



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy
Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice, <http://www.us.edu.pl>

Zadanie 34/350

Dostosowanie programu kierunku fizyka poprzez opracowanie programu nowego przedmiotu - "Nowoczesne laboratorium fizyczne – pełna charakteryzacja materiałów"



Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego

Program nauczania na II stopniu studiów na kierunku Fizyka zostanie wzbogacony o nowy przedmiot, którego realizacja będzie miała miejsce w pracowniach badawczych Instytutu Fizyki. Każda grupa studentów biorąca udział w zajęciach tego przedmiotu będzie zapoznawana się z 10 zaawansowanymi technikami badawczymi, które można zaliczyć do metod stosowanych w nowoczesnym przemyśle lub w badaniach wykonywanych dla tego przemysłu. Pozwalają one na pełną charakteryzację materiałów pod kątem ich struktury krystalicznej, chemicznej, własności elektrycznych, magnetycznych czy radioaktywności. Przewidujemy realizację przedmiotu w czasie 60 godzin zajęć – po 6 godzin na każde ćwiczenie w jednej pracowni.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy
Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice, <http://www.us.edu.pl>

ĆWICZENIE NR. 08

Temat ćwiczenia

***Analiza budowy polimerów przy pomocy
spektroskopii w podczerwieni***

Opracował:

Dr hab. Roman Wrzalik



I Wstęp

1. Cel ćwiczenia.

Zapoznanie studentów z podstawami spektroskopii w podczerwieni i wyrobienie w nich umiejętności analizy widm wibracyjnych w celu rozpoznania substancji i uzyskiwania informacji o ich strukturze molekularnej i atomowej. Przeprowadzone przez studentów badania dotyczą polimerów, jako przykładowych związków organicznych występujących powszechnie w naszym otoczeniu.

2. Wprowadzenie do tematyki ćwiczenia

Spektroskopia w podczerwieni stanowi ważną metodę badawczą bazującą na analizie widm wibracyjnych i rotacyjnych molekuł. Wykorzystywana jest ona zarówno do analizy jakościowej, umożliwiającej rozpoznanie substancji lub potwierdzenie obecności pewnych grup funkcyjnych w strukturze cząsteczek, jak również do badań ilościowych, na podstawie których możliwe jest wyznaczenie składu molekularnego badanego materiału. Stosowana jest powszechnie w badaniach zarówno ciał stałych, cieczy, jak i gazów.

Zakres promieniowania podczerwonego obejmuje fale elektromagnetyczne o długości od 780 nm do 1 mm. W praktyce laboratoryjnej najczęściej wykorzystywany jest jednak tzw. środkowa podczerwień (IRS – Infared Spectroscopy) obejmująca długości fal od 2,5 do 25 μm ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). W obszarze tym obserwuje się bowiem stosunkowo intensywne pasma absorpcyjne cząsteczek związane z ich drganiami podstawowymi. Wiele z tych drgań można przypisać określonym grupom atomów - grupom funkcyjnym takim jak: $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, pierścień benzenowy itp., co stanowi podstawę analizy budowy atomowej molekuł.

Cząsteczka składająca się z N atomów ma ściśle określoną liczbę wewnętrznych, wibracyjnych stopni swobody i tak:

- cząsteczki liniowe mogą wykonywać $3N-5$ tzn. drgań normalnych,
- cząsteczki nieliniowe – $3N-6$ drgań.

Pozostałe stopnie swobody (5 dla cząsteczek liniowych i 6 dla nieliniowych) związane są z translacją i rotacją cząsteczki jako całości.

