

Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης

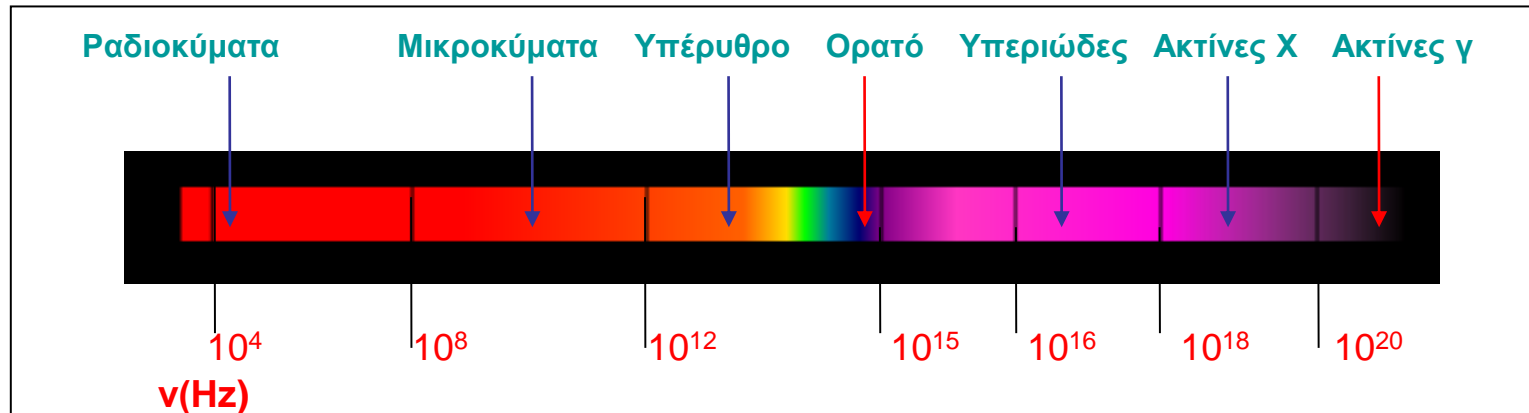
Άσκηση: Φασματοσκοπία FTIR (Υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier)

Δημήτρης Ματιάδης

Η παρουσίαση που ακολουθεί προορίζεται για συμπληρωματικό ενημερωτικό υλικό των φοιτητών που παρακολούθησαν το εργαστήριο. Οι εικόνες, η ύλη και το υλικό δεν είναι στο σύνολό τους πρωτότυπα και βασίζονται στις σημειώσεις και σε αρχεία που είναι ανεβασμένα στο eclass του μαθήματος και/ή στο διαδίκτυο.

Φασματοσκοπία

Είναι η μελέτη της **αλληλεπίδρασης** του **φωτός** με την **ύλη** με σκοπό την αποτίμηση της δομής της ύλης, τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό μειγμάτων διαφόρων ουσιών κ.λπ. Διακρίνεται σε διάφορα είδη ανάλογα με το είδος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αλληλεπιδρά με την ύλη σε κάθε περίπτωση.



Η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην ύλη εξαρτάται από την ενέργεια της πρώτης.

Φασματοσκοπική Μέθοδος

XRD

UV-Vis

IR

NMR

Χρησιμοποιούμενη Ενέργεια

Ακτίνες Χ (Röntgen)

Υπεριώδης – Ορατή Ακτινοβολία

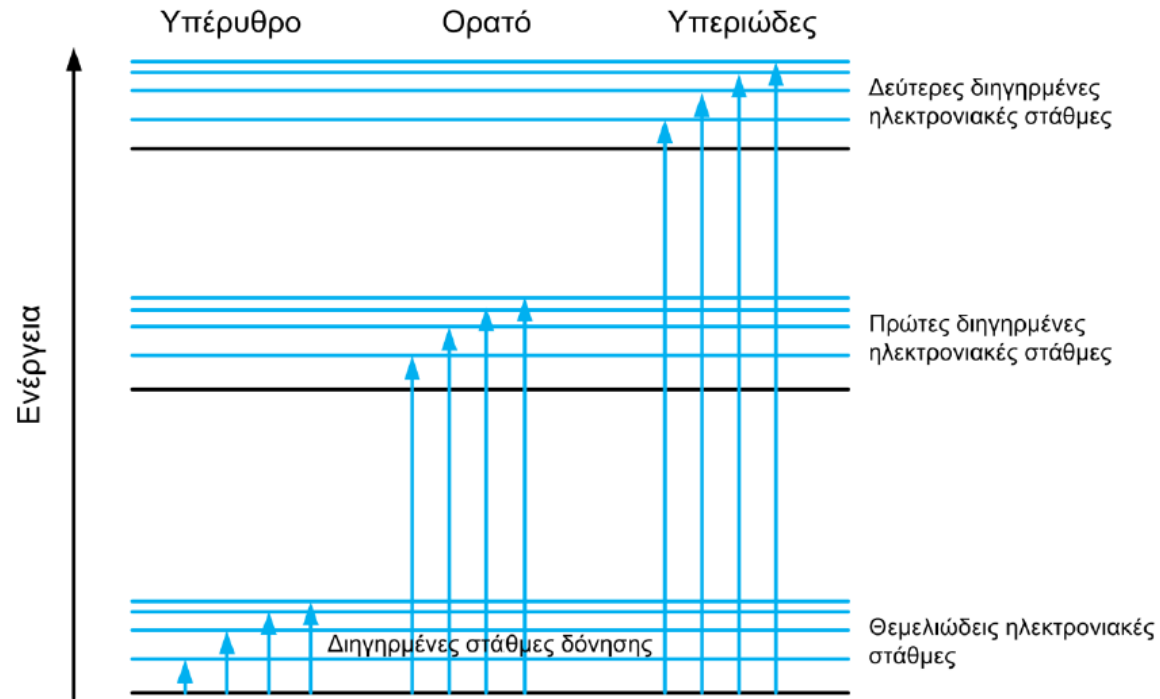
Υπέρυθρη Ακτινοβολία

Ραδιοκύματα

- Μέθοδος
- Γιατί IR;
- Γιατί FTIR;
- Οργανολογία
- Μορφή και Αξιολόγηση Φασμάτων
- Διαδικασία Λήψης Φασμάτων

IR

Ακτινοβολία με μήκη κύματος στην υπέρυθη περιοχή, έχει χαμηλότερη ενέργεια από αυτή στην ορατή ή υπεριώδη περιοχή και για αυτό το λόγο, μπορεί να διεγείρει μόνο τις δονήσεις των μορίων, στην ίδια ηλεκτρονική διαμόρφωση (στάθμη). Τέτοιες διεγέρσεις φαίνονται στην αριστερή ομάδα κάθετων γραμμών.

