

INSTRUKCJA

do ćwiczenia

Identyfikacja ropopochodnych zanieczyszczeń ziemi metodą spektroskopii w podczerwieni

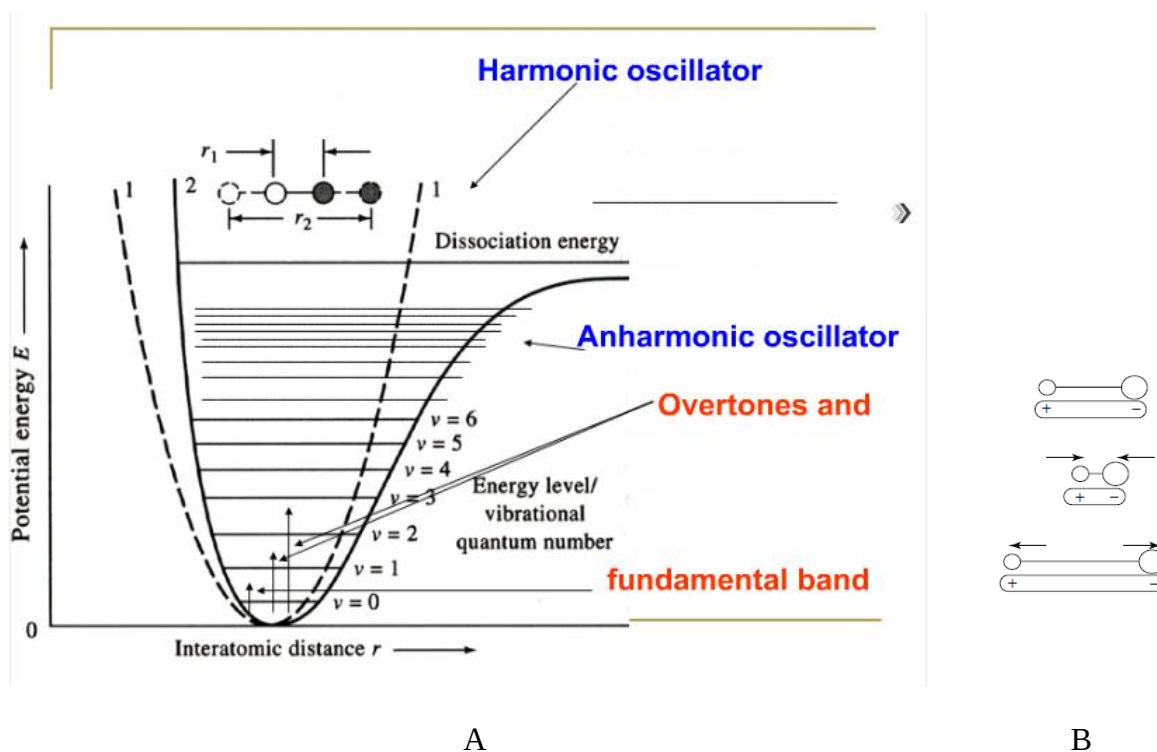
I. Część teoretyczna, wstęp do metody

Spektroskopia w podczerwieni

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 (MIR) od 2,5 μm do 25 μm , czyli od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} ; daleka podczerwień-FIR (400-30 cm^{-1}). 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.

