



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ**  
**ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

**ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ**  
**ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER**

Ομάδα Α10

Ημερομηνία διεξαγωγής: 22-10-2019

Ημερομηνία παράδοσης: 5-11-2019

Υπεύθυνος καθηγητής

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Σκοπός

Σκοπό της παρούσας εργαστηριακής άσκησης αποτελεί η λήψη φασμάτων διάφορων στερεών δειγμάτων, χρησιμοποιώντας υπέρυθρο φασματόμετρο με μετασχηματισμό Fourier, με στόχο τον ποιοτικό προσδιορισμό τους.

### Εισαγωγή

Ο όρος φασματομετρία αναφέρεται στη μέτρηση και στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Η υπέρυθρη ακτινοβολία χαρακτηρίζεται ως χαμηλής ενέργειας αφού είναι ικανή να προκαλέσει κινήσεις στα μόρια, χωρίς όμως να μπορεί να επιφέρει μεγάλες αλλαγές (όπως το σπάσιμο δεσμών).<sup>[1]</sup>

### Υπέρυθρο φάσμα <sup>[1]</sup>

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα ( $12.500\text{ cm}^{-1}$  έως  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Υποδιαιρείται στις περιοχές:

1. Εγγύς Υπέρυθρο (Near IR) ( $12.500$  έως  $4.000\text{ cm}^{-1}$ )
2. Μέσο Υπέρυθρο (Mid-IR) ( $4.000$  έως  $400\text{ cm}^{-1}$ )
3. Άπω Υπέρυθρο (Far IR) ( $400$  έως  $10\text{ cm}^{-1}$ )

### Υπέρυθρο και διπολική ροπή <sup>[1]</sup>

Η υπέρυθρη ακτινοβολία και η ύλη αλληλεπιδρούν μόνο όταν η διπολική ροπή του μορίου υποστεί μεταβολή κατά τη διάρκεια περιστροφής ή δόνησής του.

Κατά τη δόνηση ή περιστροφή ομοπυρηνικών διατομικών μορίων, όπως τα  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , ή  $\text{Cl}_2$ , δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή. Τα μόρια αυτά δεν απορροφούν στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα γιατί έτσι ο ατμοσφαιρικός αέρας -που περιέχει  $\text{O}_2$  και  $\text{N}_2$ - δεν επηρεάζει τις μετρήσεις.



Εικόνα 1. Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός μορίου λόγω περιστροφής (αριστερά) και δόνησης (δεξιά) <sup>[2]</sup>

## Φασματόμετρο FT- IR

Η υπέρυθρη φασματομετρία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την απόκτηση ενός υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης ή εκπομπής ενός στερεού, υγρού ή αερίου. <sup>[3]</sup> Τα φασματόμετρα FTIR μπορούν να σαρώσουν μια μεγάλη περιοχή ( $1000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ) ενώ η σάρωση πραγματοποιείται σε σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 1 δευτερόλεπτο).



Εικόνα 2. FTIR φασματόμετρο <sup>[4]</sup>

## Οργανολογία <sup>[6]</sup>

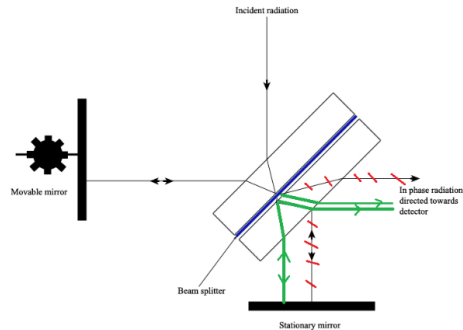
Ένα κοινό φασματόμετρο FTIR περιλαμβάνει: πηγή, κυψελίδα δείγματος, συμβολόμετρο, ανιχνευτή, ενισχυτή, μονοχρωμάτορα και καταγραφικό (υπολογιστή).

Ως **πηγή** χρησιμοποιείται λυχνία πυρακτώσεως <sup>[5]</sup> (εκπέμπει ορατό και υπέρυθρο). Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία διαπερνάει το δείγμα μέσω του συμβολόμετρου και φτάνει στον ανιχνευτή.

Ο **μονοχρωμάτορας** είναι μια συσκευή που χρησιμοποιείται για να διαχωρίζει ένα ευρύ φάσμα IR ακτινοβολίας σε μεμονωμένες στενές IR συχνότητες.