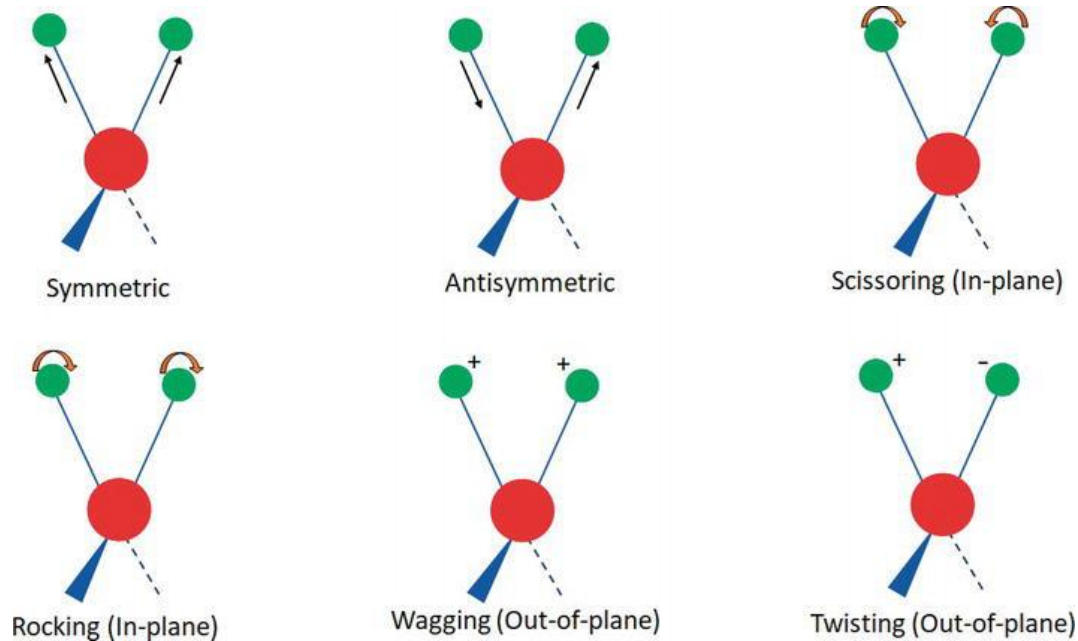


Εικόνα. Ενεργειακά επίπεδα του μορίου και απορρόφηση ακτινοβολίας

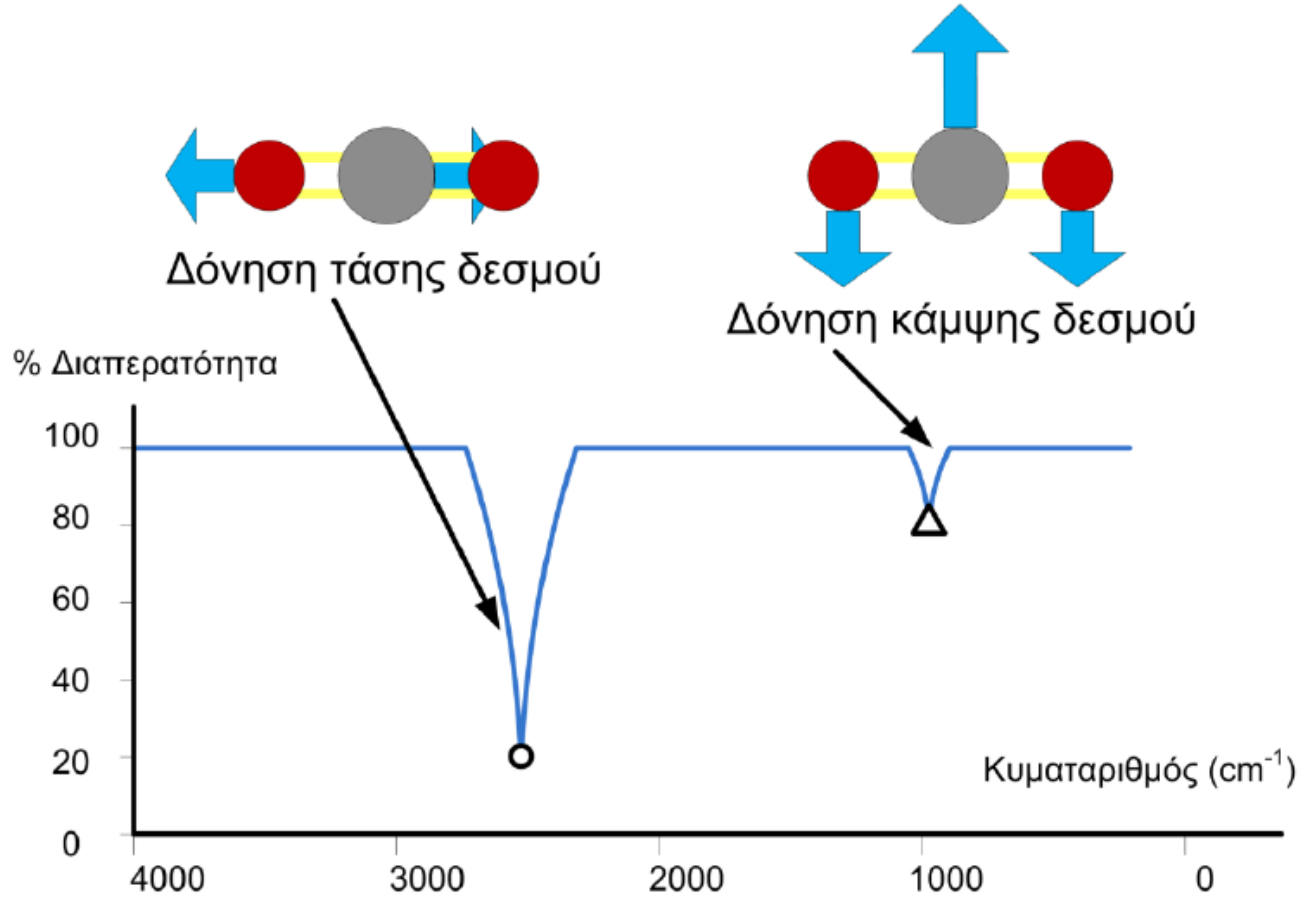
IR

Όταν η υπέρυθη ακτινοβολία αλληλεπιδράσει με το δείγμα που μελετάται, τα μόρια διεγείρονται, αυξάνοντας έτσι την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους. Για να μπορούν τα μόρια του δείγματος να απορροφήσουν στο υπέρυθρο φάσμα, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες, με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο, εξαρτώνται από τις μάζες των ατόμων (τα πιο βαριά μόρια δονούνται σε χαμηλότερες συχνότητες), τον τύπο του δεσμού (πολλοί και ισχυροί δεσμοί δονούνται σε υψηλότερες συχνότητες) και το σχήμα του μορίου.

Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα μόριο διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις δονήσεις τάσης (stretching modes), όταν τα άτομα πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κατά μήκος του δεσμού και τις δονήσεις κάμψης (bending modes), όταν τα άτομα των δεσμών κινούνται με τέτοιο τρόπο, ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών.



