Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών
Εργαστηριακή άσκηση 4: Φασματοσκοπία Υπερύθρου
Ημερομηνία διεξαγωγής: 28/4/2010

ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπερύθρου (μήκη κύματος από 1 έως 100μm) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντωτικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Στα φωτόνια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως και έχουμε μετασχηματισμό φωτονίου σε φωνόνιο.

Η φασματική περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται σε τρεις υποπεριοχές:
1)Στο εγγύς-υπέρυθρο, στο εύρος 12500-4000cm^{-1} παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και μεγαλύτερης τάξης σκεδάσεις
2)Στο μέσο-υπέρυθρο, στο εύρος 4000-400cm^{-1}, στο οποίο διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις
3)Στο μακρινό υπέρυθρο στο φασματικό εύρος από 400-5cm^{-1}, το οποίο καλύπτει τις συχνότητες ταλάντωσης της δομής των μεγάλων μορίων.
Στα πλαίσια της εργαστηριακής άσκησης θα ασχοληθούμε μόνο με το μέσο υπέρυθρο.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου βρίσκει πολλές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η αναγνώριση ουσιών σε ένα δείγμα, ο ποιοτικός έλεγχος της παραγωγής της βιομηχανίας αλλά και η ανάλυση εγκληματολογικών στοιχείων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ:

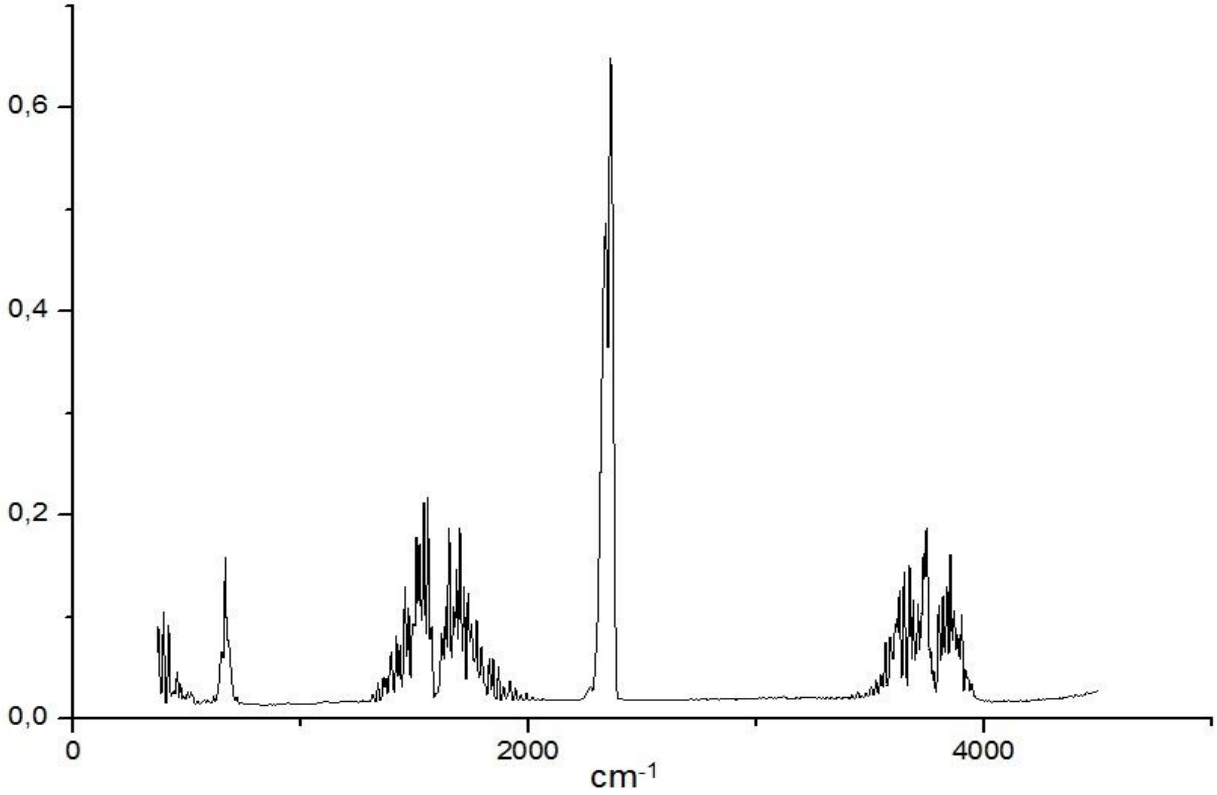
Η μέθοδος που έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται είναι η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Πρόκειται μια τεχνική μέτρησης για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου. Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση μετασχηματισμού Fourier στο συμβολογράφημα έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από τη συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε και παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα είναι η τεχνική μειωμένης ολικής ανάκλασης (ATR). Στη μέθοδο αυτή, η ακτίνα IR κατευθύνεται μέσω ενός στοιχείου εσωτερικής ανάκλασης (κάποιον κρύσταλλο – συνήθως διαμάντι) υψηλού δείκτη διάθλασης. Το φως IR ανακλάται ολικά εσωτερικά από την πίσω επιφάνεια, η οποία είναι σε επαφή με το δείγμα. Κατά την ανάκλαση στην διεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος, το φως IR διεισδύει στο δείγμα κι έτσι λαμβάνονται τα δεδομένα IR από το δείγμα. Βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η εύκολη προετοιμασία των προς μελέτη δειγμάτων.