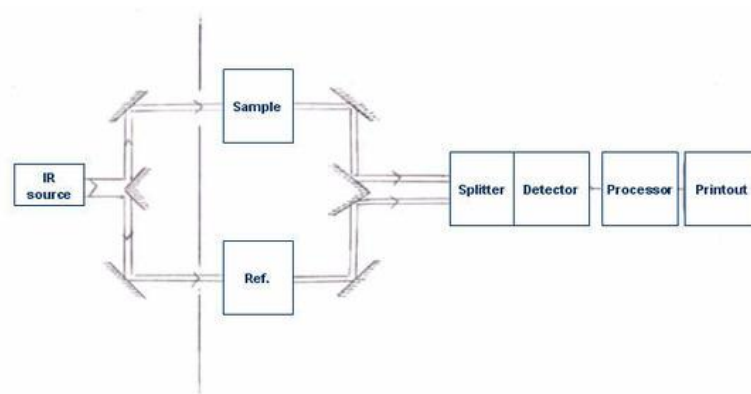
**Δείγματα:** μπορούν να είναι στερεά, υπό μορφή παστίλιας (σκόνη εγκλωβισμένη σε διαφανές KBr), ή φιλμ.

**Συμβολόμετρο Michelson:** Το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο είναι ο πυρήνας των φασματογράφων FTIR, χρησιμοποιείται για να χωρίσει μία δέσμη φωτός σε δύο έτσι ώστε οι διαδρομές των δύο δοκών να είναι διαφορετικές. Στη συνέχεια, το συμβολόμετρο Michelson ανασυνδυάζει τις δύο δέσμες και τους οδηγεί στον ανιχνευτή, όπου η διαφορά της έντασης αυτών των δύο δοκών μετριέται ως συνάρτηση της διαφοράς των διαδρομών.



Εικόνα 3. Σχηματική απεικόνιση του συμβολόμετρου Michelson <sup>[6]</sup>

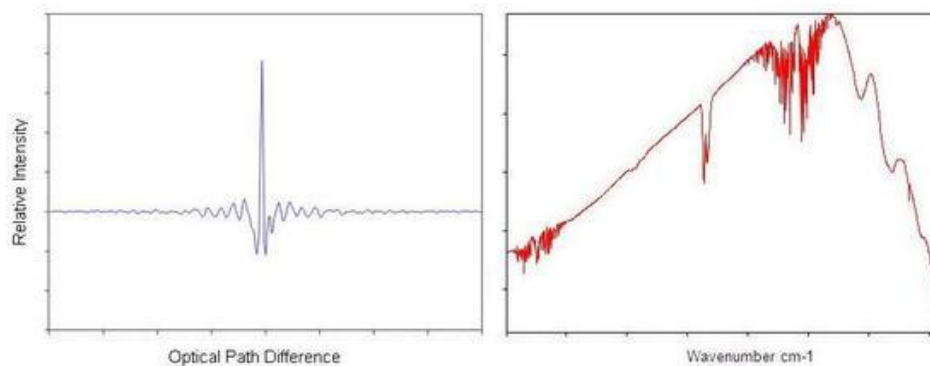
Στη συνέχεια το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα από τον ενισχυτή και τον μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό, αντίστοιχα. Τελικά, το σήμα μεταφέρεται σε έναν υπολογιστή στον οποίο διεξάγεται μετασχηματισμός Fourier.



Εικόνα 4. Απλοποιημένη αναπαράσταση ενός φασματομέτρου IR <sup>[6]</sup>

## **Μετασχηματισμός Fourier του Interferogram σε Spectrum (φάσμα) <sup>[6]</sup>**

Το ιντερφερόγραμμα είναι συνάρτηση του χρόνου και οι τιμές που εξάγονται από αυτή τη συνάρτηση του χρόνου συνθέτουν το πεδίο χρόνου. Το πεδίο χρόνου μετασχηματίζεται στο Fourier για να αποκτήσει ένα πεδίο συχνοτήτων, το οποίο αποσυνδέεται ώστε να παραγάγει ένα φάσμα.



Εικόνα 5. Interferogram ενός μονοχρωματικού φωτός (αριστερά) και το φάσμα του (δεξιά) <sup>[6]</sup>

## **Αποτίμηση φασμάτων IR <sup>[1]</sup>**

Για την ερμηνεία των φασμάτων IR ισχύουν τα εξής:

Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων εμφανίζονται στην περιοχή  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των  $1500\text{ cm}^{-1}$  (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων)

## **Εφαρμογές <sup>[6]</sup>**

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική σύνθεση, την επιστήμη πολυμερών, την πετροχημική μηχανική, τη φαρμακευτική βιομηχανία και την ανάλυση τροφίμων. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα φασματοφωτόμετρα FTIR μπορούν να συσχετιστούν με τη χρωματογραφία, ο μηχανισμός των χημικών αντιδράσεων και η ανίχνευση ασταθών ουσιών μπορούν να διερευνηθούν χρησιμοποιώντας τα.