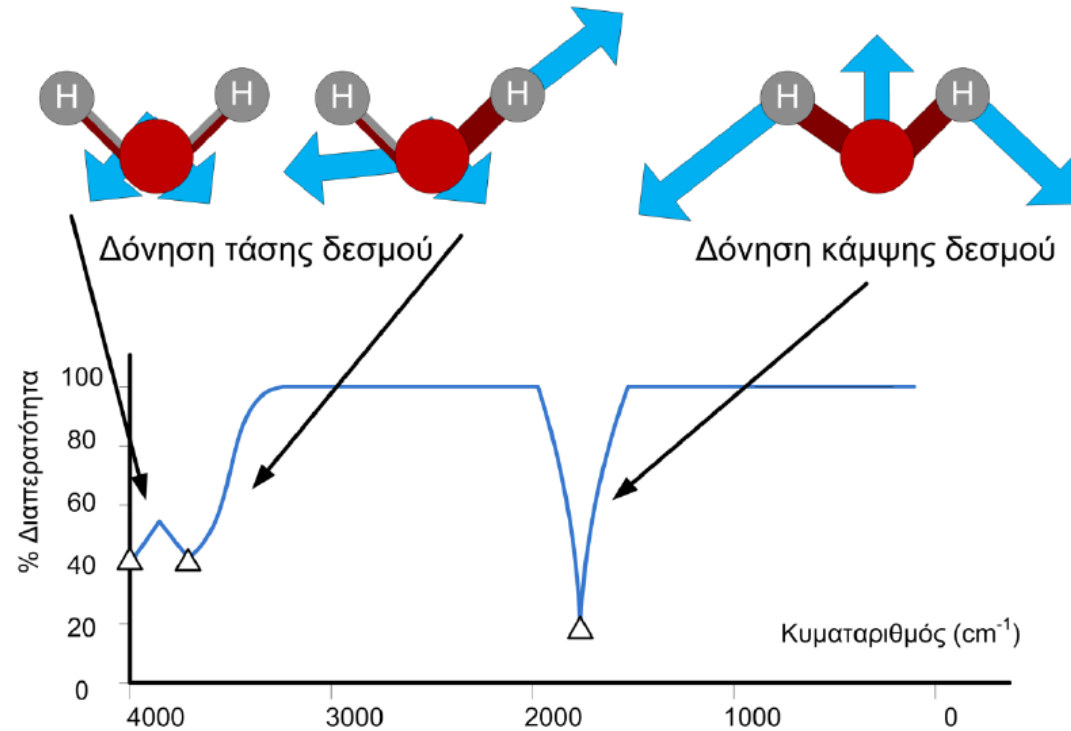
IR



Εικόνα. Φάσμα διαπερατότητας του CO₂

IR

Το μόριο του H_2O που είναι τριατομικό, μη γραμμικό μόριο έχει 3 τρόπους δόνησης: μία (1) συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού H-O, μία (1) δόνηση κάμψης των δεσμών H-O-H και μία (1) μη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού H-O



Εικόνα. Φάσμα διαπερατότητας του H_2O

IR

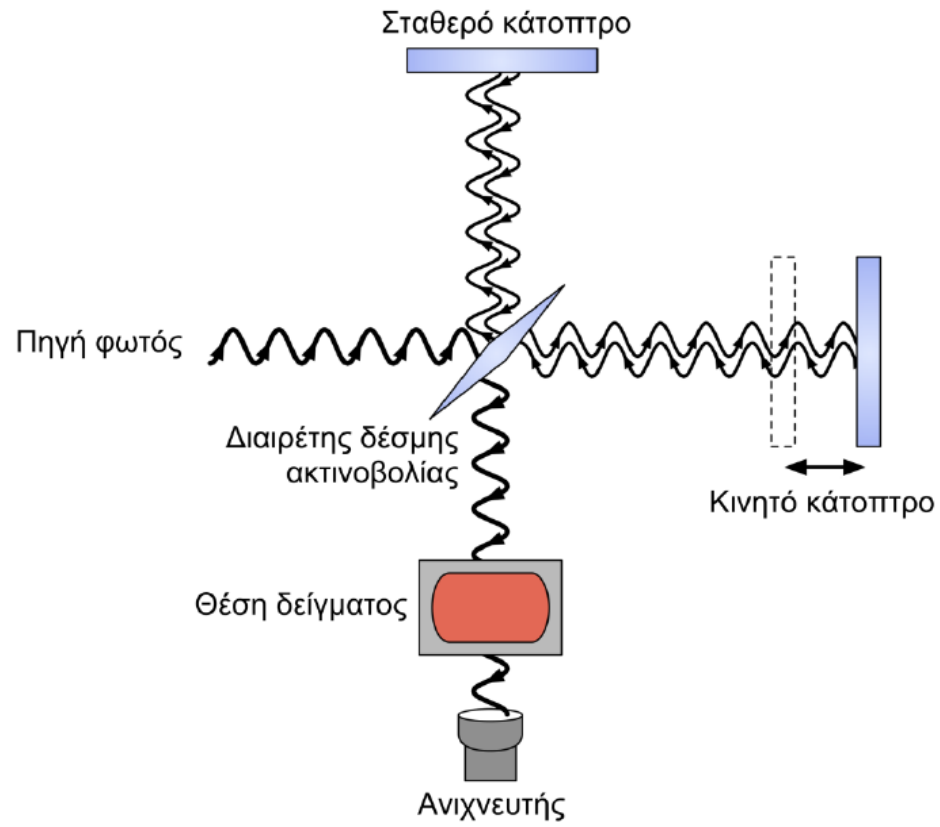
- Συνήθως λαμβάνουμε φάσματα διαπερατότητας
- Έχουμε ασθενή (weak), μεσαία (medium) και ισχυρά (strong) σήματα.
- Καθώς και narrow ή broad.
- Χρήσιμο για πληροφορίες σχετικά με την παρουσία ή απουσία **λειτουργικών ομάδων**.
- Παρέχει μοριακό δακτυλικό αποτύπωμα – χρήσιμο για σύγκριση δειγμάτων
- Δεν παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τον μοριακό ή συντακτικό τύπο μίας ένωσης.
- Επομένως είναι σχετικά περιορισμένη η εφαρμογή του: Χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους.

Γιατί FTIR;

Ως προς τη διάταξη, διαφέρει στην ύπαρξη του συμβολόμετρου → Μέτρηση όλων των συχνοτήτων IR ταυτόχρονα → το συμβολογράφημα μετραφράζεται σε φάσμα διαπερατότητας ή απορρόφησης μέσω λογισμικού