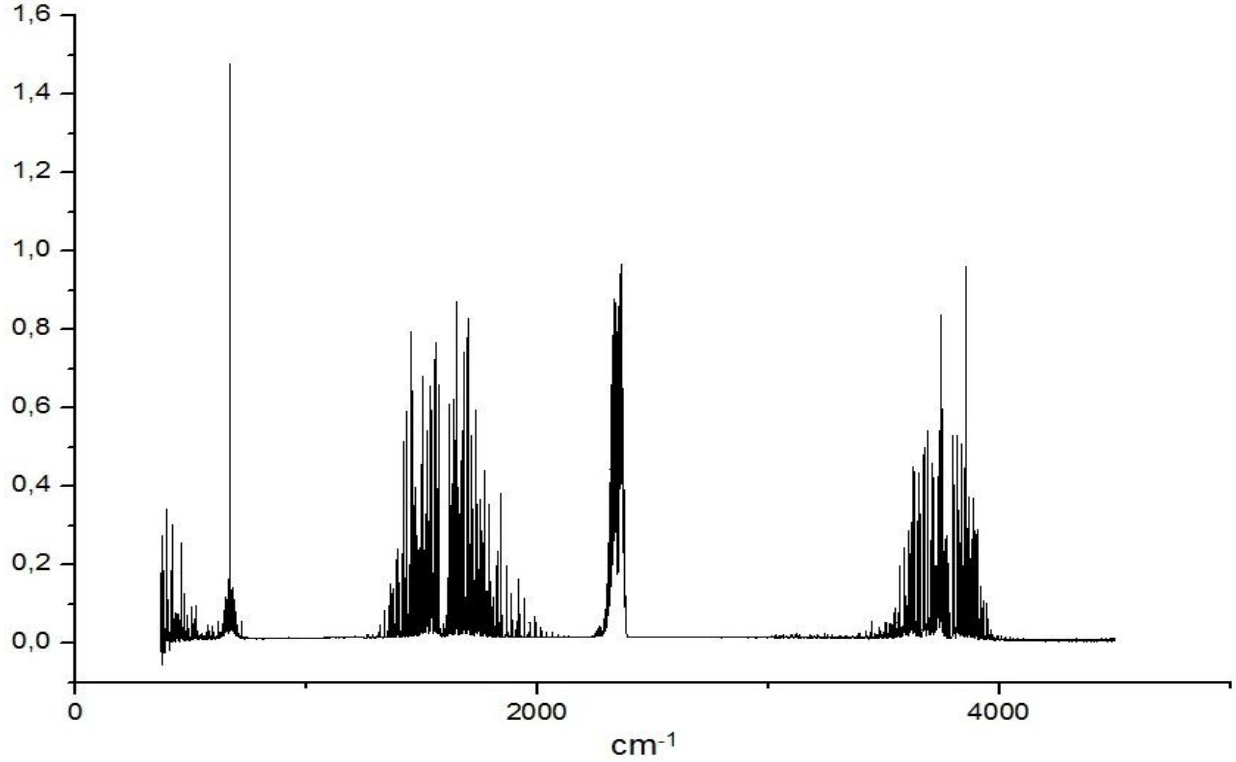
ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ:
ΕΡΩΤΗΜΑ 1:

Αρχικά έγινε χρήση της μεθόδου FTIR που περιγράφηκε παραπάνω. Έγινε η καταγραφή του φάσματος υπερύθρου του ατμοσφαιρικού αέρα μια φορά με χαμηλή διακριτική ικανότητα και άλλη μία για υψηλή. Τα φάσματα που προέκυψαν δίνονται στα παρακάτω διαγράμματα:

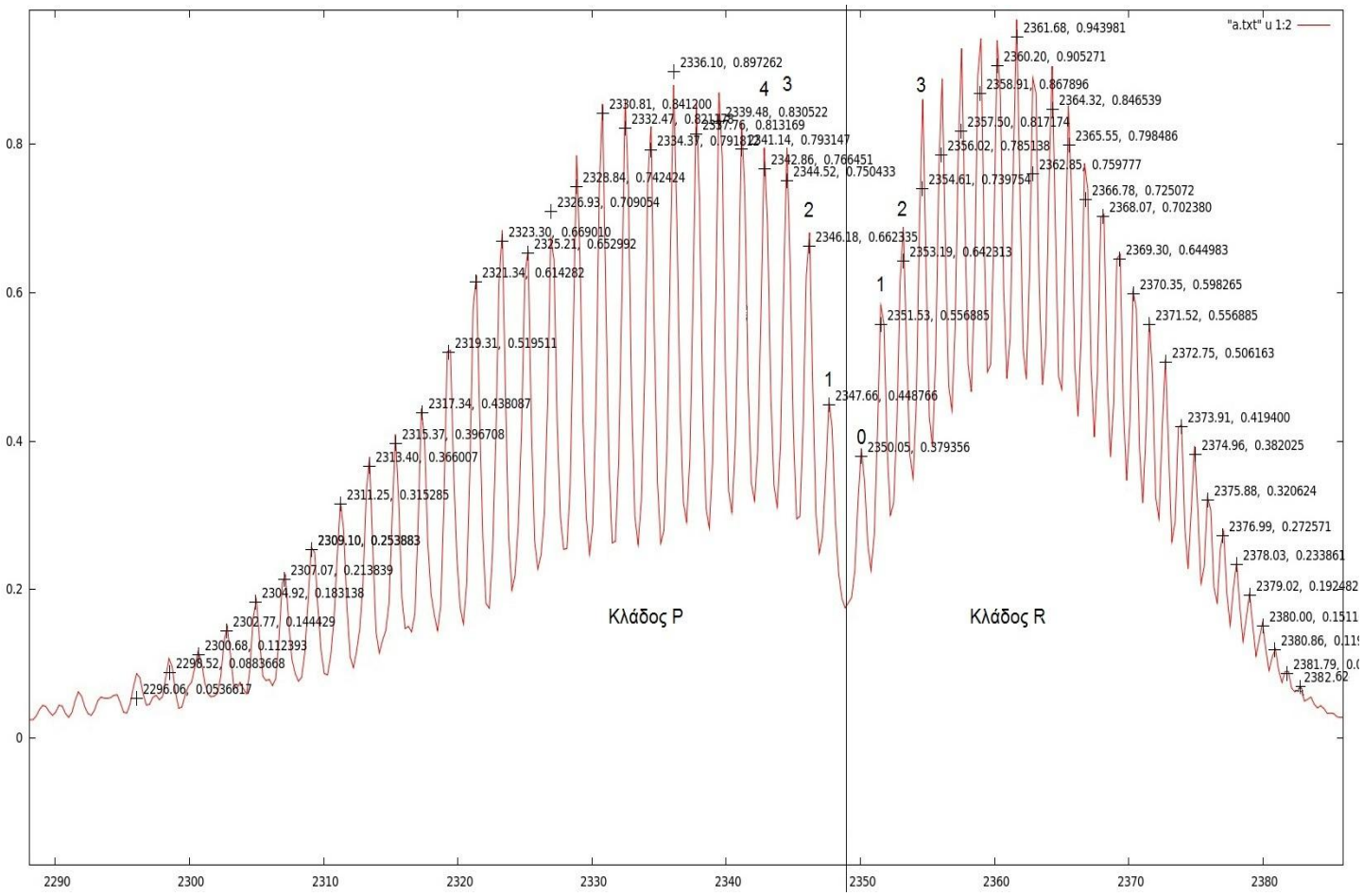
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3