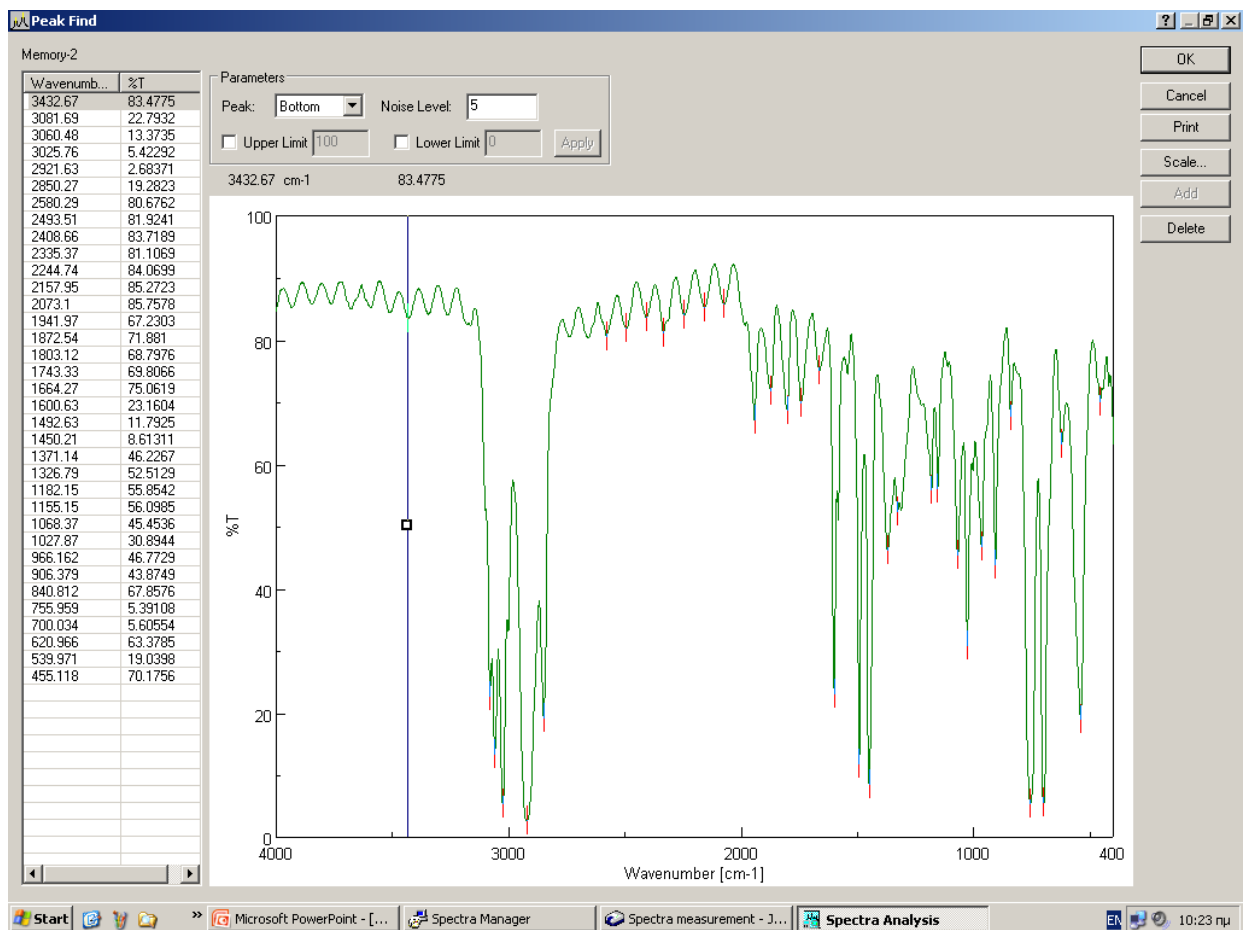
## Πειραματικό μέρος

### Πειραματική διαδικασία

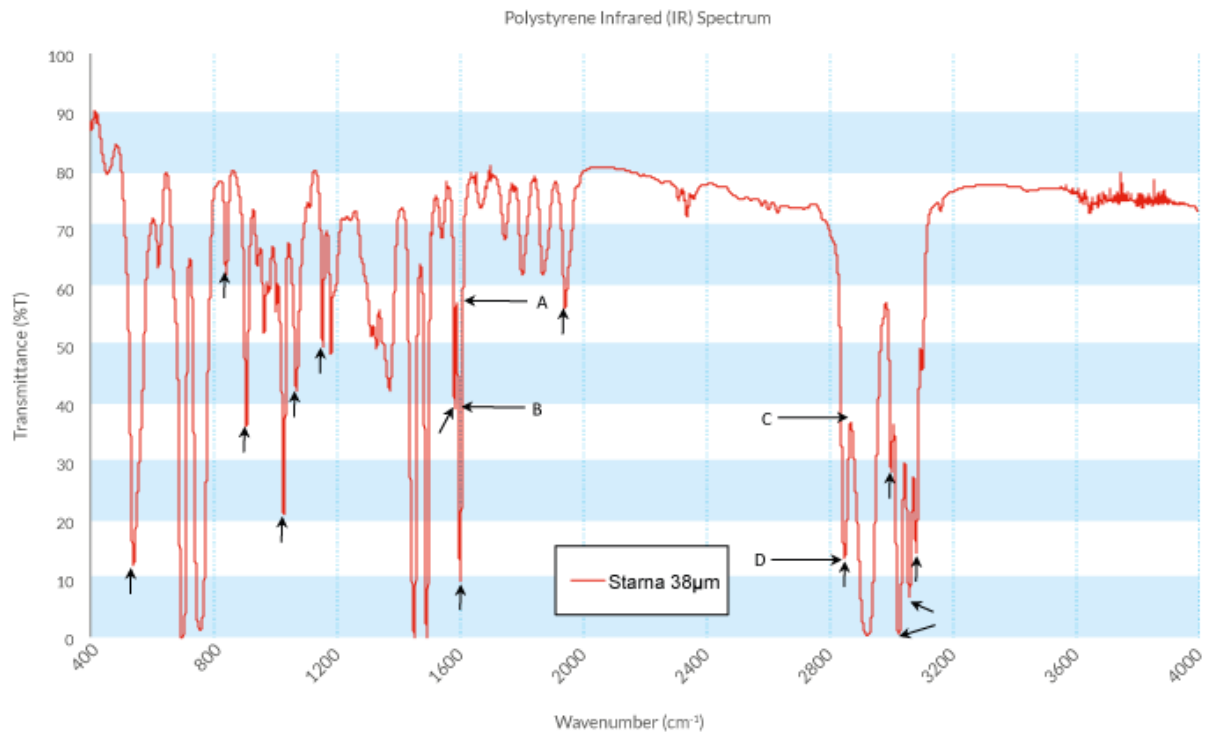
Αρχικά, για τη σωστή λειτουργία του οργάνου είναι απαραίτητη η βαθμονόμησή του. Για το λόγο αυτό, γίνεται μέτρηση χωρίς την τοποθέτηση δείγματος (background measurement), με σκοπό να υπολογιστούν, και στη συνέχεια να αφαιρεθούν, εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις, όπως οι ρύποι, η υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια, στη θέση του δείγματος τοποθετείται ένα δείγμα πολυστυρενίου, του οποίου το φάσμα είναι γνωστό, ώστε να διαπιστωθεί η ορθή λειτουργία του οργάνου. Επόμενο δείγμα αποτελεί μια μικρή ποσότητα ανόργανης ένωσης σε στερεά μορφή, η οποία έχει αναμειχθεί με αρκετή ποσότητα KBr. Το KBr επιλέγεται διότι αποτελεί διαφανές υλικό στο IR. Σημειώνεται ότι το δείγμα προηγουμένως είχε πρεσαριστεί, αποκτώντας έτσι μορφή παστίλλας. Τοποθετείται στη θέση του δείγματος και λαμβάνεται το ανάλογο φάσμα. Χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα και φιλμ πολυμερούς και πλαστικής σακούλας.

### Αποτελέσματα - Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### Πολυστυρένιο

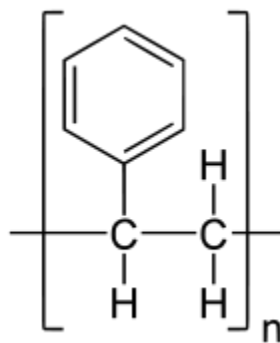


Εικόνα 6. Φάσμα πολυστυρενίου



Εικόνα 7. Πρότυπο φάσμα πολυστυρενίου <sup>[7]</sup>

Το πολυστυρένιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, που παράγεται από το μονομερές στυρένιο. Η δομή του είναι η εξής:



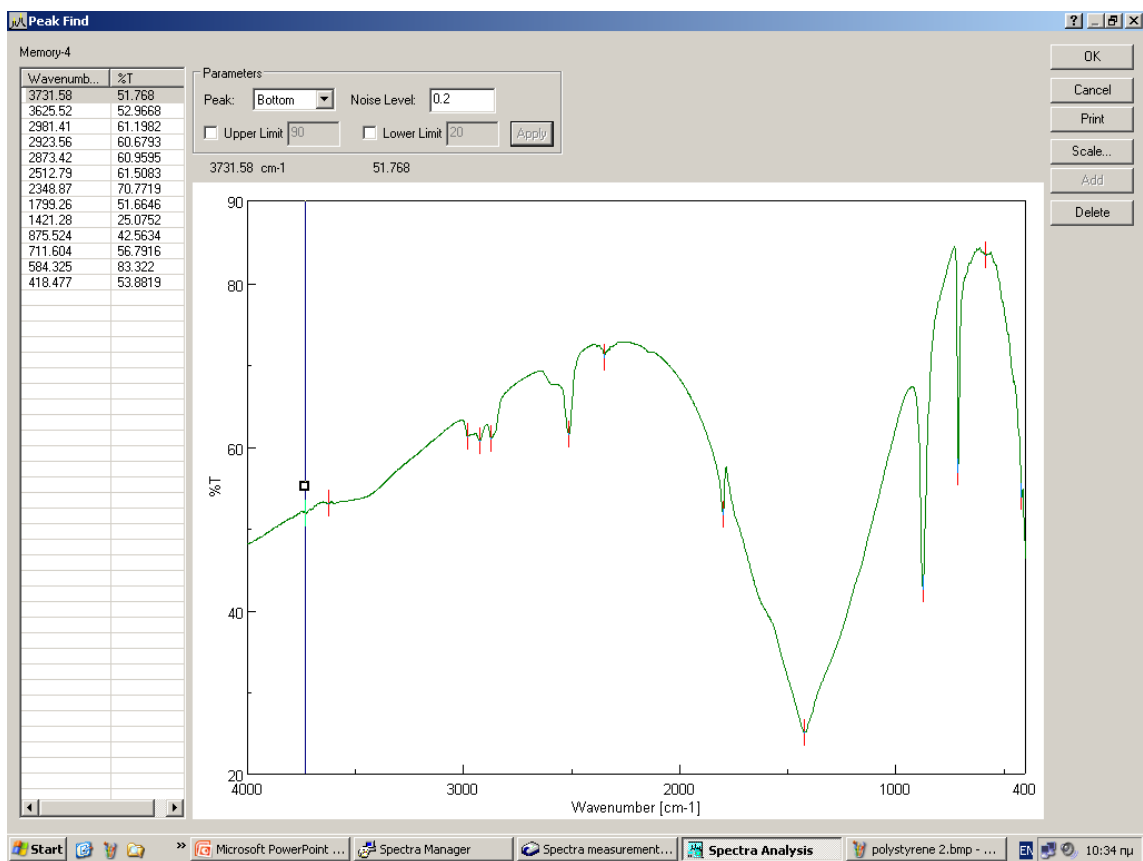
Εικόνα 8. Δομή πολυστυρενίου <sup>[8]</sup>

Παρατηρούνται οι ακόλουθες απορροφήσεις:

Πίνακας 1. Πειραματικοί κυματαριθμοί και θεωρητικά εύρη κυματαριθμών απορρόφησης του πολυστυρενίου.

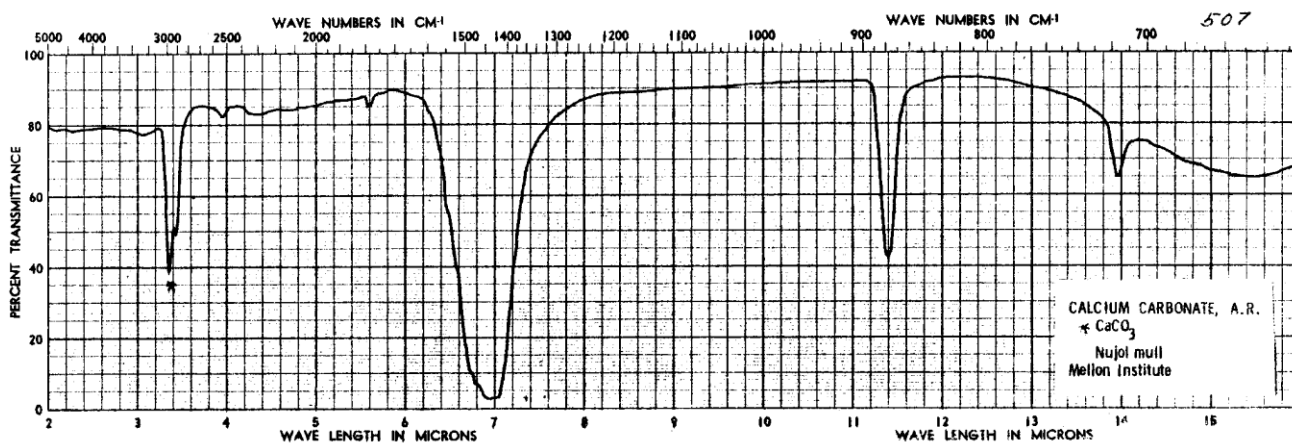
Πειραματικές τιμές (όλα τα μεγέθη σε $\text{cm}^{-1}$ )	Βιβλιογραφικές τιμές (όλα τα μεγέθη σε $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[9][10][11]</sup>
3060,48 3025,76	3000-3150 Οφείλονται σε δονήσεις τάσης του $\text{sp}^2$ δεσμού C-H στον αρωματικό δακτύλιο
2921,65	2850-3000 Οφείλεται σε δονήσεις τάσης του $\text{sp}^3$ δεσμού C-H
1600,63 1492,63	1500-1600 Οφείλονται σε κινήσεις του δεσμού C=C του αρωματικού δακτυλίου
1450,21	1350-1480 Οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού $-\text{CH}_2-$
755,959 700,034	690-900 Οφείλονται σε δονήσεις του αρωματικού δακτυλίου