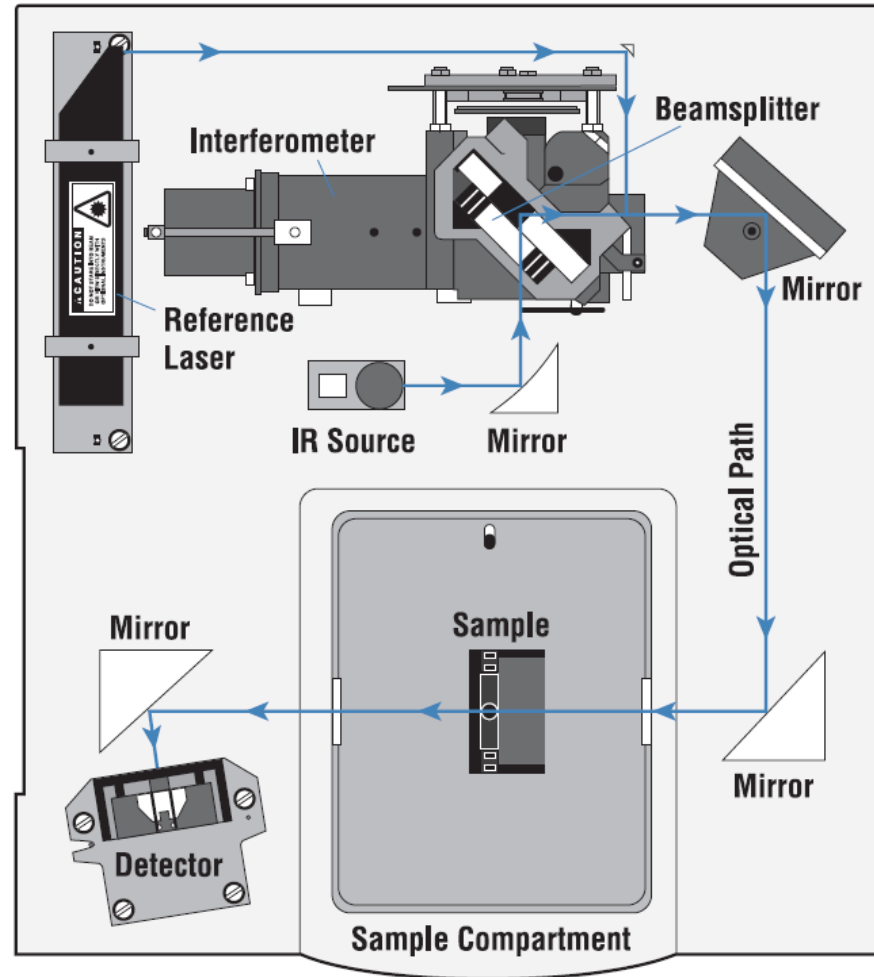
- Πιο ακριβής μέθοδος που δεν απαιτεί εξωτερικό calibration
- Χρόνος λήψης φάσματος – μία σάρωση ανά δευτερόλεπτο
- Ευαισθησία – οι σαρώσεις (scans) προστίθενται με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο θόρυβος.
- Με κατάλληλο λογισμικό μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση.