Στο διάγραμμα 1 έχουμε χαμηλή διακριτική ικανότητα και στο διάγραμμα 2 υψηλή. Οι λεπτομέρειες του διαγράμματος 2 δεν είναι ευδιάκριτες στην κλίμακα που έχει σχεδιαστεί. Το διάγραμμα 3 είναι μεγέθυνση του διαγράμματος 2 στην περιοχή συχνοτήτων 2290 με 2380cm^{-1}. Εδώ είναι φανεροί οι κλάδοι δονητικής μετάπτωσης P (στα αριστερά) και R (στα δεξιά) για το φάσμα του CO. Με τη βοήθεια του προγράμματος gnuplot έχουν σημειωθεί οι συντεταγμένες των κορυφών του διαγράμματος. Για να είναι ευανάγνωστοι οι αριθμοί πολλά σημεία δεν είναι τοποθετημένα ακριβώς στη θέση του μεγίστου αλλά αυτό δε μας ενοχλεί αφού μόνο με τη x-συντεταγμένη θα ασχοληθούμε. Επίσης στο διάγραμμα έχουν σημειωθεί οι 4 πρώτοι κβαντικοί αριθμοί για κάθε κλάδο. Για τον κλάδο P ο κβαντικός αριθμός περιστροφής J μειώνεται καθώς αυξάνεται η συχνότητα και φτάνει μέχρι την τιμή 1 ενώ στον κλάδο R έχουμε αύξηση του κβαντικού αριθμού ο οποίος ξεκινά από την τιμή 0.
Έτσι, στον κλάδο P έχουμε ΔJ=-1 και στον κλάδο R έχουμε ΔJ=+1
Για τις συχνότητες ν ισχύει:

$$\nu_P(J) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2B_e J - \alpha_e J(J-2), \qquad J = 1, 2, 3\ldots \quad \text{για τον κλάδο P} \qquad (1)$$

$$\nu_R(J) = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B_e(J+1) - \alpha_e(J+1)(J+3), \qquad J = 0, 1, 2\ldots \quad \text{για τον κλάδο R} \qquad (2)$$

Επίσης είναι γνωστό ότι για τις διαφορές Δν(J) ισχύει:

$$\Delta\nu_P(J) = \nu_P(J-1) - \nu_P(J) = 2B_e - 3a_e + 2a_e J, \qquad J=2,3,4\ldots \quad \text{για τον κλάδο P} \qquad (3)$$

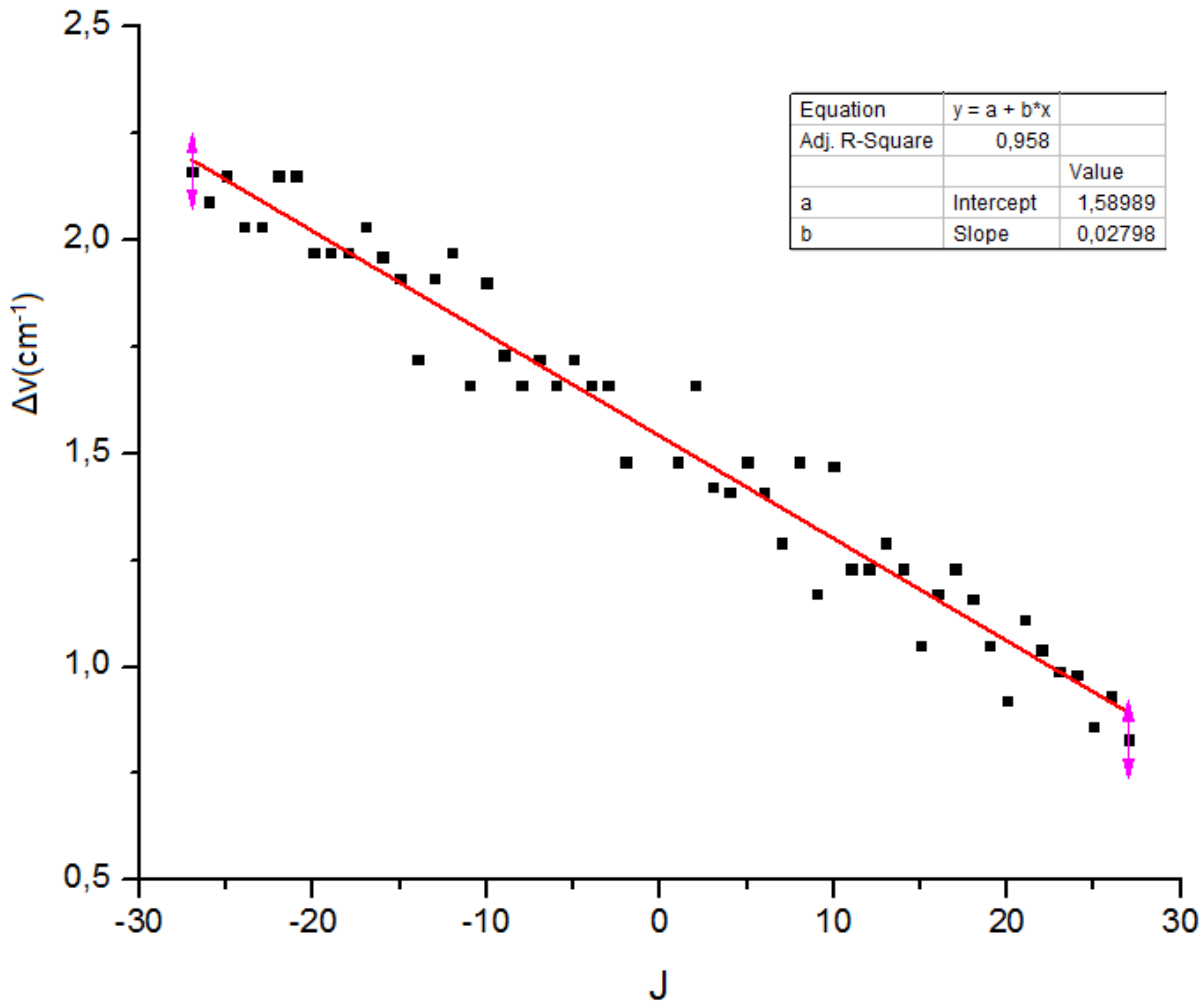
$$\Delta\nu_R(J) = \nu_R(J) - \nu_R(J-1) = 2B_e - 3a_e - 2a_e J, \qquad J=1,2,3\ldots \quad \text{για τον κλάδο R} \qquad (4)$$