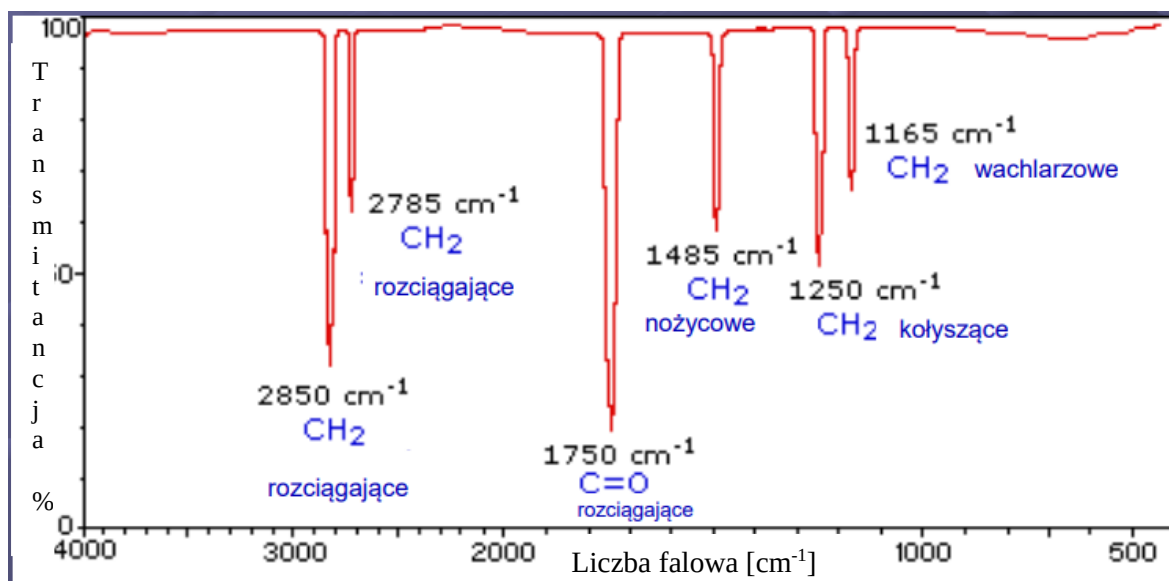
W spektroskopii IR naświetla się próbkę promieniowaniem z zakresu podczerwieni. Jeżeli energia promieniowania odpowiada różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym cząsteczki, foton ulega absorpcji, a cząsteczka przechodzi w stan wzbudzony. Tę różnicę energii mierzy się w spektroskopii w podczerwieni, poprzez rejestrację spadku energii wiązki przechodzącej przez próbkę.

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 cząsteczek polarnych, obdarzonych niezerowym momentem dipolowym. Mówiąc bardziej precyzyjnie w cząsteczce wzbudzane mogą być tylko te drgania, które zmieniają moment dipolowy cząsteczki (*Rysunek 1*).



Rysunek 1. A: Oscylator harmoniczny i anharmoniczny (reguły wyboru) oraz B: model zmieniającego się momentu dipolowego w cząsteczce dwuatomowej heterojądrowej.

Znając budowę przestrzenną cząsteczki jesteśmy w stanie określić teoretycznie ile jest obecnych pasm na widmie IR, na co wskazują obliczone oscylacyjne stopnie swobody. Dla cząsteczki liniowej liczone według wzoru $3N-5$ a dla cząsteczki nieliniowej: $3N-6$, gdzie N to liczba atomów w cząsteczce (Rysunek 2).



Rysunek 2. Widmo IR cząsteczki nieliniowej: formaldehydu (HCOH).

Spektroskopia w podczerwieni oraz Ramana są metodami komplementarnymi umożliwiającymi badanie drgań cząsteczek związków chemicznych. Dostarczają informacji na temat budowy chemicznej związków poprzez identyfikację grup funkcyjnych i analizę widm na podstawie biblioteki widm bądź tablic korelacyjnych. Tabela 1 zawiera liczby falowe charakterystycznej absorpcji kilku często występujących grup funkcyjnych.

Tabela 1. Wybrane charakterystyczne typy drgań wiązań wraz z przypisaniem położenia pasm.

Wiązanie	Typ drgania	Położenie [cm^{-1}]
O-H wody	rozciągające (ν)	3760
O-H alkoholi i fenoli	rozciągające	3650-3200
O-H kwasów karboksylowych	rozciągające	3650-2500
N-H	rozciągające	3500-3300
C-H winylowe i aryłowe	rozciągające	3100-3010
C-H alifatyczne	rozciągające	2970-2850
C=O	rozciągające	1760-1690
C=N	rozciągające	1750-1500
C=C alkenów	rozciągające	1680-1610
N-H	deformacyjne w płaszczyźnie(δ)/zginające	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 aryłowe	deformacyjne poza płaszczyznę (γ)	900-690
C-C pierścień	torsja pierścienia (τ)	

Techniki pomiarowe

Techniki pomiarowe można zasadniczo podzielić na techniki transmisyjne i refleksyjne.