Οργανολογία



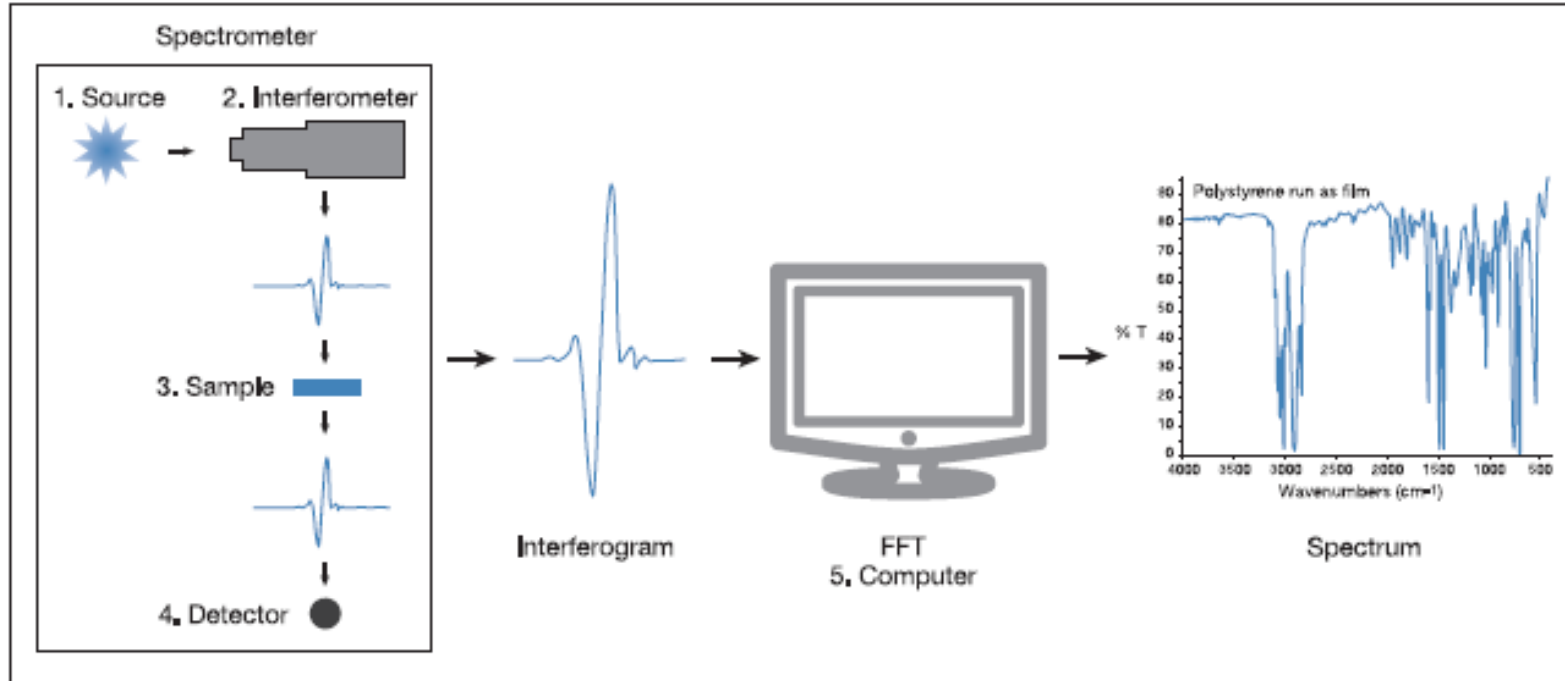
Εικόνα. Συμβολόμετρο

Οργανολογία



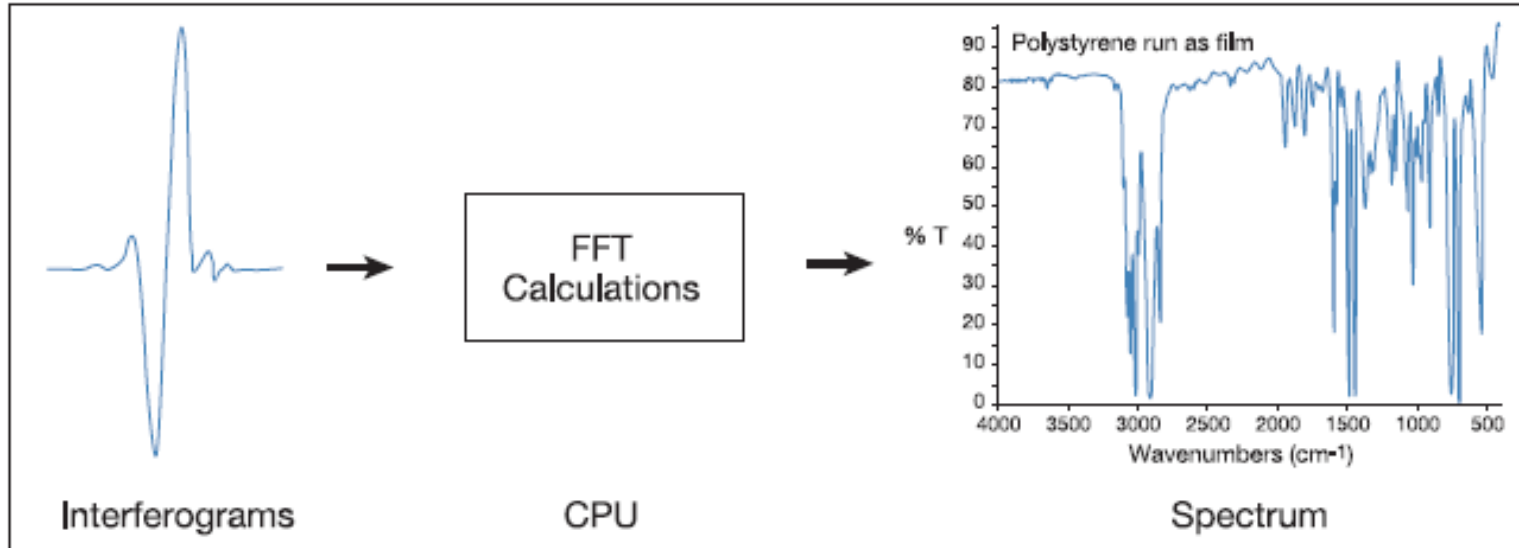
Εικόνα. Διάταξη οργάνου FTIR

Οργανολογία



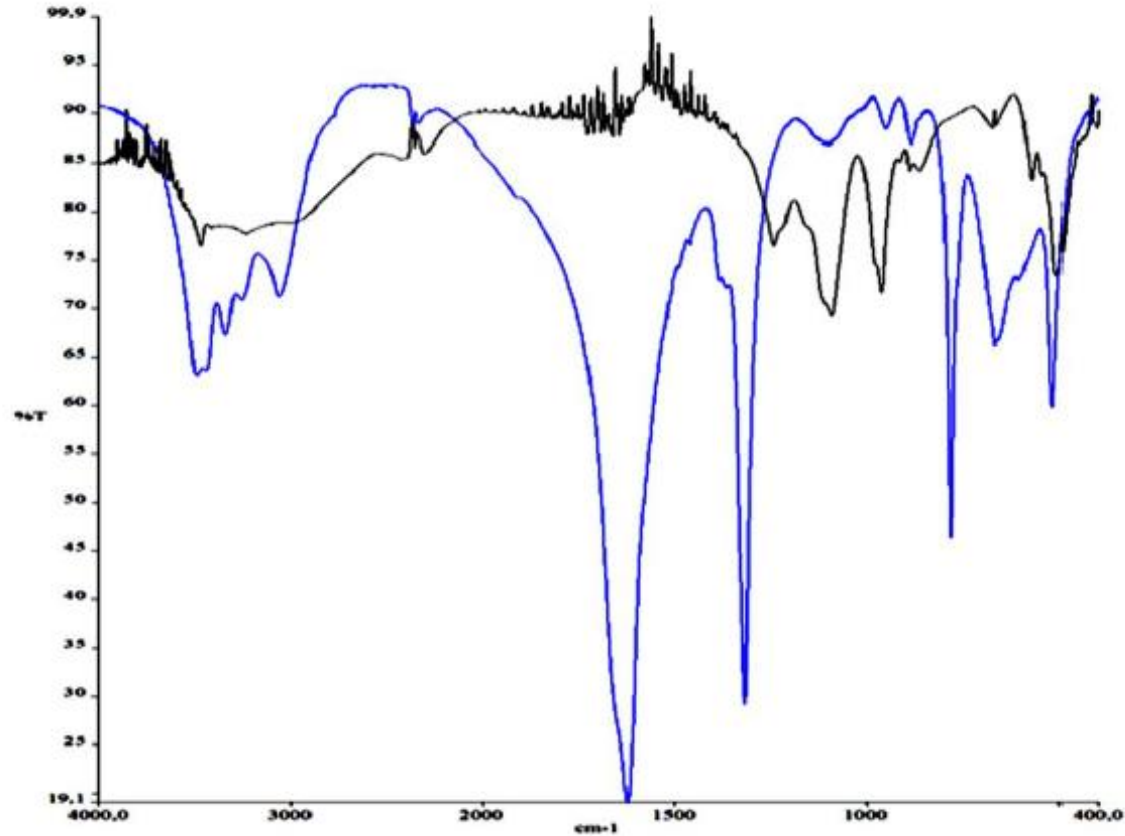
Εικόνα. Παράδειγμα διαδικασίας ανάλυσης

Οργανολογία




Εικόνα. Μετατροπή συμβολογραφήματος σε φάσμα διαπερατότητας

Μορφή φασμάτων FTIR



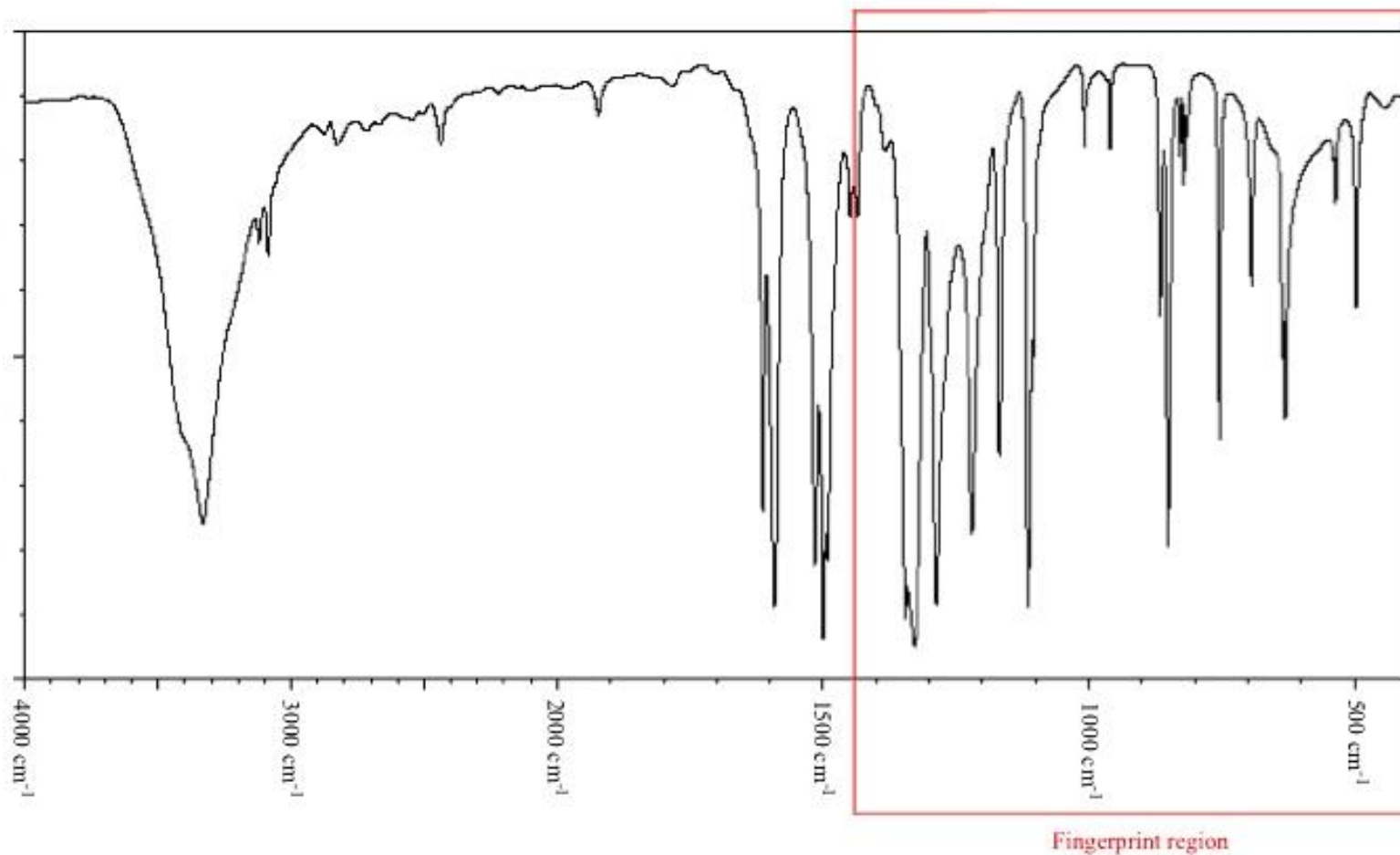
Εικόνα. Τυπικό φάσμα απορρόφησης ουρόλιθου (μπλε) και φάσμα background (μαύρο), το οποίο αφαιρείται αυτόματα από το λογισμικό