Drgania możemy podzielić ze względu na ich kształt na:

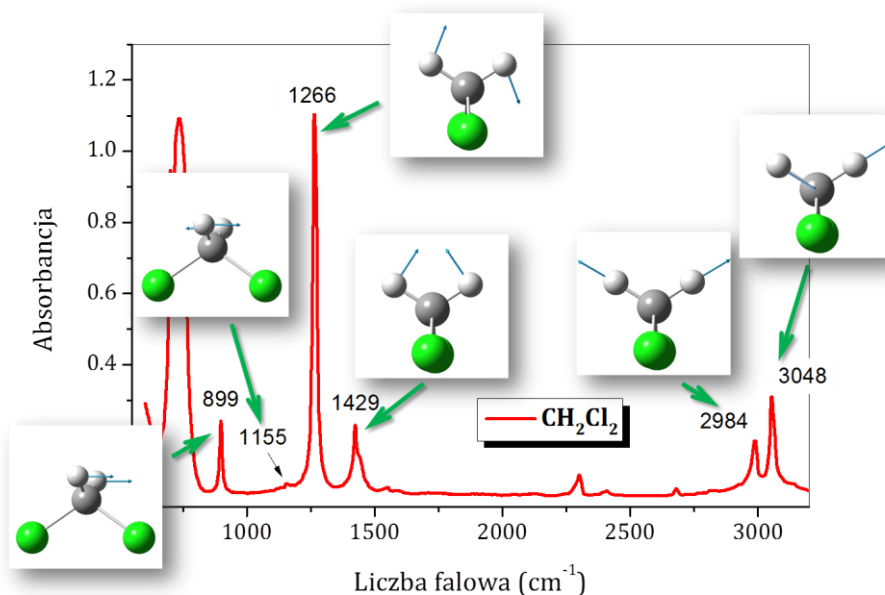
- rozciągające (walencyjne) – zmieniające długość wiązań międzyatomowych,
- łamiące – zmieniające kąty płaskie między wiązaniami,
- torsyjne – zmieniające kąty dwuścienne.

Szczególną rolę pośród nich przypisuje się drganiom, których energia skupiona jest w określonej grupie atomów i których częstotliwość jest mało wrażliwa na miejsce danej grupy funkcyjnej w strukturze cząsteczki (na sąsiedztwo innych atomów). Drgania takie nazywane są charakterystycznymi, a związane z nimi, obserwowane na widmie pasma, stanowią potwierdzenie obecności grupy funkcyjnej w strukturze molekuły. Znajomość pasm charakterystycznych stanowi podstawę analizy widm podczerwonych. Przykładowo dla alkanów są to pasma grup CH_2 i CH_3 związane z drganiami rozciągającymi wiązania C-H (oznaczane jako ν) i drganiami łamiące kąty między tymi wiązaniami (oznaczane jako δ); w Tabeli 1 podano

przybliżone położenia maksimów pasm z nimi związane. Z kolei dla związków biologicznych (aminokwasów i białek) niezwykle istotne, z punktu widzenia ich spektroskopowej identyfikacji, są charakterystyczne drgania grup amidowych (Tabela 1).

Tabela 1. Częstości charakterystycznych drgań alkanów i amidów.

Oznaczenie drgania	Zakres występowania w fazie krystalicznej [cm^{-1}]
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	~ 2962
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	~ 2926
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	~ 2872
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	~ 2853
δCH_3	~ 1450 i ~ 1375
δCH_2	~ 1465 i ~ 1150
δCH_2 łańcuchy	~ 720
amidowe A	~ 3300
amidowe B	~ 3100
amidowe I	1597-1672
amidowe II	1480-1575
amidowe III	1229-1301
amidowe IV	625-767



Rys. 1. Przykładowe widmo dwuchlorometanu i drgania grupy CH_2 , z zaznaczonymi wychyleniami atomów.

Drgania cząsteczek muszą być rozpatrywane na gruncie fizyki kwantowej. W przybliżeniu oscylatora harmonicznego energia drgania o częstości ν_0 wynosi:

$$E = h\nu_0(n + \frac{1}{2})$$

gdzie n jest tzn. wibracyjną liczbą kwantową. Zgodnie z regułami wyboru dopuszczalne są jedynie przejścia, dla których liczba kwantowa zmienia się o

$$\Delta n = \pm 1 \text{ (+1 - absorpcja, -1 - emisja)}$$

W rzeczywistości nawet na najniższych poziomach wibracyjnych siły między atomami tworzącymi wiązania cząsteczkowe zmieniają się nieliniowo i w analizie drgań należy uwzględnić anharmoniczność potencjału oddziaływań. Energia oscylacji ma w tym przypadku następującą postać:

$$E = h\nu_0(n + \frac{1}{2}) - hx_0(n + \frac{1}{2})^2$$

gdzie x_0 jest współczynnikiem anharmoniczności. Reguły wyboru dla oscylatora anharmonicznego są inne niż dla harmonicznego, a mianowicie dopuszczone są zmiany liczby kwantowej o

$$\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Na widmie absorpcyjnym mogą zatem pojawić się oprócz pasm przejść podstawowych ($\Delta n=1$; $n=0 \rightarrow n=1$), także pasma pierwszego ($\Delta n=2$; $n=0 \rightarrow n=2$) i kolejnych nadtonów ($\Delta n=3, 4, \dots$) oraz tzn. pasma gorące wynikające ze przejść między stanami wzbudzonymi (np. $n=2 \rightarrow n=3$). Zazwyczaj pasma nadtonów i pasma gorące mają małą intensywność i typowe widmo w podczerwieni zawiera głównie pasma przejść podstawowych (z najniższego poziomu podstawowego $n=0$ do pierwszego poziomu wzbudzonego $n=1$).

Współczesne spektrometry podczerwieni budowane są jako konstrukcje bazujące na interferometrze Michelsona i określane są jako spektrometry FTIR (Fourier Transform Infrared spectrometer – spektrometry podczerwieni z transformatą Fouriera). W odróżnieniu od przyrządów dyspersyjnych (zawierających siatki dyfrakcyjne) charakteryzują się dużą czułością i wysoka rozdzielczością oraz możliwością rejestracji widm w bardzo krótkim czasie.

W badaniach ciał stałych za pomocą spektroskopii podczerwieni stosuje się szereg technik badawczych w tym: transmisyjną (dla bardzo cienkich próbek o grubości od kilku do kilkunastu μm), pastylek KBr i dyfuzyjną (dla proszków) oraz ATR (Attenuated Total Reflection – całkowite wewnętrzne odbicie).

W ostatnich latach coraz szersze zastosowanie w ocenie jakości i składu leków oraz produktów spożywczych i przemysłowych znajduje spektroskopia bliskiej podczerwieni (NIR – Near Infrared Spectroscopy). Obejmuje ona zakres od 2,5 μm do 780 nm i bazuje na analizie pasm nadtonów i drgań kombinacyjnych podstawowych drgań cząsteczek. Jej praktycznym zastosowaniem sprzyja fakt, że absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w tym zakresie widma jest stosunkowo słaba, co umożliwia pomiar transmisji promieniowania dla grubych próbek, bez konieczności ich specjalnego przygotowania.

3. Aparatura i materiały:

- a) spektrometr podczerwieni Nicolet iS5 firmy Thermo Scientific umożliwiający pomiary widm transmisyjnych i refleksyjnych,
- b) przystawka ATR do pomiarów widm metodą całkowitego wewnętrznego odbicia,
- c) zestaw proszków i folii polimerowych do badań.

Spektrometr podczerwieni użyty do rejestracji widm jest przyrządem wyposażonym w interferometr fourierowski, a jego praca jest w pełni kontrolowana z poziomu komputera – zmiana parametrów pomiaru, oraz ich rejestracja i opracowania odbywa się za pomocą oprogramowania Omnic.



Rys. 2. Spektrometr podczerwieni Nicolet iS5 z komorą transmisyjną oraz przystawka ATR.

II Przebieg ćwiczenia

a) Przygotowanie materiału do badania

Badania obejmują folie polimerowe i polimery w postaci proszków. Substancje nie wymagają wcześniejszego przygotowania i mogą być umieszczone bezpośrednio na kryształach przystawki ATR.

b) Przeprowadzenie pomiarów:

- 1) Sprawdź czy spektrometr ma zamontowaną przystawkę transmisyjną.

Uruchom spektrometr (włącznik z tyłu spektrometru, po jego lewej stronie, obok kabla zasilającego) i komputer w obecności prowadzącego ćwiczenia.