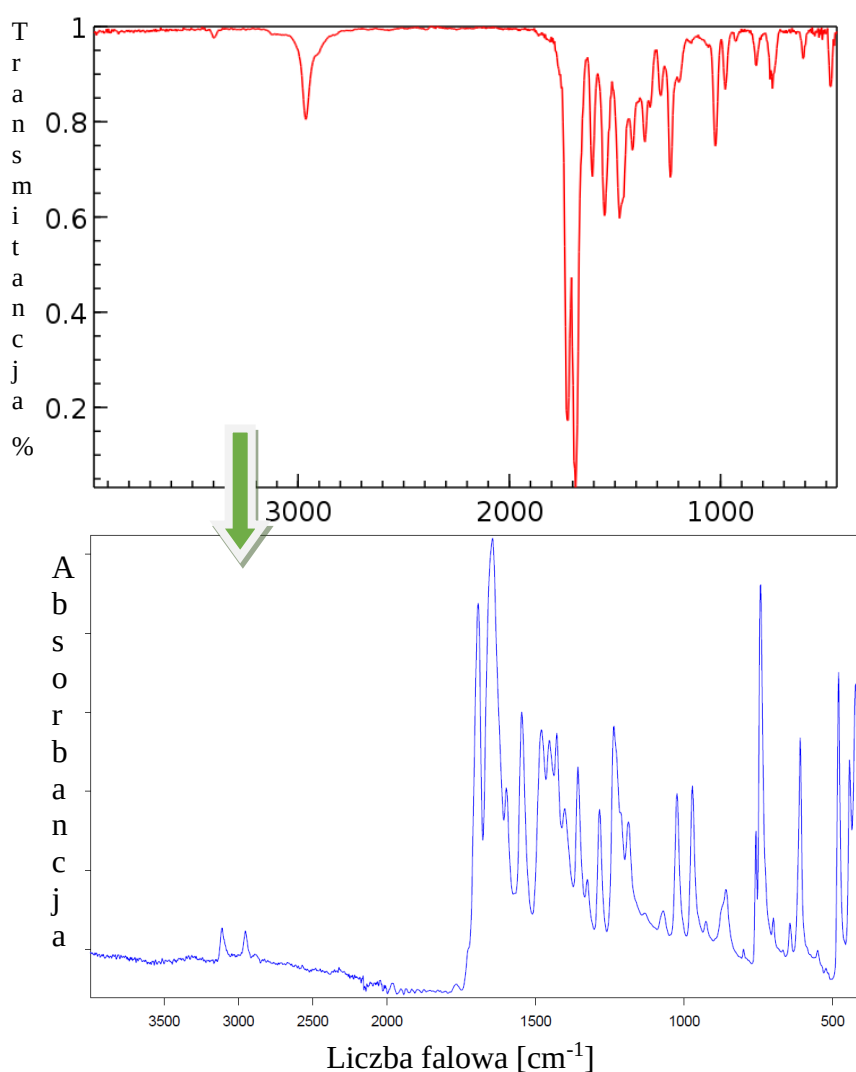
W technikach transmisyjnych mierzone jest widmo oscylacyjne poprzez pomiar intensywności promieniowania po przejściu przez próbkę. Spadek intensywności wiązki padającej świadczy o absorpcji promieniowania przez próbkę (*Rysunek 3*). Ze względu na małą przezroczystość materiałów w zakresie średniej podczerwieni, stosowanie tej metody wymaga pewnego wysiłku przy przygotowaniu próbek. Pomiary 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 dla zakresu średniej

podczerwieni), w zawieszinie w Nujolu (ciekłej parafinie) dla zakresu FIR, bądź na płytkach krzemowych (*Rysunek 4*). Jeśli badany obiekt jest dostatecznie cienki i promieniowanie może przejść przez próbkę ich widma transmisyjne można mierzyć bezpośrednio. 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 praktyczną, gdyż może być wykorzystana do ilościowego opisu absorpcji – jej wielkość jest wprost proporcjonalna do ilości absorbujących cząsteczek zgodnie z prawem Bouguera-Lamberta-Beera.