Μορφή φασμάτων FTIR

Type of bond	Wavenumber (cm ⁻¹)	Intensity
C≡N	2260–2220	medium
C≡C	2260–2100	medium to weak
C=C	1680–1600	medium
C=N	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
C=O	1780–1650	strong
C—O	1250–1050	strong
C—N	1230–1020	medium
O—H (alcohol)	3650–3200	strong, broad
O—H (carboxylic acid)	3300–2500	strong, very broad
N—H	3500–3300	medium, broad
C—H	3300–2700	medium

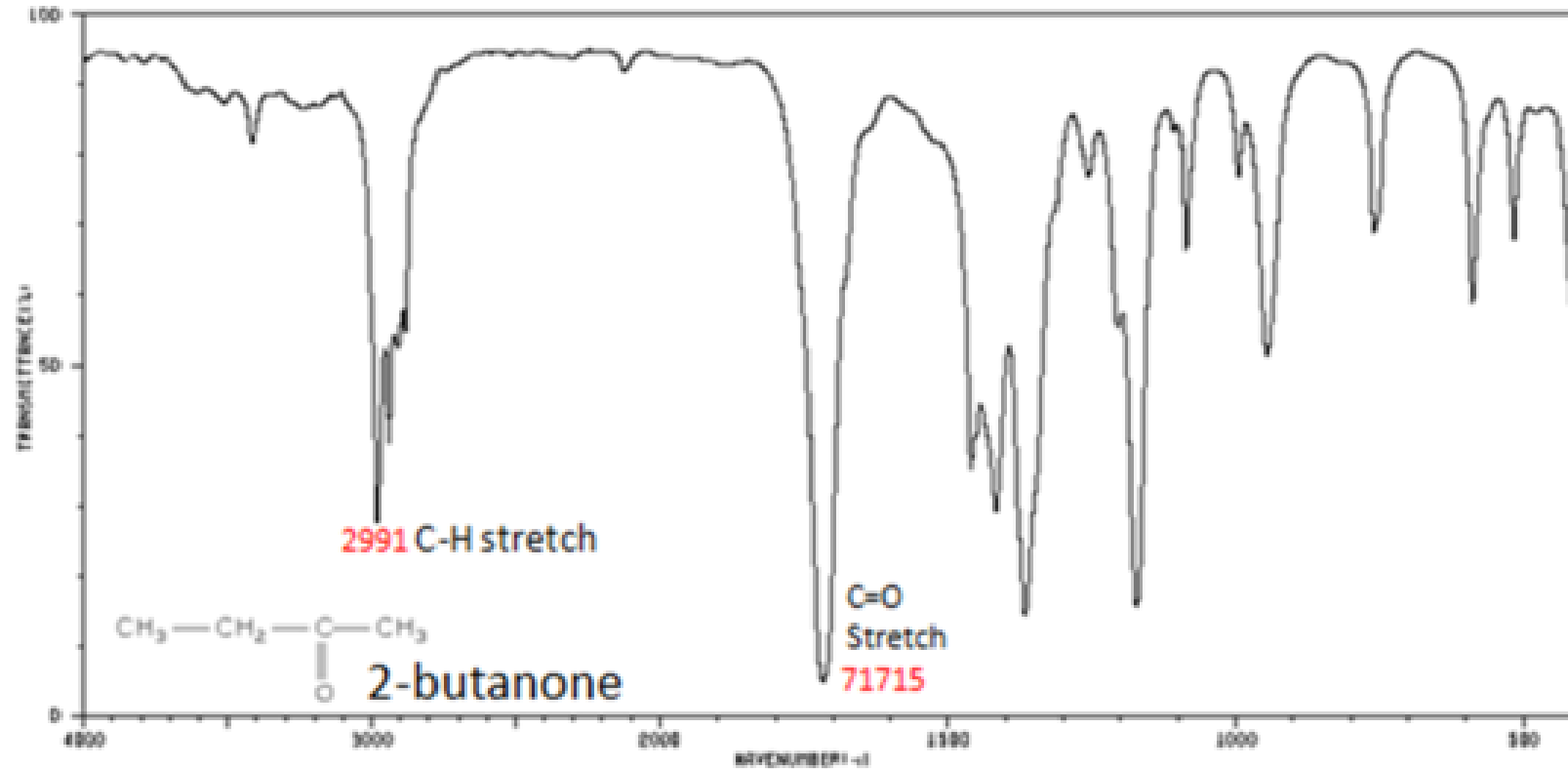
Εικόνα. Λειτουργικές ομάδες και απορροφήσεις στο IR

Μορφή φασμάτων FTIR



Εικόνα. Τυπικό φάσμα IR με επισήμανση της περιοχής δακτυλικού αποτυπώματος (fingerprint region)

