowa nr 1) oraz w wilgotnym powietrzu (seria pomiarowa nr 2). Jako *próbki odniesienia* wykorzystywane są próbki niestarzonych polimerów. *Serię 1* przygotowano umieszczając próbki polimerów bezpośrednio w komorze starzeniowej w temperaturze 90°C w powietrzu. *Serię 2* przygotowano starząc polimery w zakręcanych fiolkach w powietrzu w obecności nasyconej pary wodnej (100% wilgotności względnej) w temperaturze 90°C. Po określonym czasie starzenia (7, 14, 21 dni) próbki wyciągano. Na daną serię pomiarową składa się zatem próbka odniesienia oraz próbki starzone w określonych warunkach przez określoną liczbę dni. **Uwaga:** Student wykonuje pomiary tylko dla 1 serii pomiarowej.

SPOSÓB WYKONANIA

1. Pomiar techniką ATR widm serii postarzonych próbek polipropylenu i polistyrenu oraz próbek odniesienia.

Pomiar widma techniką ATR:

- 1) dokładnie wyczyścić acetonem oba kryształy przystawki ATR, opuścić mostek, nie dokręcać;
- 2) zmierzyć widmo tła;
- 3) umieścić próbkę na kryształ, opuścić i zablokować mostek przystawki, dokręcić śrubę mostka do momentu, gdy dalsze obracanie nie będzie zwiększało siły przyciskania próbki do kryształu;
- 4) zmierzyć widmo próbki;
- 5) usunąć próbkę z kryształu, dokładnie wyczyścić acetonem oba kryształy, sprawdzić czystość kryształu wykonując pomiar bez nakładania nowej próbki na kryształ – kryształ jest czysty, jeśli na widmie nie widać żadnych pasm.

2. Pomiar techniką PAS widm wybranych próbek polipropylenu i polistyrenu.

Pomiar widma techniką PAS:

- 1) umieścić uchwyt na próbkę zawierający czarny standard we wnętrzu przystawki PAS, za pomocą dźwigni zamknąć całkowicie przedział próbek przystawki;
- 2) zmierzyć widmo standardu;
- 3) wyjąć uchwyt zawierający czarny standard;

- 4) włożyć próbkę do uchwyty przeznaczony dla próbek, za pomocą dźwigni zamknąć całkowicie przedział próbek przystawki;
- 5) odkręcić przepływ helu (15-25ml/min), poczekać do ustabilizowania przepływu;
- 6) otworzyć częściowo przedział próbek przystawki, tak aby był on przedmuchiwany helem, odczekać 2-3min.;
- 7) zamknąć całkowicie przedział próbek przystawki, dobrać odpowiednie dla próbki ustawienie przedwzmacniacza przystawki (maksymalne, które nie spowoduje migania czerwonej diody);
- 8) zmierzyć widmo próbki;
- 9) ustawić wzmocnienie przedwzmacniacza na minimum, zamknąć przepływ helu, wyciągnąć uchwyt na próbkę;

3. Pomiar techniką μ SR widm wybranych próbek polipropylenu i polistyrenu.

Pomiar widma techniką μ SR:

- 1) wyczyścić acetonem złote lustro, umieścić je na stoliku mikroskopu;
- 2) zogniskować wiązkę promieniowania podczerwonego na powierzchni lusterka – wiązka jest zogniskowana wtedy, gdy sygnał odbierany przez detektor jest największy;
- 3) zmierzyć widmo tła;
- 4) umieścić próbkę na stoliku lub lusterku mikroskopu, wybrać interesujący fragment próbki, zogniskować wiązkę na powierzchni próbki;
- 5) zmierzyć widmo próbki.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

4. Wyniki i ich opracowanie

Sprawozdanie powinno zawierać:

4.1. Tytuł ćwiczenia

4.2. Streszczenie

Proszę opisać w 5-6 zdaniach (max 200 wyrazów) *co* było przedmiotem ćwiczenia i *po co* je wykonywaliście, *jak* wykonywaliście (za pomocą jakich metod), *co* wyszło i *co z tego* wynikło.

