

Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych

1. Podstawy teoretyczne analizy FTIR

Spektroskopia jest nauką zajmującą się oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materią. Oddziaływania te są przyczyną zmiany energii wewnętrznej zgodnie z zasadą zachowania energii wyrażoną wzorem (1). Na energię wewnętrzną składa się energia translacyjna związana z ruchami postępowymi cząsteczek, energia rotacyjna związana z ruchami obrotowymi, energia oscylacji atomów wokół położenia równowagowym, energia elektronów znajdujących się na orbitalach atomowych i cząsteczkowych, energia jądrowa związana z ruchem nukleonów (protonów i neutronów) w jądrze atomowym.

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

ΔE -zmiana energii

h - stała Plancka ($6.62607015 \times 10^{-34}$ J/Hz)

c - prędkość światła (w próżni wynosi $3,108$ m/s)

λ -długość fali promieniowania

Widmo w podczerwieni jest metodą identyfikacji struktury molekularnej materiału na podstawie drgań i rotacji budujących go atomów. Atomy cząsteczek organicznych, które tworzą wiązania chemiczne i grupy funkcyjne, znajdują się w ciągłym stanie wibracji. Gdy wiązka promieniowania podczerwonego (IR) o ciągłej długości fali przechodzi przez próbkę, światło o określonej liczbie falowej jest absorbowane, co powoduje powstanie widma absorpcji. Następnie uzyskane widmo jest przekształcane za pomocą transformaty Fouriera w celu ułatwienia jego analizy.

Zakres podczerwieni w widmie promieniowania elektromagnetycznego znajduje się pomiędzy promieniowaniem widzialnym a mikrofalowym i dzielony jest na trzy podzakresy:

1. Bliska podczerwień (NIR- near infrared) o liczbie falowej $12800-4000$ (cm^{-1})
2. Środkowa podczerwień (MIR- mid infrared) o liczbie falowej $4000-400$ (cm^{-1})
3. Daleka podczerwień (FIR- far infrared) o liczbie falowej $400-10$ (cm^{-1}).

2. Drgania normalne

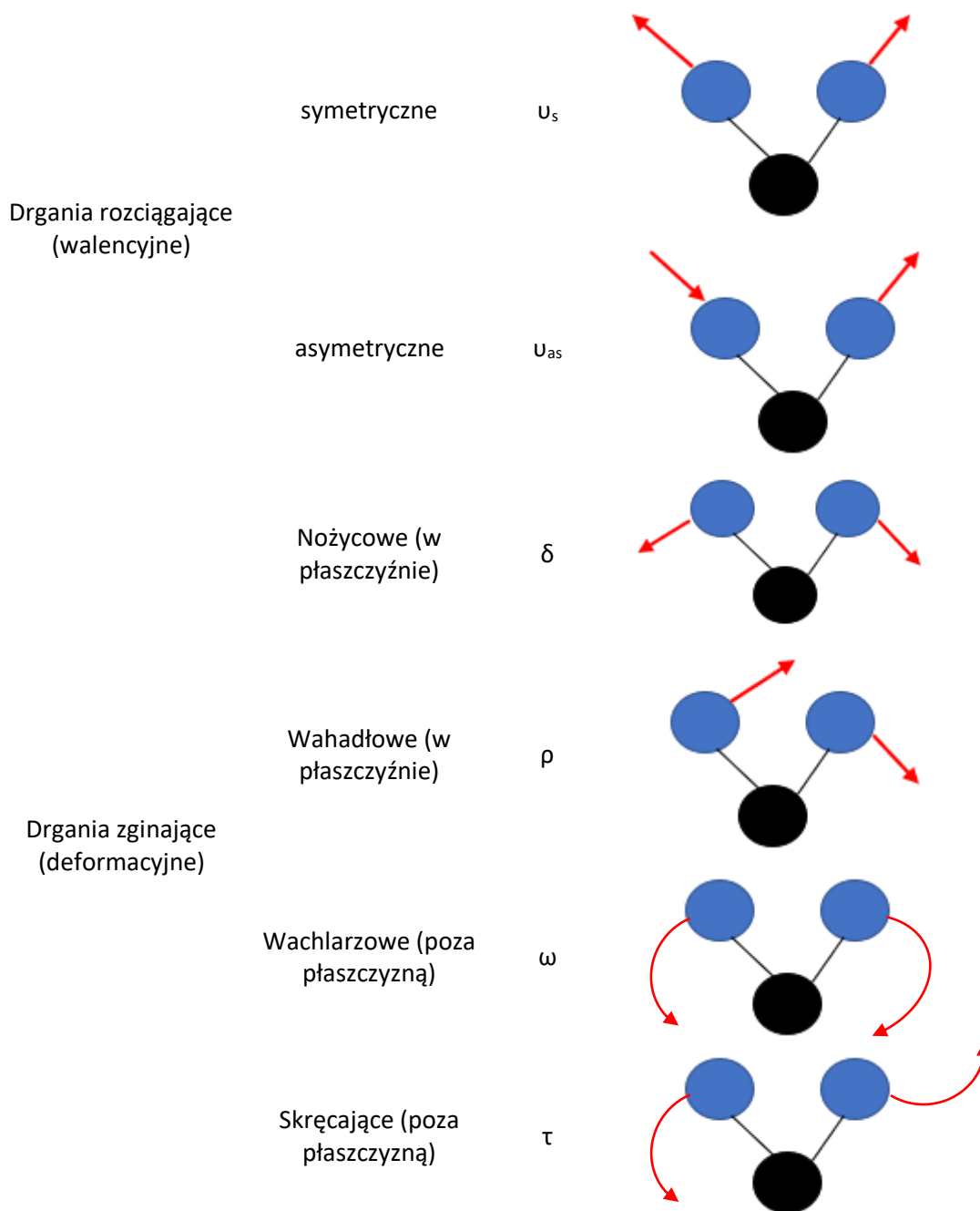
Drganie normalne to:

- niezależny, zsynchronizowany ruch atomów lub grup atomów, którego wzbudzenie nie prowadzi do wzbudzenia któregośkolwiek z pozostałych drgań normalnych.
- jednoczesny ruch wszystkich zębów atomowych molekuly odbywający się z jednakową częstością i zgodnie w fazie

Rodzaje drgań normalnych (Rys. 1)

- drgania rozciągające związane ze zmianą długości wiązań
- drgania deformacyjne związane ze zmianą kątów płaskich pomiędzy wiązaniami podczas ruchu w płaszczyźnie i poza płaszczyznę.

Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych



Rys. 1. Rodzaje drgań normalnych

Liczba drgań

Liczba drgań normalnych cząsteczki wieloatomowej jest równa liczbie swobody tej cząsteczki. Natomiast, liczba swobody cząsteczki wieloatomowej jest równa sumie stopni swobody tworzących ją atomów. Każdy atom ma trzy stopnie swobody ruchu odpowiadające współrzędnym kartezjańskim (x , y , z). Zatem, każda cząsteczka posiadająca N atomów ma $3N$ stopni swobody. Cząsteczki nieliniowe posiadają 3 stopnie swobody dotyczące translacji oraz 3 stopnie swobody dotyczące ruchu obrotowego, dlatego liczba ruchów oscylacyjnych (czyli liczba drgań normalnych) wynosi $3N-6$. Natomiast, cząsteczki liniowe posiadają 3 stopnie swobody dotyczące translacji oraz 2 stopnie swobody dotyczące ruchu obrotowego, dlatego liczba ruchów oscylacyjnych (czyli liczba drgań normalnych) wynosi $3N-5$.

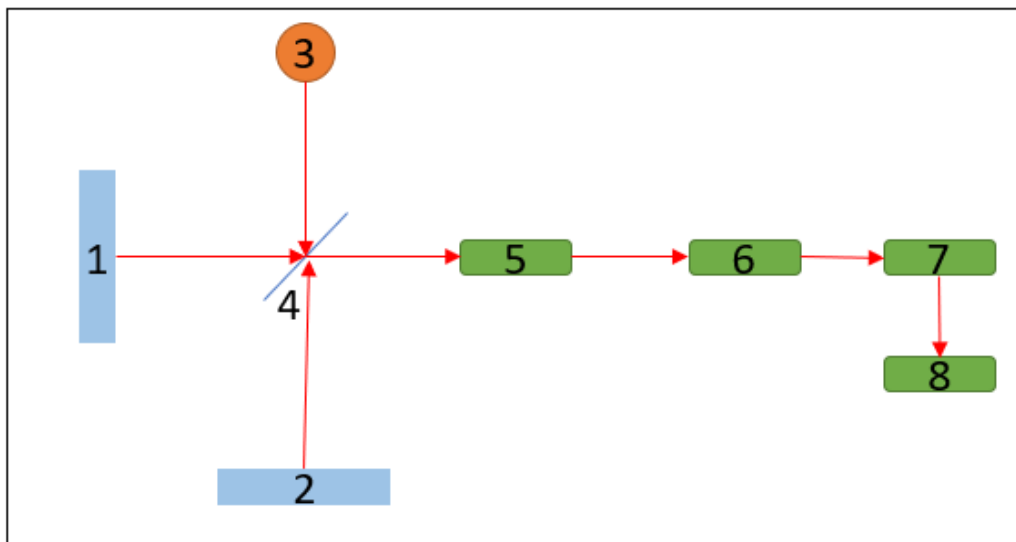
Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych