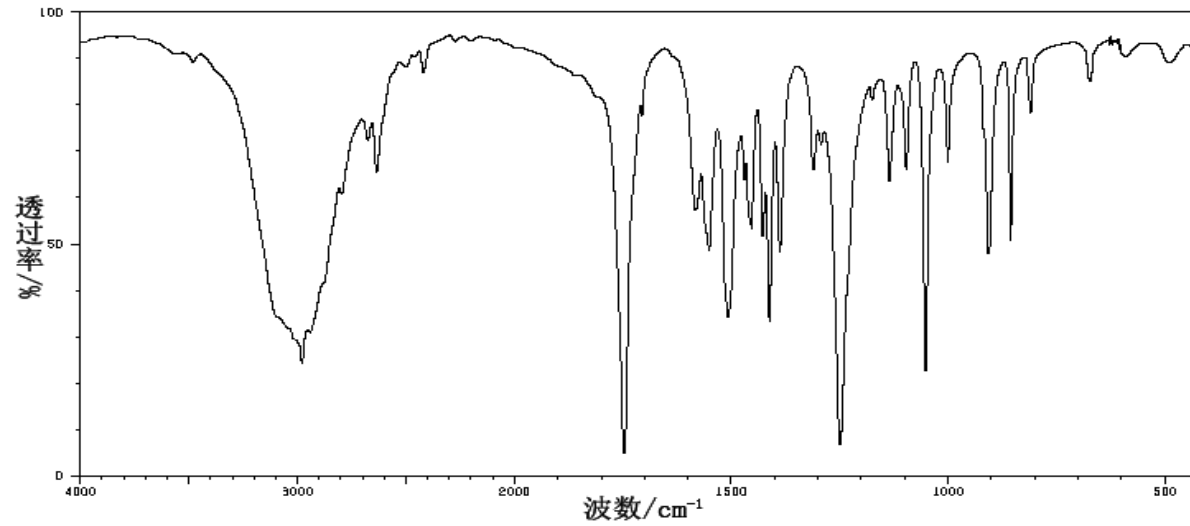
Μορφή φασμάτων FTIR



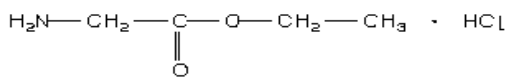
Εικόνα. Φάσμα 2-βουτανόνης

Μορφή φασμάτων FTIR

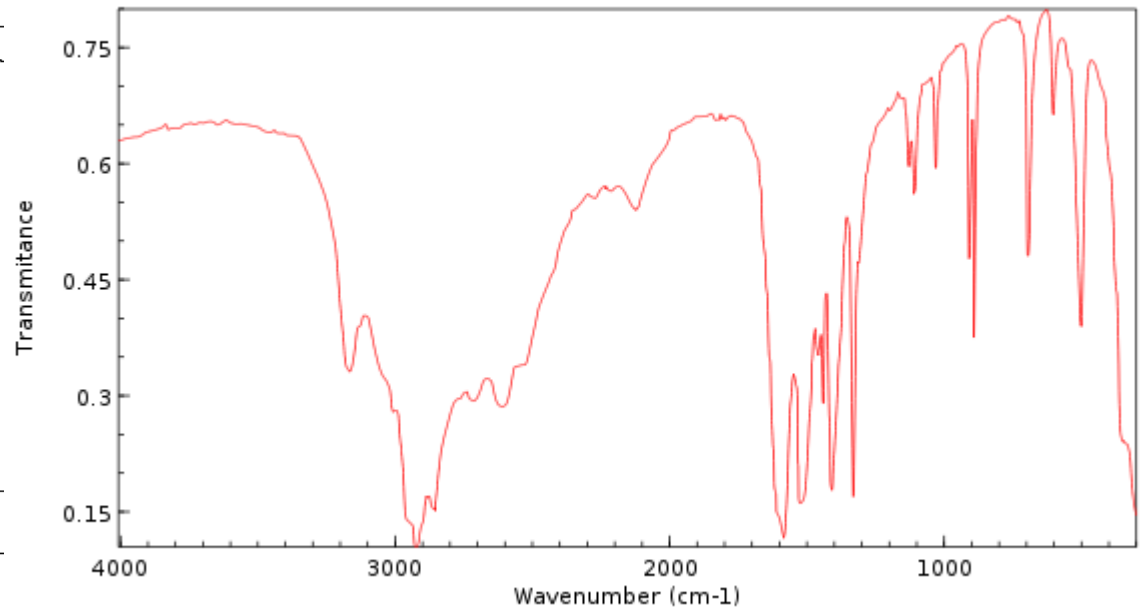
KBr 压片法



3480	86	1706	74	1412	32	1086	64	810	74
2979	23	1583	55	1388	46	1052	21	680	84
2796	58	1551	46	1310	84	1001	64	674	81
2676	70	1508	33	1294	68	918	72	491	86
2635	62	1471	60	1249	6	906	46		
2418	84	1454	52	1175	77	856	49		
1746	4	1428	49	1136	60	844	84		



GLYCINE
INFRARED SPECTRUM



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Εικόνα. Φάσμα εστέρα γλυκίνης και ελεύθερης γλυκίνης.

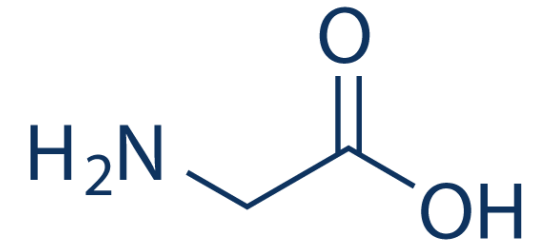
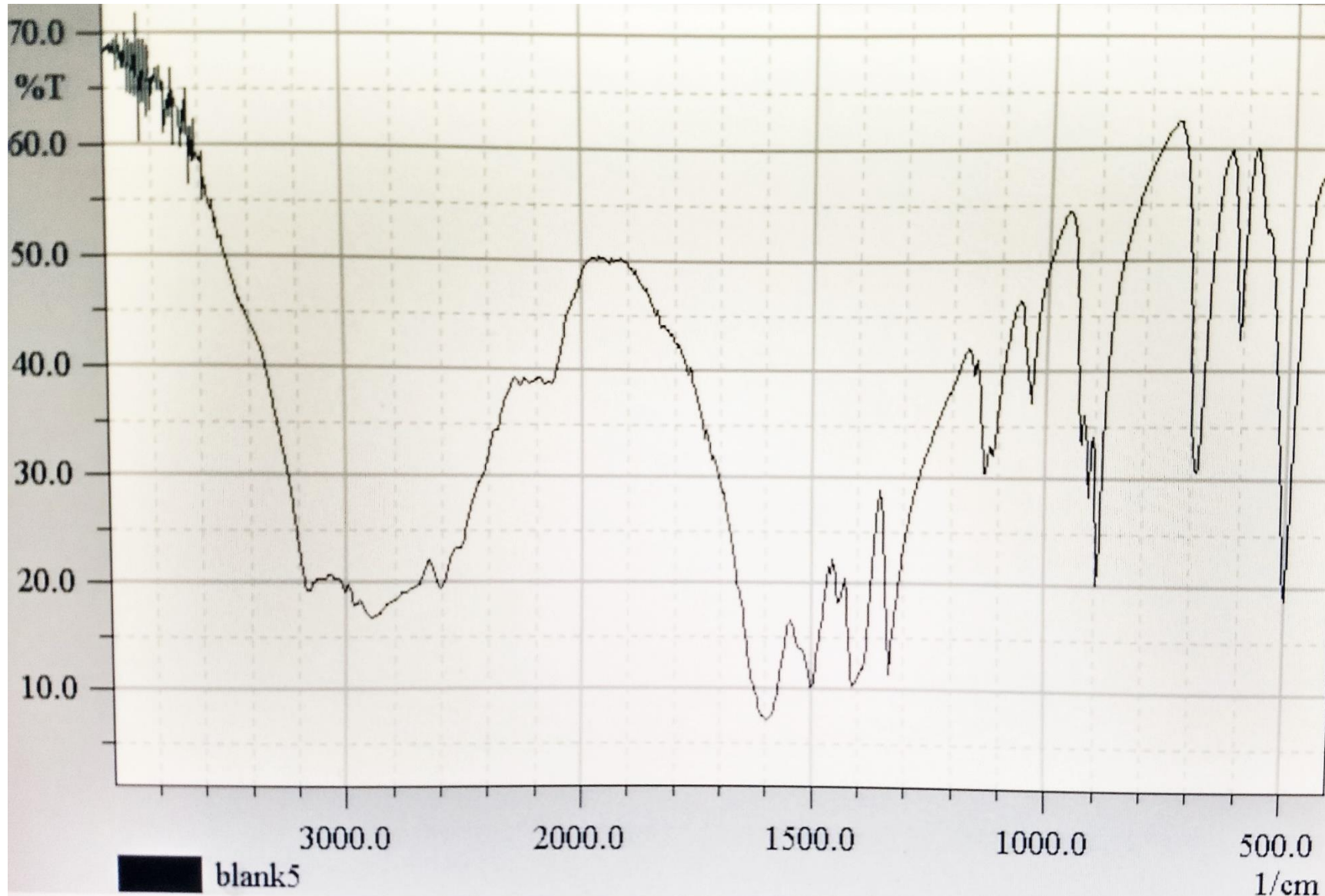
Πειραματική διαδικασία