Po 15 min wywołaj oprogramowanie Ominic i sprawdź status systemu – znak zielonej tarczy w prawym, górnym rogu programu oznacza poprawne działanie.

Sprawdź parametry pomiarowe przyrządu – ikona **ParEksp.**

Pomiary → *Liczba skanów*: 16; *Rozdzielczość*: 2; *Format widma*: Absorbancja;
Korekcja: Brak

Optyka → *Maksimum zakresu*: 4000; *Minimum zakresu*: 400.

- 2) Dokonaj pomiaru widma wiązki odniesienia (widma z pustą komorą pomiarową) – ikona: **Pomtła**.

- 3) Zamierz widma polietylenu i polistyrenu umieszczając przygotowane folie kolejno w uchwycie komory pomiarowej, na drodze wiązki promieniowania podczerwonego – ikona: **Pompr**.

- 4) Zapisz widma w przeznaczonym do tego katalogu (określa go prowadzący zajęcia) – **Menu** → **Zbiory** → *Zapisz jako*.

Zapisz widma w formacie SPA (format Omnica) i CSV (ten format zawiera znaki ASCII – dane liczbowe absorbancji i liczb faliowych w kolumnach i jest czytany przez Excel).

- 5) Po zakończeniu pomiarów transmisyjnych poproś prowadzącego laboratorium (!) o wymianę przystawki transmisyjnej w spektrometrze na przystawkę ATR.

- 6) Sprawdź parametry pomiarowe przyrządu – ikona **ParEksp.**

Pomiary → *Liczba skanów*: 16; *Rozdzielczość*: 2; *Format widma*: Log(1/R);
Korekcja: Brak.

Optyka → *Maksimum zakresu*: 4000; *Minimum zakresu*: 550.

- 7) Dokonaj pomiaru widma wiązki odniesienia - widma przystawki ATR bez próbki.

- 8) Wykonaj pomiary widm ATR dla foli polietylenowej i polistyrenowej, a następnie wszystkich wyznaczonych przez prowadzącego próbek polimerów.

- 9) Folie i proszki należy umieścić na powierzchni kryształu ATR i docisnąć za pomocą dźwigni zachowując należyłą ostrożność. **Pierwszy pomiar należy wykonać w obecności prowadzącego ćwiczenia, a następnie postępować według instrukcji przyrządu i wskazówek prowadzącego!** Po każdym pomiarze dokładnie usunąć proszek z powierzchni kryształu za pomocą odkurzacza, a następnie powierzchnię lekko przetrzeć papierową chusteczką.

- 10) W oparciu o moduł korekcji widm ATR dokonaj przeliczenia wartości absorbancji - **Menu** → **Zaawansowana korekcja ATR** → *Kryształ*: Diament; *Kąt padania*: 45; *Liczba odbić*: 1; *Współcz. załam. światła próbki*: n.

Współczynnik załamania światła dla polietylenu wynosi $n=1.52$, dla polistyrenu – $n=1.592$; dla pozostałych polimerów przyjmij $n=1.5$.

- 11) Posługując się biblioteką widm polimerów przeprowadź ich identyfikację:

a) **Menu** → **Analiza** → *Konfiguracja przeszukiwania*: **Hummel Polymer Sample Library** (→Dodaj, OK).

b) **Menu** → **Analiza** → Przeszukaj biblioteki.



W razie wątpliwości skorzystaj z instrukcji przyrządu (*Nicolet iS5 – przewodnik*) i opisu oprogramowania (*OMNIC instrukcja PL*) znajdujących się na pulpicie.

c) Opracowanie wyników.

W obecności prowadzącego skopiuj zbiory na swój nośnik !