Οπού B_e η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής και a_e η σταθερά συζεύξεως δονήσεως και περιστροφής.
Παρακάτω θα γίνει μια προσπάθεια να υπολογιστούν οι σταθερές B_e και a_e από το διάγραμμα που δείχνει τις διαφορές Δν συναρτήσει του κβαντικού αριθμού J.
Από το διάγραμμα 3 και τις εξισώσεις (3) και (4) υπολογίστηκαν τα δεδομένα αυτά για κάθε κλάδο του διαγράμματος (ο κλάδος P αντιστοιχεί στα αρνητικά J). Έτσι προέκυψε ο παρακάτω πίνακας:

J	Δν	J	Δν	J	Δν	14	1,23
-27	2,16	-14	1,72	1	1,48	15	1,05
-26	2,09	-13	1,91	2	1,66	16	1,17
-25	2,15	-12	1,97	3	1,42	17	1,23
-24	2,03	-11	1,66	4	1,41	18	1,16
-23	2,03	-10	1,9	5	1,48	19	1,05
-22	2,15	-9	1,73	6	1,41	20	0,92
-21	2,15	-8	1,66	7	1,29	21	1,11
-20	1,97	-7	1,72	8	1,48	22	1,04
-19	1,97	-6	1,66	9	1,17	23	0,99
-18	1,97	-5	1,72	10	1,47	24	0,98
-17	2,03	-4	1,66	11	1,23	25	0,86
-16	1,96	-3	1,66	12	1,23	26	0,93
-15	1,91	-2	1,48	13	1,29	27	0,83

Τελικά προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4



Από όπου προκύπτει ότι έχουμε μια ευθεία της μορφής Δν=f(J)=1.59-0.028J.
Συγκρίνοντάς την με την εξίσωση (4) προκύπτει ότι:

$-2a_e=-0.0280 \leftrightarrow a_e=0.0140\ cm^{-1}$ και $2B_e-3a_e=1.59 \leftrightarrow B_e=0.816\ cm^{-1}$

Τώρα που είναι γνωστές οι παραπάνω σταθερές μπορεί να υπολογιστεί το μήκος δεσμού R του CO από τη γνωστή σχέση:

$$B_e=\frac{h}{8\pi^2 cI} \leftrightarrow B_e=\frac{h}{8\pi^2 c\mu R^2} \leftrightarrow R=\sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c\mu B_e}}=5.48\times10^{-12}m=5.48pm$$

Οπού R το μήκος δεσμού του CO, $I=\mu R^2$ η ροπή αδράνειας του μορίου και $\mu=(m_o\ m_c)/(m_o+m_c)=6.856u=1.14\times10^{-23}g$ η ανηγμένη του μάζα.
(επειδή $1u=1.66\times10^{-24}g$)

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας 4 τιμές του αριθμού J για τον κλάδο P και άλλες 4 για τον κλάδο R, με χρήση των εξισώσεων (1) και (2) για κάθε κλάδο αντίστοιχα και με τα δεδομένα του διαγράμματος 3 θα υπολογιστεί η ποσότητα $\omega_e – 2\omega_e x_e$.