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

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

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

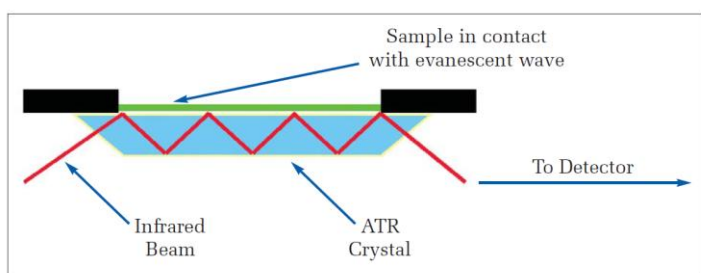


Rysunek 3. Widmo FT-IR transmisyjne (góra) oraz FT-ATR (dół) kofeiny.



Rysunek 4. Akcesoria stosowane do przygotowania próbki techniką pastylki KBr (po lewej) oraz celka z okienkami spektroskopowymi do pomiaru widm cieczy (po prawej).

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. Najbardziej typowe układy wykorzystują odbicie całkowite (zwierciadlane), wielokrotne odbicie osłabione (ang. Attenuated Total Reflectance, ATR) (Rysunek 5) lub rozproszone od niejednorodnych powierzchni (ang. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy, DRIFT).

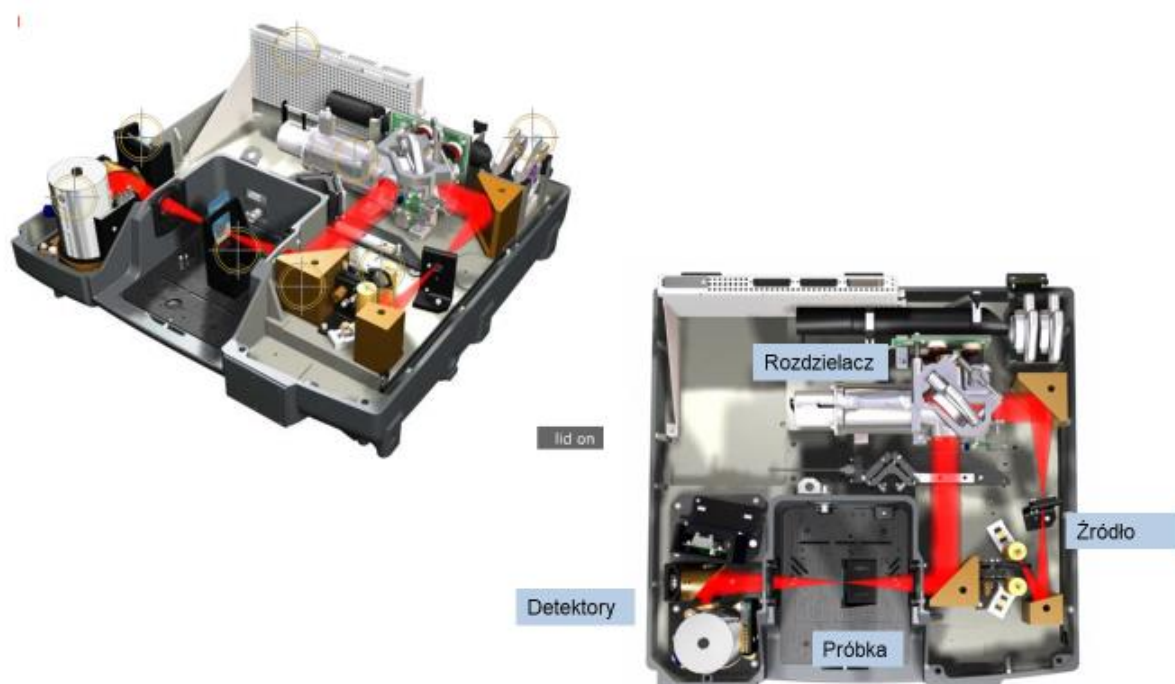


Rysunek 5. Technika ATR.