- Το δείγμα (~1-2mg) κονιορτοποιείται μαζί με ξηρό KBr (~200mg) σε κατάλληλο ιγδίο.
- Το KBr έχει το πλεονέκτημα έναντι του NaCl να μην απορροφά καθόλου στο IR και ως εκ τούτου τα λαμβανόμενα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα. Εναλλακτικά γίνεται λήψη φάσματος σε nujol ή ATR.
- Ακολουθεί ανάμιξη και ομογενοποίηση των δύο υλικών.
- Το ομογενοποιημένο μίγμα τοποθετείται προσεκτικά σε ειδική θέση της συσκευής συμπίεσης.
- Η συσκευή συναρμολογείται και τοποθετείται σε υδραυλικό πιεστήριο.
- Στη βαλβίδα εξόδου της συσκευής συνδέεται αεραντλία, για μερικά λεπτά, ώστε να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος, στη συσκευή, αέρας.
- Με την αεραντλία να λειτουργεί συνεχώς, εφαρμόζεται πίεση ~ 5 tons για χρονικό διάστημα από 3 - 5 min.
- Με το τέλος του χρόνου συμπίεσης, διακόπτεται η λειτουργία της αντλίας, εκτονώνεται η πίεση και η συσκευή συμπίεσης απομακρύνεται από το πιεστήριο και αποσυναρμολογείται. Στον πυθμένα του εμβόλου συμπίεσης της συσκευής, έχει δημιουργηθεί ένα λεπτό, διαφανές δισκίο.
- Το δισκίο αφαιρείται, προσαρμόζεται σε ειδική υποδοχή και τοποθετείται στην πορεία της δέσμης στο φασματοφωτόμετρο υπερύθρου.

<https://www.youtube.com/watch?v=VuJl8foF8tk>

Εργασία

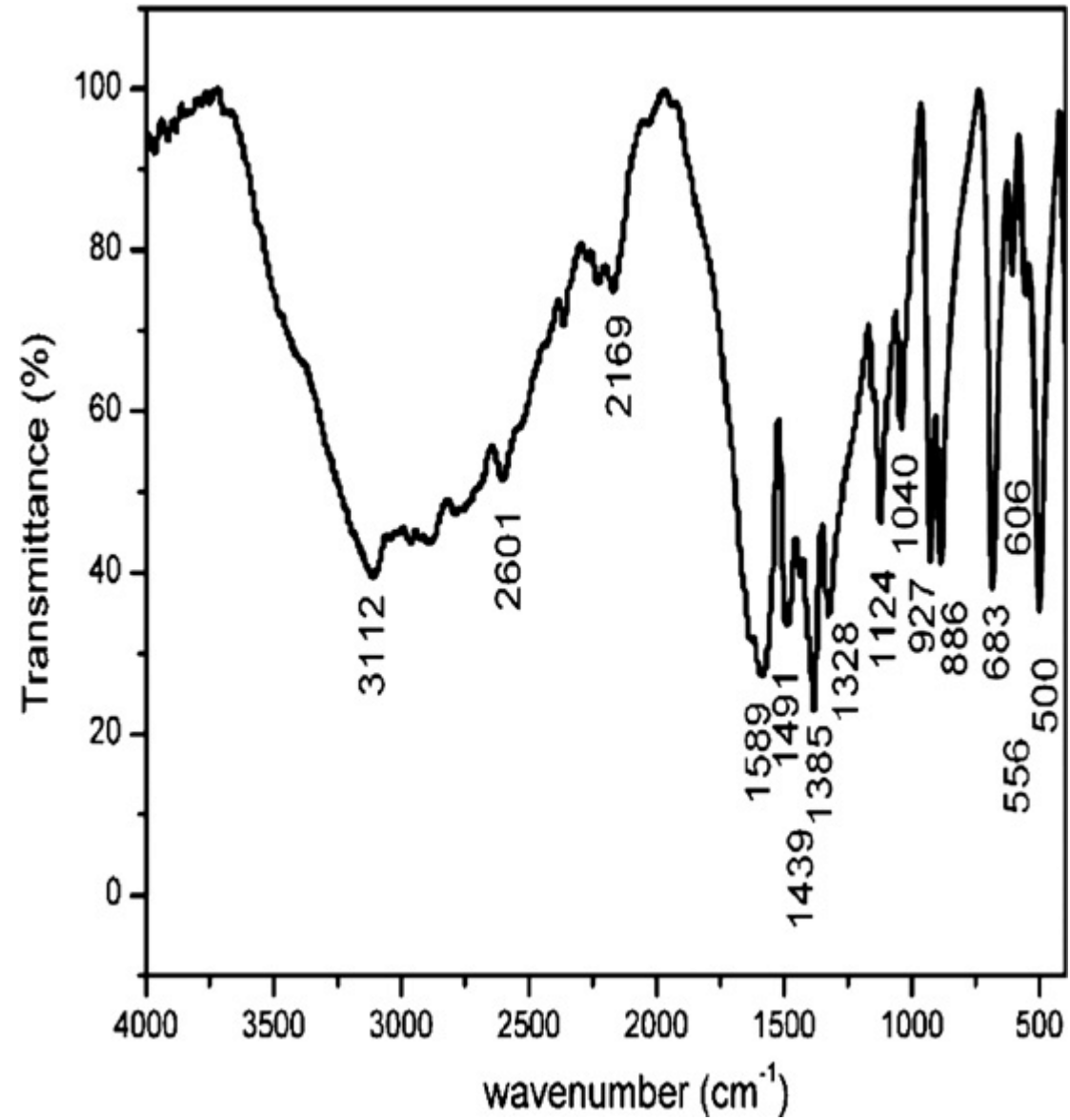
Παρακάτω έχουμε το φάσμα της γλυκίνης που λήφθηκε με το FT-IR του εργαστηρίου (Shimadzu 8300).



Συντακτικός τύπος
γλυκίνης

- Πειραματικό μέρος
- Σύγκριση με φάσμα γλυκίνης από βιβλιογραφία (επόμενη σελίδα)
- Αποτίμηση του φάσματος με βάση τις κορυφές και τον παραπάνω συντακτικό τύπο της γλυκίνης

Φάσμα γλυκίνης από βιβλιογραφία



Ερώτηση: Ποια από τις παρακάτω δομές αντιστοιχεί στο φάσμα της εικόνας;