	J	v (cm^{-1})		J	v(cm^{-1})
Κλάδος P	25	2300.68	Κλάδος R	5	2357.50
	18	2317.34		13	2368.07
	10	2332.47		18	2373.91
	4	2342.86		24	2388.00

Για τον κλάδο P η εξίσωση (1) δίνει: $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2B_e J + \alpha_e J(J–2) + v_P(J)$.
J=25 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2349.53\ cm^{-1}$
J=18 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2350.75\ cm^{-1}$
J=10 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2350.75\ cm^{-1}$
J= 4 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2349.50\ cm^{-1}$
Για τον κλάδο R η εξίσωση (2) δίνει $\omega_e – 2\omega_e x_e = - 2B_e(J+1) + \alpha_e(J+1)(J+3) + v_R(J)$
J= 5 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2348.38\ cm^{-1}$
J=13 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2348.36\ cm^{-1}$
J=18 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2348.49\ cm^{-1}$
J=24 → $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2356.65\ cm^{-1}$

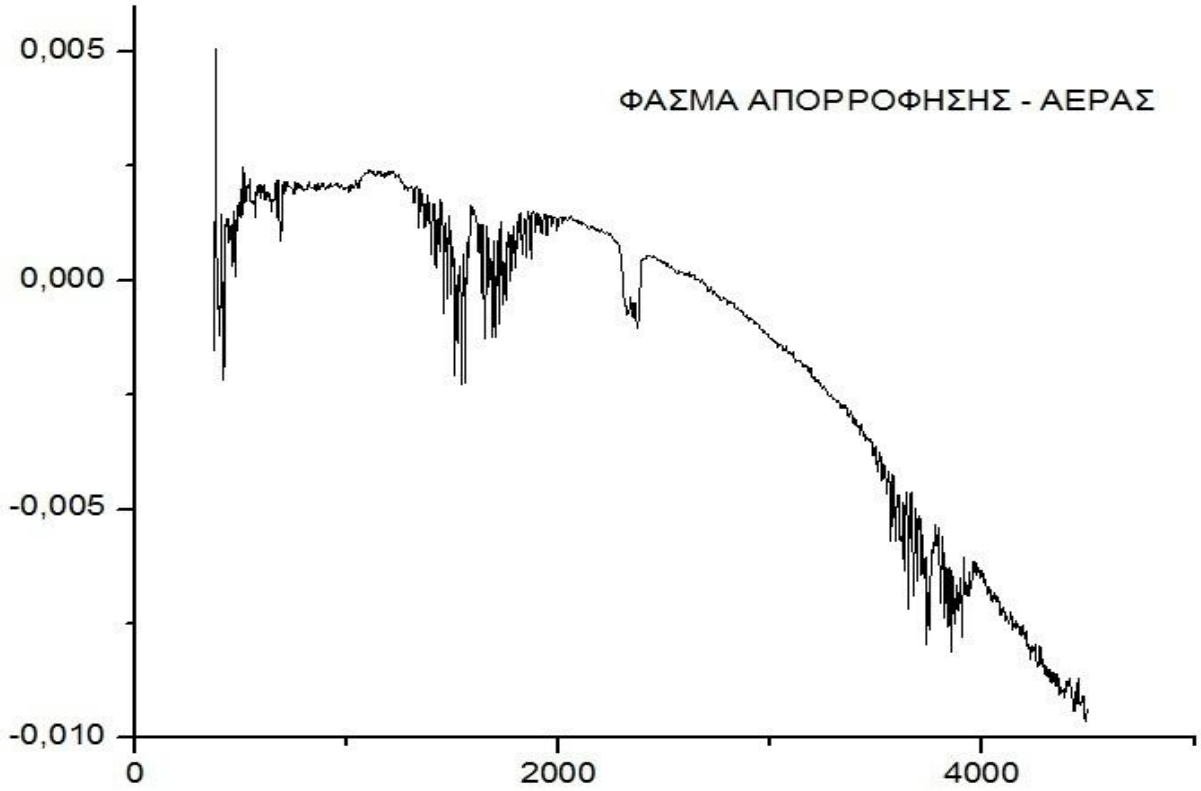
Παρατηρούμε ότι όπως είναι αναμενόμενο, οι τιμές που βρέθηκαν είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Ο μέσος όρος τους είναι: $\omega_e – 2\omega_e x_e = 2350.30\ cm^{-1}$ και δε συμφωνεί με την τιμή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, έχει όμως την ίδια τάξη μεγέθους και επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για σταθερή ποσότητα.

Η ατομική ακτίνα που βρέθηκε παραπάνω απέχει πολύ από τη σήμερα αποδεκτή τιμή των 143pm. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε ατέλειες της πειραματικής διάταξης και μεθόδου, όπως η αδυναμία επίτευξης υψηλού κενού στο εσωτερικό της συσκευής από τη μηχανική αντλία που χρησιμοποιήθηκε. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι όλα τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν εδώ προκύπτουν από τα δεδομένα του διαγράμματος 3. Οι σταθερές B_e και a_e που υπολογίστηκαν, αν και έχουν τη σωστή τάξη μεγέθους, δε συμφωνούν απόλυτα με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Σφάλματα σε αυτές τις σταθερές επηρεάζουν όλους τους υπολογισμούς στους οποίους αυτές υπεισέρχονται!