Metoda 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. Warunkiem wykonania widma ATR jest dobry kontakt badanej próbki z powierzchnią kryształu oraz odpowiednia wartość współczynnika załamania światła (musi być wyższy od współczynnika próbki).

Spektrometry IR

Ze względu na zasadę działania, spektrometry IR można podzielić na **spektrometry dyspersyjne** i **spektrometry FT-IR**, czyli spektrometry IR z transformacją Fouriera (Rysunek 6). Ich podstawową zaletą w porównaniu do spektrometrów dyspersyjnych jest krótszy czas pomiaru. W spektrometrach dyspersyjnych próbka jest naświetlana prawie monochromatycznym promieniowaniem. Przy rozdzielczości 4 cm^{-1} czas rejestracji jednego widma wynosi kilka minut a przy rozdzielczości 1 cm^{-1} wydłużał się do kilkudziesięciu minut. W przypadku spektrometru FT-IR, próbka jest naświetlana promieniowaniem z całego zakresu jednocześnie, dlatego mniej energii jest tracone pomiędzy źródłem a detektorem. Dzięki temu rejestrowanie widm z wykorzystaniem spektrometrów FT-IR jest o wiele szybsze a czułość pomiaru znacznie wyższa.



Rysunek 6. Budowa spektrometru FT-IR.

II. Pomiary:

*Widmo w podczerwieni uzyskuje się przeważnie mierząc jak próbka absorbuje promieniowanie podczerwone, które przez nią przechodzi. W przypadku próbek zanieczyszczonej ziemi, pomiar taki dawałby widmo będące złożeniem widma zanieczyszczenia i widma ziemi. Widmo ziemi, jako bardziej intensywne (w próbce jest więcej ziemi niż zanieczyszczenia), nakrywałoby znacznie widmo zanieczyszczenia, utrudniając jego uzyskanie. Z powyższych powodów, w ćwiczeniu zostanie użyta specjalna technika pomiarowa, zwana metodą **osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia**, w skrócie **ATR** (ang. Attenuated Total Reflectance), w której promieniowanie podczerwone wnika jedynie w cienką (kilka mikronów), powierzchniową warstwę próbki i tam jest częściowo*

absorbowane. Przyjmując, że ropopochodne zanieczyszczenia "oblepiają" cząstki ziemi, metoda ATR daje prawie czyste widma tychże zanieczyszczeń.