### Ανόργανη ένωση



Εικόνα 9. Φάσμα ανόργανης ένωσης

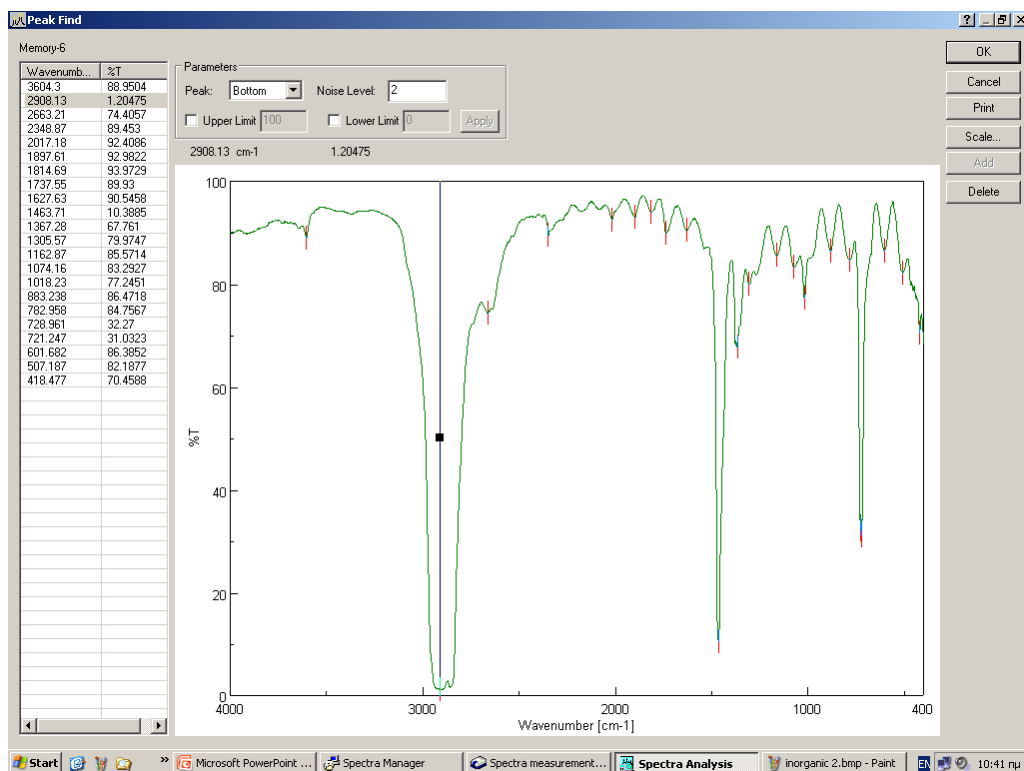




Εικόνα 10. Πρότυπο φάσμα ανθρακικού ασβεστίου [12]

Συγκρίνεται το φάσμα απορρόφησης της άγνωστης ανόργανης ένωσης με αυτό του ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ). Είναι φανερό ότι τα διαγράμματα παρουσιάζουν απορροφήσεις στα ίδια μήκη κύματος, με την κυριότερη να βρίσκεται στα  $1421,28 \text{ cm}^{-1}$  για την πειραματική μέτρηση και περίπου στα  $1500 \text{ cm}^{-1}$  για το πρότυπο φάσμα. Στο φάσμα της παστίλιας, οι καμπύλες είναι πιο πεπλατυσμένες, κάτι που δείχνει ότι έχει μεγάλη συγκέντρωση σε ανθρακικό ασβέστιο.

### Πολυαιθυλένιο (δείγμα πολυμερούς)



Εικόνα 11. Φάσμα πολυμερούς

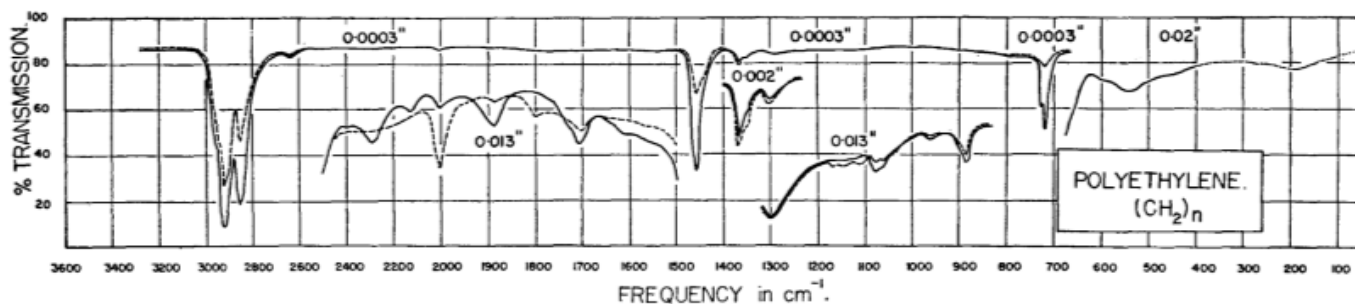
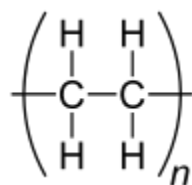


Fig. 1. Infrared spectrum of oriented polyethylene. —: radiation with electric vector polarized perpendicular to stretching direction. ---: radiation with electric vector polarized parallel to stretching direction.