3. Aparatura pomiarowa

Współcześnie wykorzystywane spektrometry (Rys. 2) zamiast widm rejestrują tzw. interferogramy. Promieniowanie podczerwone rozdzielane jest na dwie wiązki. Jedna z nich przebywa drogę o stałej długości, natomiast druga generowana jest przez interferometr z ruchomym zwierciadłem poruszającym się ze stałą prędkością. Zmieniająca się różnica długości dróg obu wiązek powoduje wzajemne interferencje i w wyniku tego powstaje interferogram. Zastosowanie transformacji Fouriera pozwala na przekształcenie takiego interferogramu w widmo, co znacznie skróciło czas analizy oraz polepszyło czułość i rozdzielczość stosowanych przyrządów. Widmo FTIR (Rys. 3) jest zatem zależnością transmitancji (T) lub absorpcji od częstości, czyli intensywności wiązki po przejściu przez próbkę od energii promieniowania. Transmitancja i Absorbancja są ze sobą powiązane następującymi zależnościami:

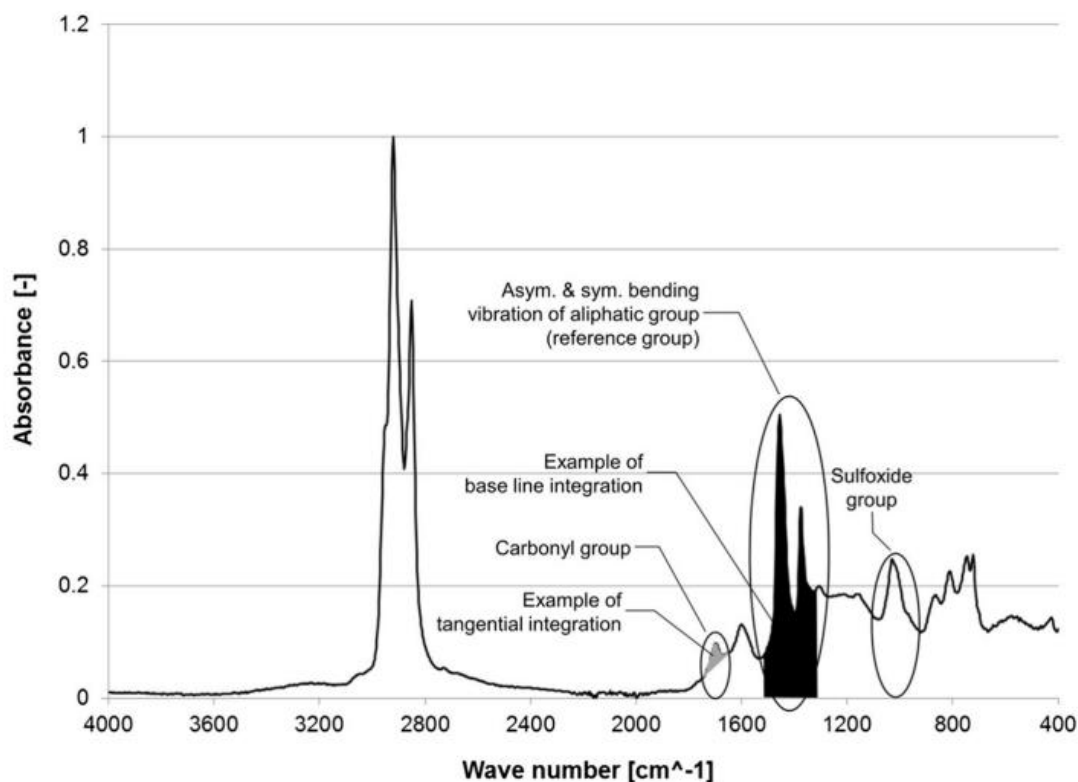
$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$$