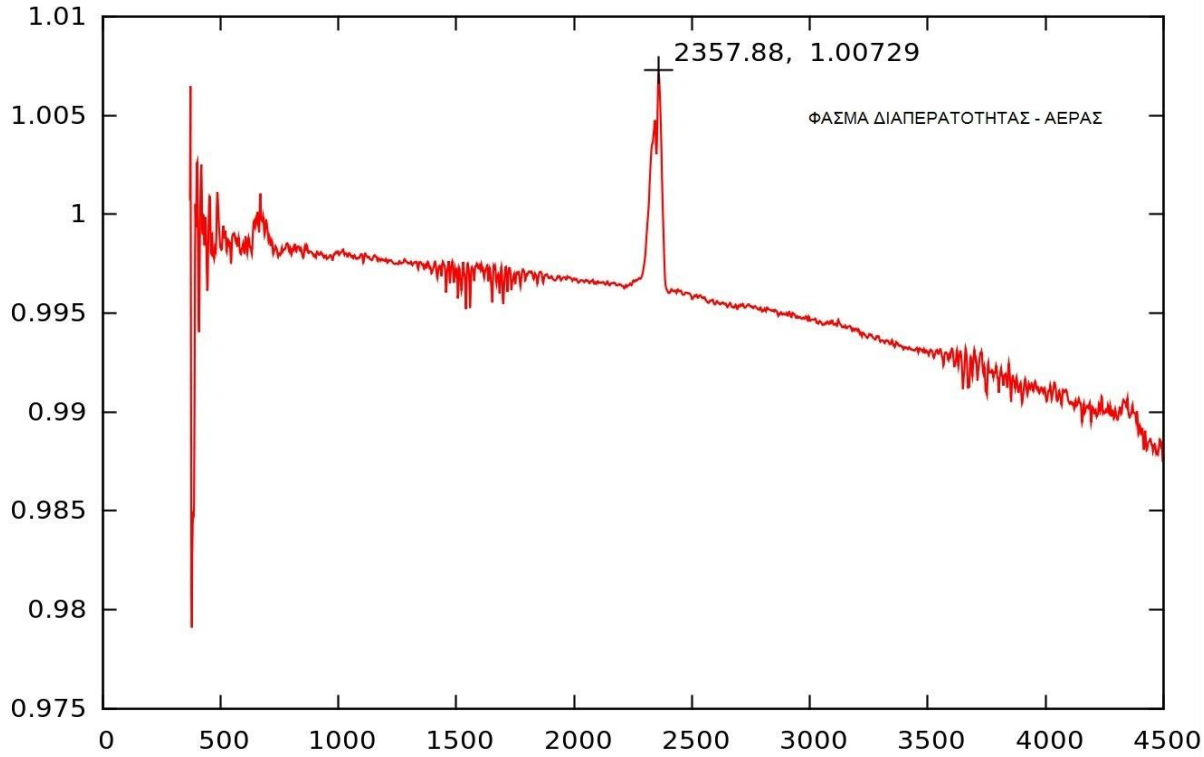
ΕΡΩΤΗΜΑ 2:

Στο εργαστήριο μελετήθηκαν επίσης τα φάσματα απορρόφησης και διαπερατότητας του ατμοσφαιρικού αέρα και του κενού. Τα αντίστοιχα διαγράμματα δίνονται παρακάτω:

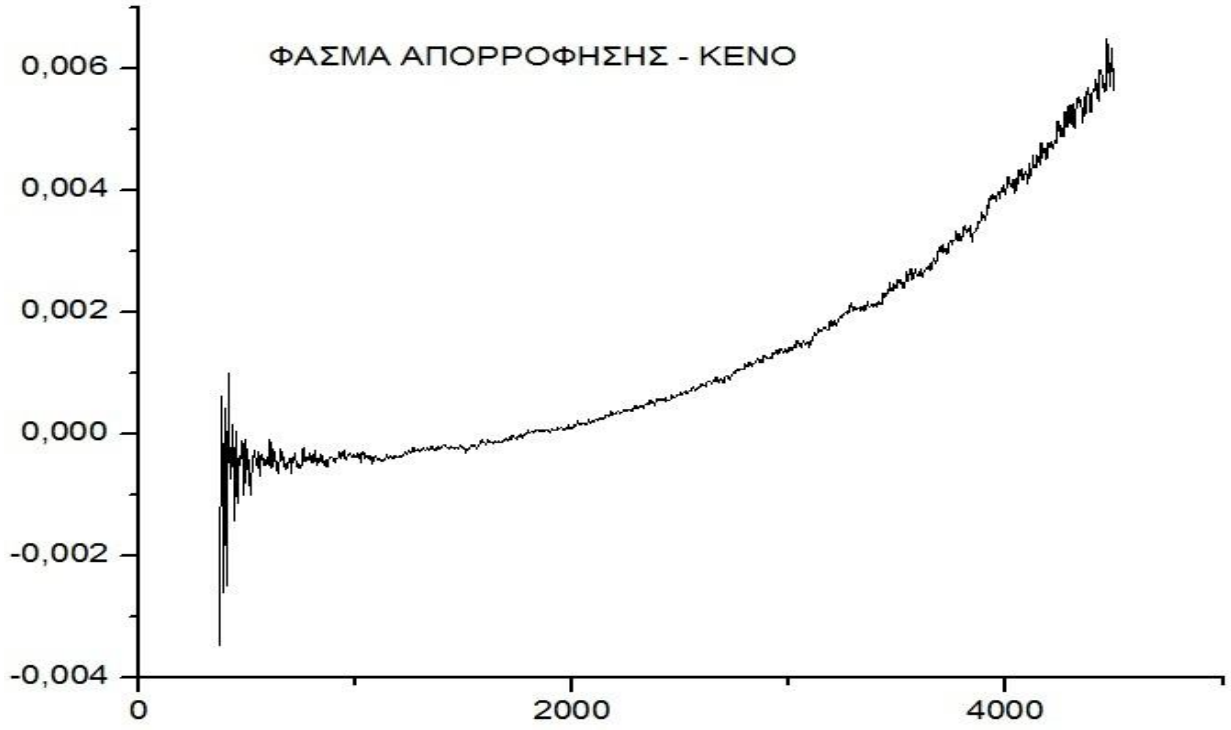
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7