Εικόνα 12. Πρότυπο φάσμα πολυαιθυλενίου <sup>[13]</sup>

Συγκρίνονται τα παραπάνω φάσματα και συμπεραίνεται ότι το εξεταζόμενο πολυμερές είναι πολυαιθυλένιο, καθώς παρουσιάζουν απορροφήσεις στα ίδια μήκη κύματος, με τη σημαντικότερη να βρίσκεται στα  $2908,13 \text{ cm}^{-1}$  για την πειραματική μέτρηση και περίπου στα  $2950 \text{ cm}^{-1}$  για το πρότυπο φάσμα. Στο φάσμα της πειραματικής μέτρησης, οι απορροφήσεις είναι πολύ βαθιές (δηλαδή οι καμπύλες έχουν «κατέβει» πιο κάτω). Σημειώνεται ότι ο υπολογιστής μετράει την κορυφή στα  $2908,13 \text{ cm}^{-1}$  ως ενιαία, ενώ στην πραγματικότητα πρόκειται για δύο επιμέρους κορυφές.

Το πολυαιθυλένιο δημιουργείται από τον πολυμερισμό του αιθυλενίου και έχει την ακόλουθη δομή:



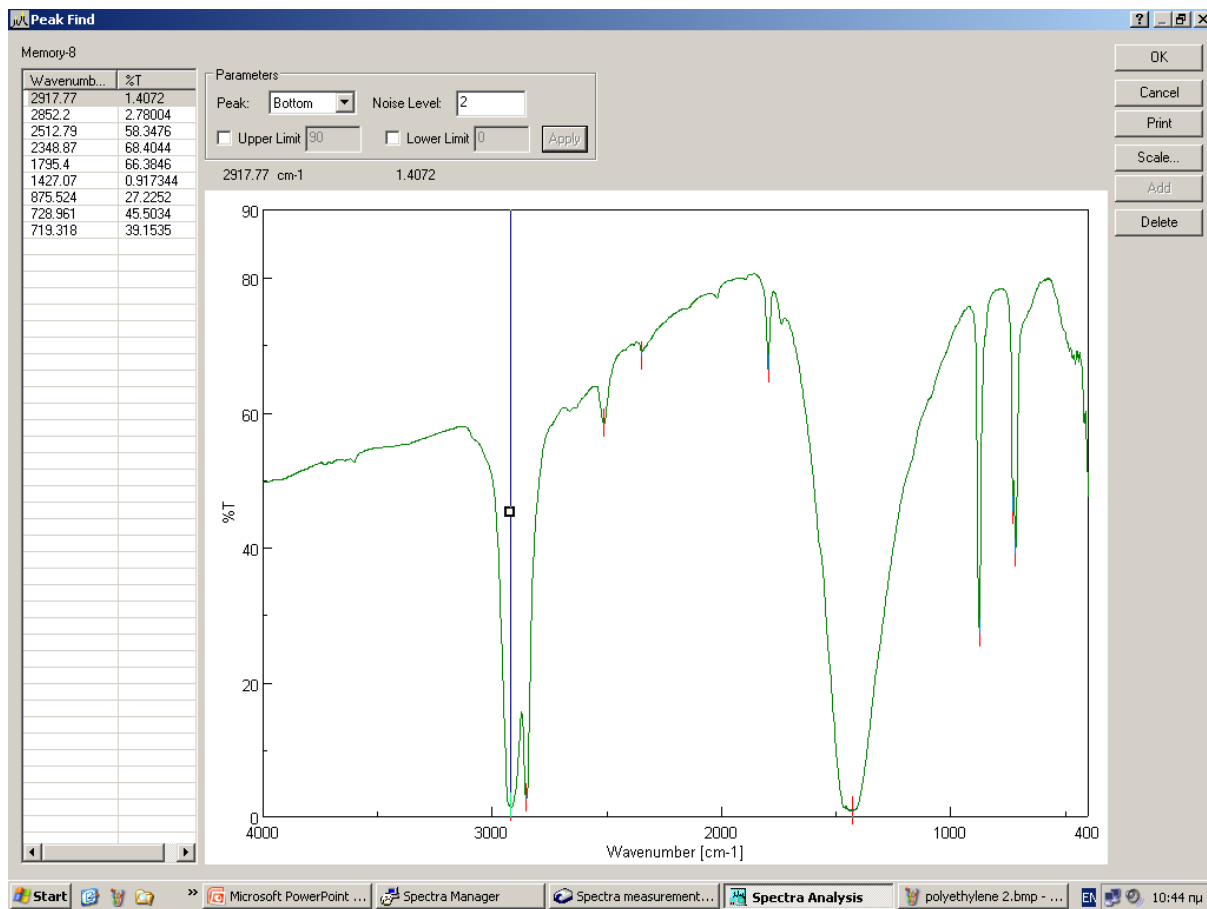
Εικόνα 13. Δομή πολυαιθυλενίου <sup>[14]</sup>

Παρατηρούνται οι κάτωθι απορροφήσεις:

Πίνακας 2. Πειραματικοί κυματαριθμοί και θεωρητικά εύρη κυματαριθμών απορρόφησης του πολυαιθυλενίου.