1. Zamontować w spektrometrze do podczerwieni przystawkę ATR.
2. Przeczyścić metanolem wbudowany w przystawkę ATR kryształ diamentu oraz końcówkę elementu dociskającego.
3. Uruchomić program OPUS, kontrolujący pracę spektrometru.
4. Nacisnąć ikonę *Advanced Data collection* (zielona próbka ze strzałką).
5. Załadować procedurę pomiaru widma metodą ATR. W oknie *Measurement*, zakładce *Basic* nacisnąć **Load** i wybrać plik 02_MIR_ATR.xpm.
6. Pozostając w zakładce *Basic*, wpisać:
 - a. nazwę mierzonej próbki – *Sample description*,
 - b. sposób pomiaru – *Sample form*.
7. W zakładce *Advanced* ustawić parametry pomiaru:
 - a. rozdzielczość spektralną aparatu – *Resolution* (przeważnie 4 cm^{-1}),
 - b. liczbę pomiarów do uśrednienia – *Sample scan time* oraz *Background scan time* (liczby muszą takie same),
 - c. zakres pomiaru – *Save data from ... to ...*,
 - d. rodzaj widma – *Result spectrum* (wybrać ATR Spectrum).
8. Odpompować komorę pomiarową spektrometru (lub cały spektrometr) naciskając w zakładce *Basic* **Evacuate Sample Compartment**.
9. Zmierzyć tło spektralne naciskając **Background Single Chanel**.
10. Po skończonym pomiarze tła zapowietrzyć komorę pomiarową naciskając **Vent Sample Compartment**.
11. Nałożyć niewielką porcję badanej próbki na kryształ diamentu tak, aby całkowicie pokryć jego powierzchnię. Docisnąć próbkę do kryształu diamentu (OSTROŻNIE!).
12. Zanotować w sprawozdaniu nazwę próbki zanieczyszczonej ziemi.
13. Odpompować komorę pomiarową spektrometru – **Evacuate Sample Compartment**.
14. Zmierzyć widmo próbki naciskając w zakładce *Basic* – **Sample Single Chanel**.
15. Po skończonym pomiarze zapowietrzyć komorę pomiarową naciskając **Vent Sample Compartment** i usunąć próbkę z przystawki ATR. Przeczyścić kryształ diamentu i element dociskowy benzyną (oleje) lub metanolem (płyny eksploatacyjne).

II. Analiza wyników pomiarów:

Ustalenie rodzaju zanieczyszczenia polega na wyszukaniu w bibliotece widm, widma najbardziej podobnego do zmierzonego. Ostateczne rozstrzygnięcie uzyskuje się poprzez wizualne porównanie widma próbki z widmem, lub kilkoma widmami znalezionymi w bibliotece.

1. W programie OPUS, w opcji *Evaluate* wybrać *Spectrum Search*.
2. W oknie *Spectrum Search*:
 - a. sprawdzić czy pod *Files to search* jest wpisane zmierzone widmo próbki, jeśli brak widma lub jest inne widmo, to usunąć istniejące widmo, a następnie w to miejsce przeciągnąć z okna *OPUS Browser* ikonę z widmem analizowanej próbki,
 - b. otworzyć zakładkę *Select Libraries* i wybrać plik ANALITYKA.S01,
 - c. nacisnąć **Search Library**.

3. Po zakończeniu poszukiwań pojawi się okno z wynikami (*Search Results*), podzielone na trzy obszary:
 - a. na dole jest lista znalezionych substancji, ułożona według zgodności ich widm z widmem próbki (liczbowo wyrażone jest to w kolumnie *Hit Quality*),
 - b. w części środkowej widmo próbki jest porównane z widmem znalezionym, najbardziej podobnym. Ostatnie widmo można zmienić zaznaczając na dole, z lewej strony inne widmo znalezione,
 - c. w górnej części są bliższe informacje o substancji dającej aktualnie zaznaczone widmo znalezione.
4. Porównać widmo próbki z kilkoma najbardziej podobnymi widmami znalezionymi i wybrać te o najlepszej zgodności położenia i względnych intensywności pasm.
5. Wpisać do sprawozdania nazwę znalezionego zanieczyszczenia ziemi.
6. Zamknąć okno *Search Results*.
7. Na zmierzonym widmie zaznaczyć położenia najbardziej intensywnych pasm. W tym celu należy nacisnąć prawy przycisk myszki i wybrać *Single Peak Pick*. Strzałkę kursora ustawić na końcu wybranego pasma i nacisnąć lewy przycisk myszki. Na ekranie pojawi się położenie pasma w cm^{-1} .
8. Wydrukować widmo próbki wybierając z menu głównego opcję *Print* a następnie *Print Spectra*. W oknie *Print Spectra*:
 - a. wyczyścić okienko pod *File(s) to print* a następnie przeciągnąć do niego z *OPUS Browser* ikonę z widmem (TR) oraz ikonę z położeniami pasm (PEAKS),
 - b. sprawdzić wygląd wydruku widma naciskając **Print Preview**,
 - c. sprawdzić w zakładce *Options* czy jest wybrana drukarka (*Printer*),
 - d. wydrukować widmo naciskając **Print**.
9. Do zamieszczonej w sprawozdaniu tabeli wpisać położenia pasm wydrukowane na widmie oraz podać ich przybliżone intensywności, dzieląc je na trzy kategorie: s – silne, m – średnio intensywne, w – słabe.
10. Podać przybliżony opis drgań związanych z wymienionymi w tabeli pasmami, korzystając z dostępnych w literaturze tabel tzw. drgań charakterystycznych.
Widmo dołączyć do sprawozdania.