Rys. 2. Schemat spektrometru podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) (1-zwierciadło ruchome, 2-zwierciadło stałe, 3-źródło promieniowania, 4-dzielnik wiązki, 5-próbka, 6-detektor, 7-przetwornik, 8-komputer)

Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych



Rys. 3. Typowe widmo FTIR lepiszczy asfaltowych

Typowe drgania obserwowane na widmie FTIR asfaltu zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Typowe drgania obserwowane na widmie FTIR asfaltu

Pozycja piksu [cm ⁻¹]	Grupa funkcyjna	Szczegóły
727	-CH ₂	Wahadłowe
910 990	-CH=CH ₂	Wachlarzowe
1000-1300	C-O	Rozciągające, grupa estrowa
1031	S=O	Rozciągające
1210-1320	C-O	Rozciągające, grupa karboksylowa
1375	CH ₃	Łańcuch alifatyczny
1458	CH ₃ i CH ₂	Łańcuch alifatyczny
1550-1640	N-H	Wiązanie amidowe, zginające
1580 1600	C=C	Drgania sprzężonych łańcuchów benzenowych
1620-1680	C=C	Rozciągające
1640-1690	C=O	Wiązanie amidowe, rozciągające
1675	C=O	Ketony nienasycone, rozciągające
1700-1725	C=O	Kwasy karboksylowe, drganie rozciągające
1715	C=O	Nasycone ketony, rozciągające
1720-1740	C=O	Aldehydy, rozciągające
1735-1750	C=O	Estry, rozciągające
1740-1775 1800-1830	C=O	Bezwodniki, rozciągające

Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych

2500-3300	O-H	Kwasy karboksylowe, rozciągające
2820-2850	=C-H	Aldehydy, rozciągające
2720-2750		
2850	C-H	Łańcuch alifatyczny- grupy CH ₂ , rozciągające symetryczne
2870	C-H	Łańcuch alifatyczny- grupy CH ₃ , rozciągające symetryczne
2923	C-H	Łańcuch alifatyczny- grupy CH ₂ i CH ₃ , rozciągające asymetryczne
2955	C-H	Łańcuch alifatyczny- grupy CH ₃ , rozciągające asymetryczne
3100-3500	N-H	Wiązanie amidowe, rozciągające
3400	N-H	Aminy I-rzędowe, asymetryczne rozciągające
3500	N-H	Aminy I-rzędowe, symetryczne rozciągające

4. Metodyka przeprowadzania badań za pomocą FTIR

Istnieją dwie główne metody badawcze stosowane w pomiarach techniką FTIR, w których czy wiązka promieniowania podczerwonego (IR) przechodzi przez próbkę (metoda transmisyjna) lub nie (metoda odbiciowa).

Metoda transmisyjna:

Najwcześniej wykorzystywaną metodą pomiarową w analizie lepiszczy asfaltowych techniką FTIR była metoda transmisyjna. Polega ona na przygotowaniu próbki asfaltu w postaci folii o bardzo małej grubości lub roztworu przez rozpuszczenie w odpowiednim rozpuszczalniku i przepuszczeniu promieniowania podczerwonego. Aby umożliwić przenikanie wiązki promieniowania podczerwonego przez cienką warstwę asfaltu i jednocześnie uzyskać wystarczającej intensywności absorpcji można rozprościć gorącą kroplę asfaltu na przezroczystej płycie IR lub nanieść roztwór asfaltu na przezroczystą płytkę i pozostawić do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Do przygotowania płytek wykorzystuje się KBr lub NaCl całkowicie transparentne dla promieniowania podczerwonego o długości fali od 4000-400 cm⁻¹, natomiast do przygotowania roztworu można wykorzystać dichlorometan, dwusiarczek węgla, toluen lub tetrahydrofuran (THF). W analizie asfaltu za pomocą FTIR typowo przygotowuje się roztwory o stężeniu od 5 do 10 g/L.