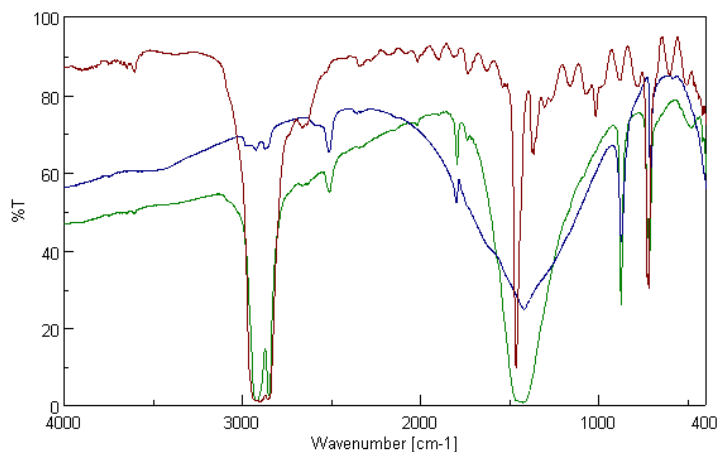
Πειραματικές τιμές (όλα τα μεγέθη σε $\text{cm}^{-1}$ )	Βιβλιογραφικές τιμές (όλα τα μεγέθη σε $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[9][10][11]</sup>
2908,13	2850-3000 Οφείλεται σε δονήσεις τάσης του $\text{sp}^3$ δεσμού C-H
1463,71	1350-1480 Οφείλονται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H
728,961	750-1100 Οφείλονται σε δονήσεις αιώρησης του $-\text{CH}_2-$

## Πλαστική σακούλα



Εικόνα 14. Φάσμα πλαστικής σακούλας

Παρατηρείται ότι κάποιες κορυφές του παραπάνω φάσματος βρίσκονται σε παρόμοια θέση με αυτές του φάσματος του πολυαιθυλενίου και κάποιες άλλες με αυτές του φάσματος του ανθρακικού ασβεστίου. Στην παρακάτω εικόνα εμφανίζονται και τα τρία φάσματα μαζί, ώστε να γίνει η αλληλοσυσχέτισή τους:



Εικόνα 15. Φάσμα πολυαιθυλενίου (κόκκινο), ανθρακικού ασβεστίου (μπλε) και πλαστικής σακούλας (πράσινο).

Είναι φανερό ότι οι κορυφές του φάσματος απορρόφησης της πλαστικής σακούλας συμπίπτουν και με αυτές του πολυαιθυλενίου και με αυτές του ανθρακικού ασβεστίου.

Πιο αναλυτικά:

Πίνακας 3. Πειραματικοί κυματαριθμοί απορρόφησης της πλαστικής σακούλας και τα αντίστοιχα θεωρητικά εύρη κυματαριθμών απορρόφησης του πολυαιθυλενίου.

Πειραματικές τιμές (όλα τα μεγέθη σε $\text{cm}^{-1}$ )	Βιβλιογραφικές τιμές (όλα τα μεγέθη σε $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[9][10][11]</sup>
Καμία δόνηση πάνω από 3000	Δεν περιέχονται αρωματικοί δακτύλιοι
2917,77	2850-3000
2852,2	Οφείλονται σε δονήσεις τάσης του $\text{sp}^3$ δεσμού C-H
728,961	750-1100
	Οφείλονται σε δονήσεις αιώρησης του $-\text{CH}_2-$

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, οι τιμές των κορυφών αυτών περιέχονται στα αντίστοιχα διαστήματα δονήσεων των δεσμών που συνιστούν το πολυαιθυλένιο. Έπεται ότι το πολυαιθυλένιο αποτελεί συστατικό της πλαστικής σακούλας.

Εκτός αυτού, διακρίνονται κορυφές (στα  $1427,07\text{cm}^{-1}$ ,  $875,524\text{cm}^{-1}$  &  $719,318\text{cm}^{-1}$ ) που αντιστοιχούν σε κάποια άλλη ένωση. Συγκρίνοντάς τις με εκείνες του φάσματος του ανθρακικού ασβεστίου, γίνεται αντιληπτή η σύμπτωσή τους (το φάσμα απορρόφησης του ανθρακικού ασβεστίου εμφανίζει κορυφές στα  $1421,28\text{ cm}^{-1}$ ,  $875,524\text{ cm}^{-1}$  &  $711,604\text{ cm}^{-1}$ ). Συμπεραίνεται ότι στη σακούλα περιέχεται και ανθρακικό ασβέστιο.