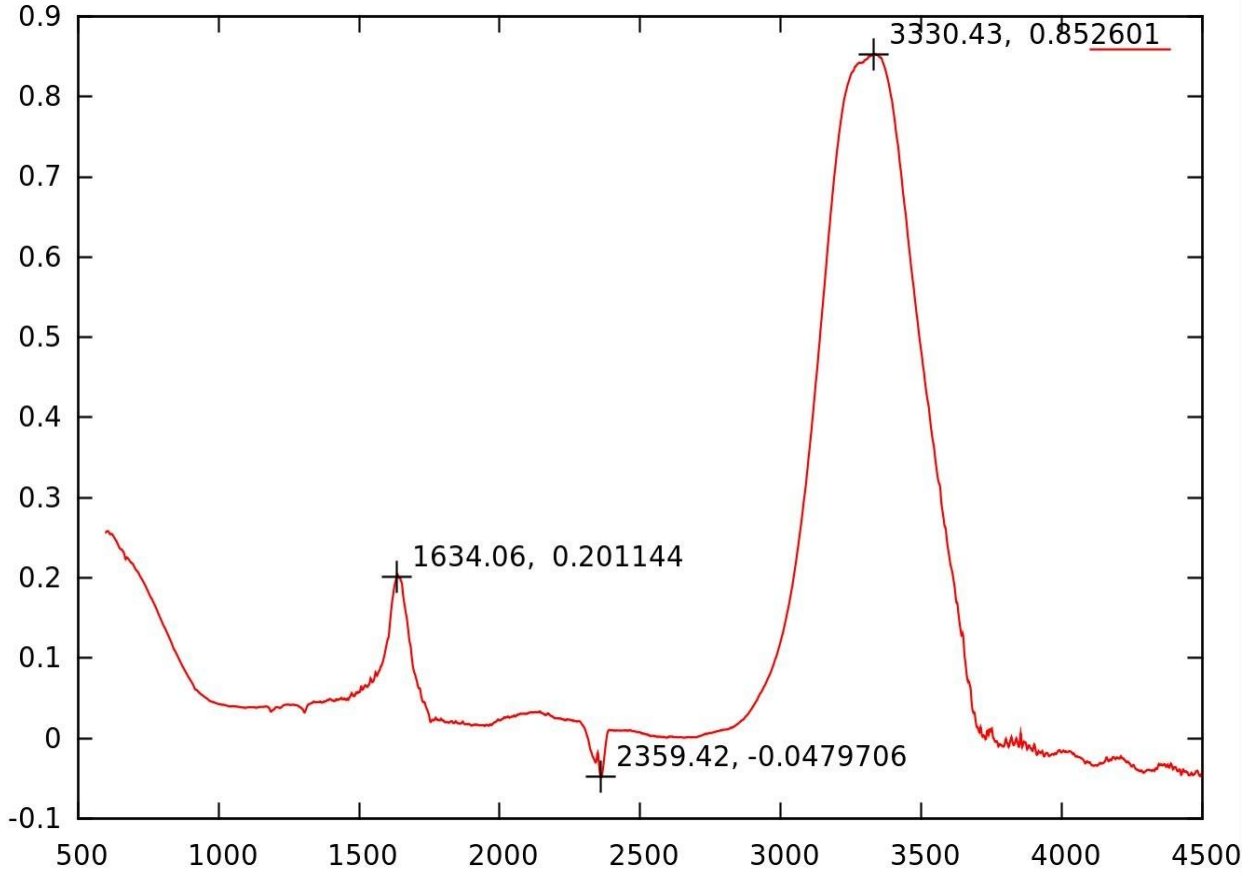
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του κενού, το φάσμα διαπερατότητας είναι με αρκετά μεγάλη ακρίβεια στην τιμή 1, δηλαδή όλες οι συχνότητες της ακτινοβολίας το διαπερνούν χωρίς να έχουμε απορρόφηση, όπως είναι και αναμενόμενο. Οι ελάχιστες αποκλίσεις που παρατηρούνται οφείλονται κυρίως στην αδυναμία της μηχανικής αντλίας που χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του αέρα από το εσωτερικό της συσκευής. Τα ίδια ισχύουν και για το φάσμα απορρόφησης του κενού, το οποίο βρίσκεται στην τιμή 0 και οι αποκλίσεις που παρατηρούνται είναι της τάξης του 10^{-3}.

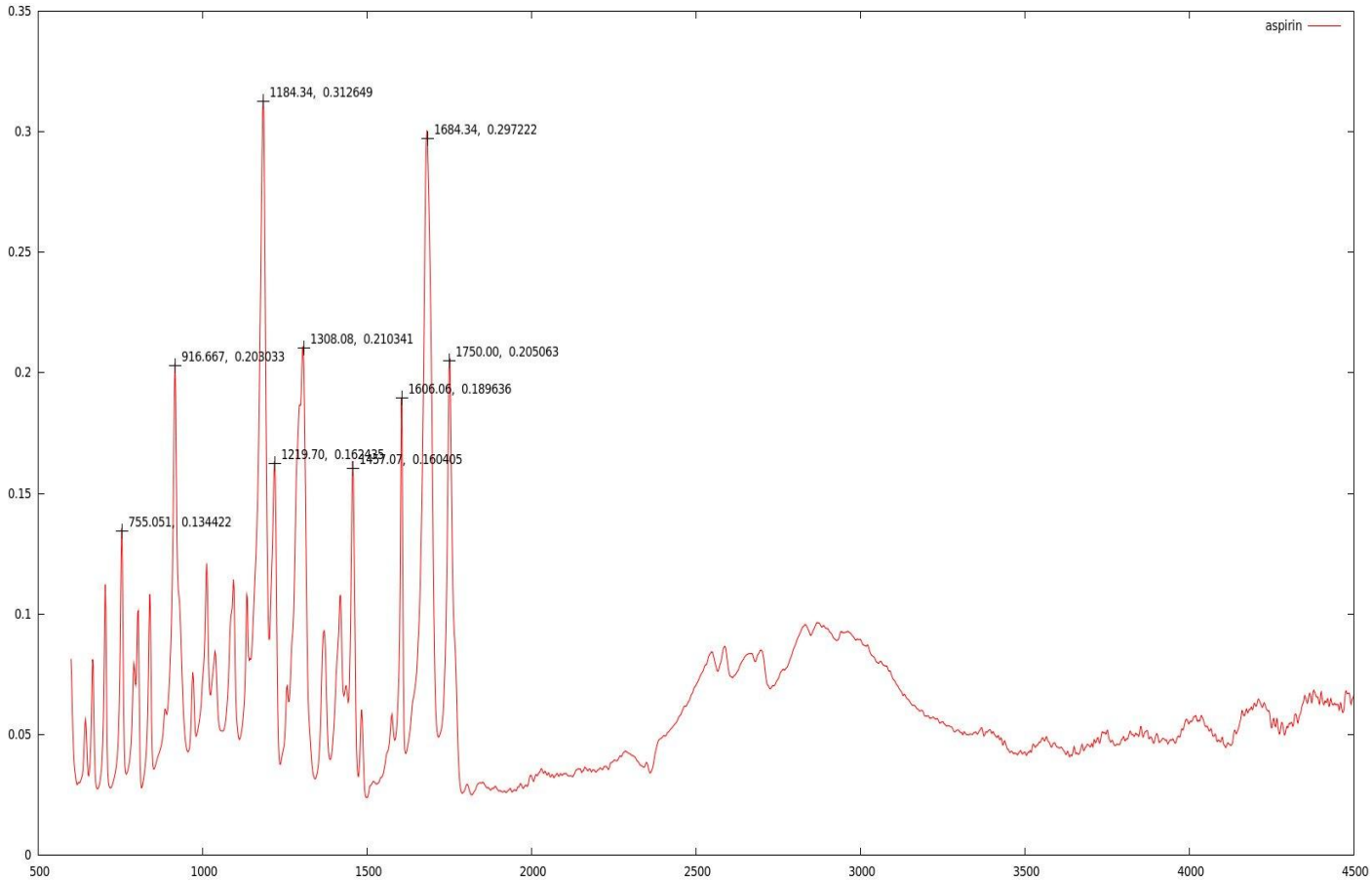
Στην περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα, το διάγραμμα απορρόφησης βρίσκεται πάλι πολύ κοντά στο 0 και το διάγραμμα διαπερατότητας κοντά στο 1, με τη διαφορά ότι εδώ έχουμε μεγαλύτερες αποκλίσεις από ότι στην περίπτωση του κενού. Αυτό οφείλεται στην πολύ υψηλότερη συγκέντρωση αερίων, στη σκόνη και στους υδρατμούς της ατμόσφαιρας, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων είχε απομακρυνθεί στην περίπτωση του κενού.