4.3. Opis metody i urządzeń pomiarowych:

Proszę opisać analizowane *materiały*, stosowane *urządzenia* pomiarowe używane w ćwiczeniu łącznie z nazwami komercyjnymi urządzeń oraz opisać *procedury* ich wykonania.

4.4. Opis uzyskanych wyników

- 1) Przygotuj wykresy widm niepostarzonych polimerów otrzymanych techniką ATR/FT-IR. Widma należy przedstawić w całym badanym zakresie częstości. Na wykresach należy umieścić wartości liczby falowej w maksimum absorbancji. Zwracamy uwagę na opis osi

oraz zrozumiały dla czytelnika podpis pod wykresem zawierający najważniejsze informacje o pomiarze.

Dla każdego widma sporządź tabelkę wg. wzoru zamieszczonego poniżej, w której należy wypisać najważniejsze pasma wraz z przypisanymi im drganiami. Proszę nadać tytuł każdej tabeli.

Lp.	Liczba falowa [cm^{-1}]	Opis pasma	Przypisanie

- 2) Dla każdego polimeru przygotuj wykres zbiorczy prezentujący widmo próbki niepostarzonej (próbki odniesienia) oraz próbek postarzonych po różnym czasie. W tym celu należy dokonać koniecznej obróbki widm – standaryzacji oraz korekcji linii bazowej. Standaryzacja polega na podzieleniu każdego z widm w serii przez odpowiedni współczynnik, tak aby możliwe byłoby porównywanie intensywności pasm na widmach z serii. Standaryzację najczęściej wykonuje się przez podzielenie całego widma przez integralną intensywność (absorbancję zintegrowaną) pasma wzorca wewnętrznego. Pasma to proszę wybrać samodzielnie, uzasadniając swój wybór w oparciu o warunki, których zwyczajowo wymaga się od wzorca wewnętrznego. Korekcję linii bazowej proszę wykonać w oparciu o co najmniej trzy punkty – te same dla każdego widma dla danego polimeru. Pozostałe cechy wykresu tak jak w punkcie 1).
- 3) Przeanalizuj serie widm postarzonych polimerów pod kątem zmian zachodzących pod wpływem degradacji. Dla każdego z polimerów sporządź tabelkę wg wzoru zamieszczonego poniżej, w której należy wypisać tylko te pasma, które zmieniają się pod wpływem degradacji. Porównaj badane polimery pod kątem szybkości zmian w nich zachodzących pod wpływem postarzenia.

Lp.	Liczba falowa [cm^{-1}]	Opis pasma	Przypisanie	Zmiana
				rośnie/maleje

- 4) Policz wystandaryzowaną zintegrowaną absorbancję pasma od drgań grup karbonylowych. Obliczenia można wykonać na dwa sposoby. Sporządź wykres zależności tego $A_{\text{std}}(\text{C}=\text{O})$ od czasu postarzenia próbek polipropylenu i polistyrenu. Przedyskutuj wyniki: a) Jak obliczono estymator degradacji i co on reprezentuje? b) Jak zmienia się estymator degradacji względem czasu degradacji? c) Czy estymator degradacji przedstawia zawyżony czy niedomierzony postęp degradacji? d) Czy wzorzec wewnętrzny spełnia wszystkie wymagane kryteria? e) Jaki lepszy estymator degradacji można zaproponować? Jak zaprojektować eksperyment?
- 5) Zestaw na jednym rysunku widma ATR, PAS i μSR zmierzone dla jednej próbki. Przedyskutuj różnice na widmach wynikające z zastosowania różnych technik pomiarowych oraz wyjaśnij krótko opisać zjawiska odpowiedzialne za te różnice. W szczególności zwróć uwagę na linię bazową, szerokość połówkową pasm, występowanie „dziwnych” efektów na widmie.

4.5. Wnioski

proszę się zastanowić jakie informacje na temat *składu i struktury materiałów* dostarcza spektroskopia w podczerwieni, jakie *techniki* są stosowane do analizy ciał stałych, jakie są ich *wady i zalety*.