Zagadnienia do kolokwium:

1. Prawa absorpcji stosowane w spektroskopii molekularnej.
2. Zasada powstawania widm oscylacyjnych. Model oscylatora harmonicznego i anharmonicznego.
3. Reguły wyboru w spektroskopii IR.
4. Budowa (z funkcją elementów budowy: interferometr, źródło promieniowania, detektor itp.) i zasada działania spektrometru FT-IR.
5. Charakterystyczne typy drgań w widmach podczerwieni: jakie znamy i o czym nam mówią?

Literatura:

1. Z. Kęcki, „Podstawy spektroskopii molekularnej”, PWN, Warszawa (1998).
2. Z. Mielke, M. Wierzejewska-Hnat, M. Ilczyszyn, J. Baran, „Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki chemicznej. Spektroskopia oscylacyjna”, Wydawnictwo UW, Wrocław (1995).
3. K. Małek i in., „Spektroskopia Oscylacyjna. Od teorii do praktyki”, PWN, Warszawa (2016).
4. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, „Chemia fizyczna 2. Fizykochemia molekularna”, PWN, Warszawa (2005).
5. J. Sadlej, „Spektroskopia molekularna”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002).
6. A. Cygański, „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (2012).
7. G. Socrates, „Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition”, Wiley (2004) -dostępne również on-line.



Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych (laboratorium)



z ćwiczenia

Identyfikacja ropopochodnych zanieczyszczeń ziemi metodą spektroskopii w podczerwieni.

Nazwiska wykonawców ćwiczenia	Data wykonania ćwiczenia
.....	
.....	
.....	

2. Krótki opis przebiegu ćwiczenia (metoda pomiaru, sposób ustalenia rodzaju zanieczyszczenia, obróbka uzyskanego widma i jego interpretacja)

[illegible]

Nazwa próbki zanieczyszczonej ziemi

Wykryte zanieczyszczenie ziemi:

Interpretacja widma (widmo powinno być załączone do sprawozdania)

[illegible]

Opis słowny (przykład sformułowań):

*“Pasma w zakresie $2923 - 3069\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań **rozciągających** ν C – H, występujących w związkach aromatycznych, do których zaliczana jest pirydyna i jej pochodne. Kolejne pasma z zakresu $1351 - 1716\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgania rozciągającego ν C – C, które znajduje się w pierścieniu 2-etylopirydyny. Ostatnim pasmem, którego obecność na widmie wynika z aromatycznego charakteru pierścienia pirydyny jest rozciągające drganie wiązania N – C ($1261 - 1380\text{ cm}^{-1}$), natomiast drgania **deformacyjne** w obrębie pierścienia pirydyny, tzw. **torsje** (τ_{Ring}) obserwowane są poniżej 1000 cm^{-1} . Charakterystyczne silne pasmo przy 1730 cm^{-1} zostało przypisane drganiom rozciągającym C=O w grupie karboksylowej obecnej w związku. Na obu widmach są widoczne pasma od drgań **zginających** C – H **w płaszczyźnie** (δ) oraz **poza płaszczyznę** (γ). Drgania zginające w obrębie pierścienia generują w widmie IR pasma średniej intensywności przy 1054 cm^{-1} i 1022 cm^{-1} ...”*

4. Wnioski