Τα τελευταία φάσματα που μελετήθηκαν στο εργαστήριο είναι τα φάσματα απορρόφησης του νερού και της ασπιρίνης. Στις περιπτώσεις αυτές έγινε χρήση της μεθόδου ATR. Τα διαγράμματα των φασμάτων δίνονται παρακάτω:

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9 – ΝΕΡΟ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10 – ΑΣΠΙΡΙΝΗ



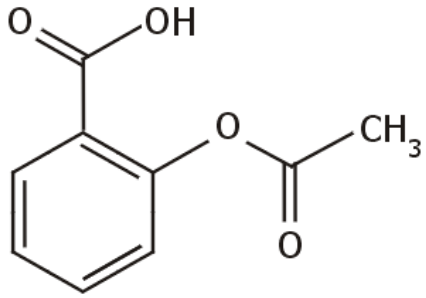
Στα διαγράμματα έχουν σημειωθεί οι συντεταγμένες από μερικές κορυφές που ξεχωρίζουν. Στην περίπτωση της ασπιρίνης, ο υπολογιστής της πειραματικής διάταξης κάνοντας μια σύγκριση του φάσματος απορρόφησης με φάσματα γνωστών ουσιών που έχει στη μνήμη του, κατάφερε να αναγνωρίσει ότι το συγκεκριμένο φάσμα όντως αντιστοιχεί στην ασπιρίνη…

Ονομασία: Ακετυλοσαλικυλικό οξύ

Μοριακός τύπος: $C_9H_8O_4$

Σχετική μοριακή μάζα: 180,16

Συντακτικός τύπος:



Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι άμεσα εφαρμόσιμη στη φαρμακευτική βιομηχανία. Για τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος ATR λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει (απλότητα χρήσης, ελάχιστος ή καθόλου χρόνος για την προετοιμασία του δείγματος, γρήγορη ανάλυση του φάσματος κλπ). Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση και την ανάλυση των πρώτων υλών, για τον προσδιορισμό της υγρασίας ουσιών αλλά και για τον ποιοτικό έλεγχο των παραγόμενων φαρμάκων.

ΕΡΩΤΗΜΑ 5:

Ένας ακόμα τομέας στον οποίο βρίσκει εφαρμογή η φασματοσκοπία IR είναι η εγκληματολογία. Η φασματοσκοπία χρησιμοποιείται και εδώ κυρίως για την ταυτοποίηση ουσιών. Θα μπορούσαμε με αυτό τον τρόπο να αναγνωρίσουμε με σιγουριά κάποια παράνομη ουσία, κάτι που θα βοηθούσε στη δίωξη ναρκωτικών. Μπορούν επίσης να αναλυθούν και άλλες ουσίες όπως δείγματα χρώματος. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει αναγνώριση κάποιου οχήματος ή όπλου έχοντας σαν στοιχείο τα δείγματα μπογιάς που ενδεχομένως να άφησε στον τόπο του εγκλήματος.

ΕΡΩΤΗΜΑ 3:

nm	μm	cm^{-1}
1200	1.2	8333
2500	2.5	4000
1250	1.25	8000
2000	2	5000
13000	13	769

ΑΝΑΦΟΡΕΣ:

Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου – Α.Αντωνάκος

http://americanpharmaceuticalreview.com/ViewArticle.aspx?ContentID=196

http://processanalyticaltechnology.com/article/process-analytical-technology-application-of-near-ir-spectroscopy-in-pharmaceutical-processes.html

http://www.pharmamanufacturing.com/articles/2007/097.html

http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy

http://www.mtholyoke.edu/~mlyount/MySites/ForensicSpectroscopy/ForensicApps.html#analyzingpaint