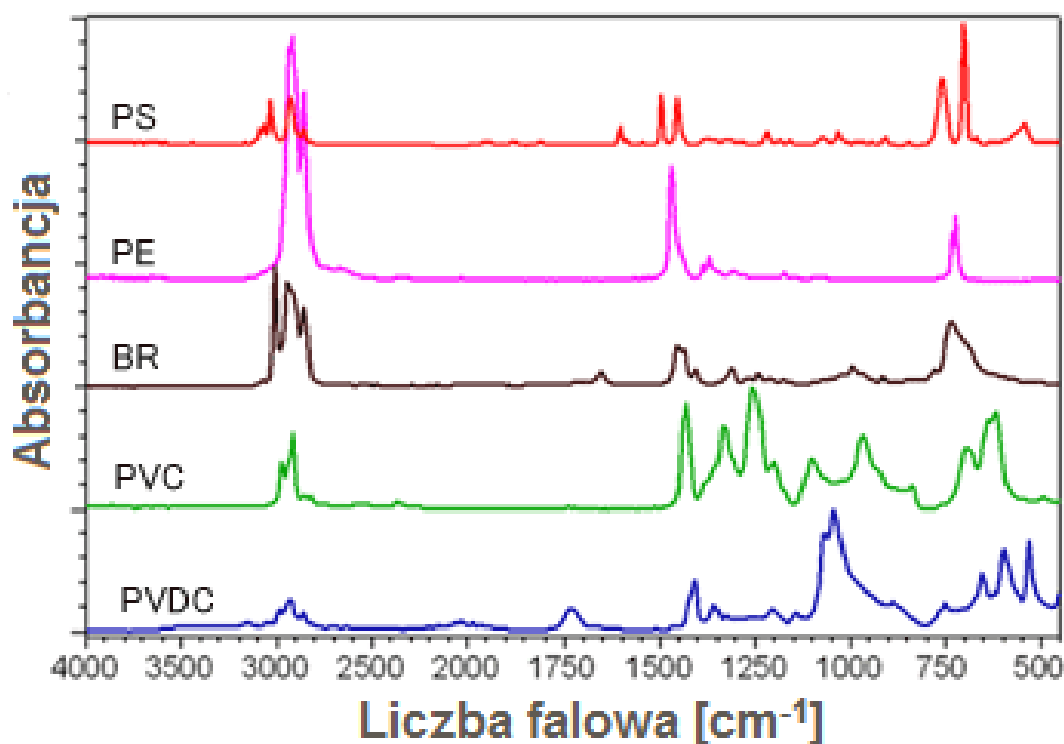
Pozostaw wyłączenie przyrządu prowadzącemu zajęcia !

W celu opracowania widm użyj oprogramowania Omnic, KnowItAll lub Excel. Za ich pomocą wyznaczyć położenia charakterystycznych pasm i porównaj wyznaczone wartości z danymi literaturowymi. Prowadząc analizę danych:

- 1) na wykresach przedstaw widma z zaznaczonymi częstościami pasm charakterystycznych,
- 2) w oparciu o dane literaturowe scharakteryzuj budowę badanych polimerów i wskaż na widmach pasma charakterystyczne dla grup funkcyjnych występujących w ich strukturze.

III Wymagania dotyczące opracowania wyników

Opracowanie powinno zawierać wykresy zarejestrowanych widm oraz tabele zestawiające położenia pasm charakterystycznych dla danej grupy związków. Otrzymane wyniki należy porównać z danymi literaturowymi (zakresami częstości, w których drgania charakterystyczne występują). We wnioskach należy również podać argumenty, wynikające z analizy widm, które potwierdzają strukturę badanych związków.



Rys. 3. Widma wybranych polimerów: PS – polistyren, PE – polietylen, BR – polibutadien, PVC – poli(chlorek winylidenu),



IV Literatura

- [1] Z. Kęcki, „Podstawy spektroskopii molekularnej”, PWN, Warszawa 1998.
- [2] N. Alpert, W. Keiser, H. Szymański, Spektroskopia podczerwieni – teoria i praktyka, PWN, Warszawa 1981.
- [3] P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN , Warszawa 2007
- [4] H. Heken, H. Ch. Wolf Fizyka, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowe*, PWN, Warszawa 1998
- [5] J. Sadlej, *Spektroskopia molekularna*, WNT, Warszawa 2002