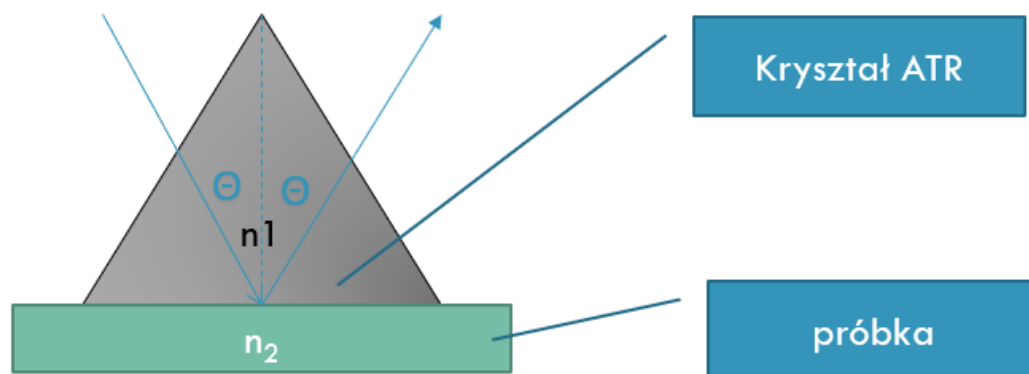
W metodzie transmisyjnej może być również wykorzystany roztwór asfaltu, który dozowany jest bezpośrednio do odpowiedniej przystawki zbudowanej z górnego i dolnego okienka oraz przestrzeni wewnątrz ograniczonej uszczelką. Stężenie przygotowanego roztworu asfaltu nie jest wymagane i może ono wynosić od 5 do 50 g/L. W zależności od grubości zastosowanej uszczelki badana jest różna objętość asfaltu, dlatego w analizie ilościowej konieczne jest stosowanie uszczelki o tej samej grubości. Okienka takiej przystawki mogą być wykonane z użyciem KBr, NaCl lub ZnSe.

Metoda odbiciowa:

W metodach odbiciowych wyróżnia się: metodę osłabionego całkowitego odbicia (attenuated total reflection – ATR) oraz metodę wielokrotnego wewnętrznego odbicia (multiple internal reflection – MIR).

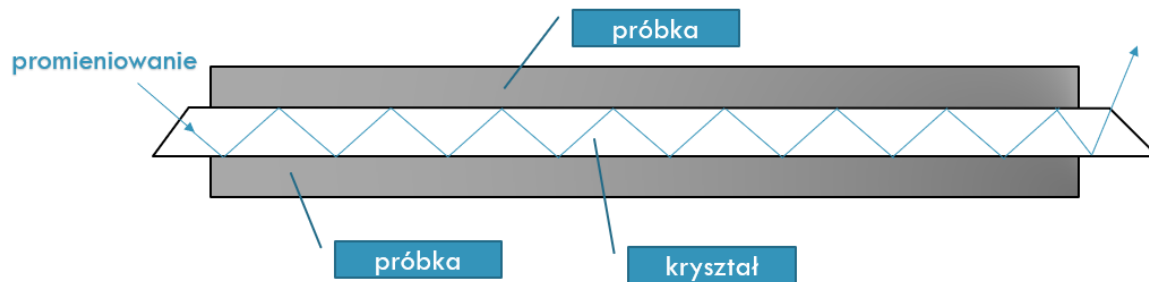
Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych

ATR wykorzystuje właściwość całkowitego wewnętrznego odbicia, czego efektem jest fala ewanescencyjna. Wiązka światła podczerwonego jest przepuszczana przez kryształ ATR w taki sposób, że odbija się co najmniej raz od wewnętrznej powierzchni stykającej się z próbką. To odbicie tworzy falę efanescencyjną, która rozchodzi się w głąb próbki. Głębokość wnikania w próbkę wynosi zwykle od 0,5 do 2 mikrometrów, przy czym dokładna wartość zależy od długości fali świetlnej, kąta padania oraz współczynników załamania kryształu ATR i badanego ośrodka. Liczba odbić może być zmieniana poprzez zmianę kąta padania. Wiązka jest następnie zbierana przez detektor po wyjściu z kryształu. Większość nowoczesnych spektrometrów podczerwieni można przystosować do charakteryzowania próbek za pomocą ATR, montując akcesorium ATR w komorze próbki spektrometru. Dostępność, szybki zwrot próbki i łatwość wykonania ATR-FTIR doprowadziły do znacznego wykorzystania tej metody przez środowisko naukowe. Ten efekt efanescencji działa tylko wtedy, gdy kryształ jest wykonany z materiału optycznego o wyższym współczynniku załamania niż badana próbka. W przeciwnym razie światło jest tracone na rzecz próbki. Typowe materiały, z których wykonuje się kryształy ATR, to german, KRS-5 i selenek cynku, natomiast krzem jest idealny do zastosowań w zakresie dalekiej podczerwieni widma elektromagnetycznego. Doskonale właściwości mechaniczne diamentu czynią go idealnym materiałem do ATR, szczególnie w przypadku badania bardzo twardych ciał stałych, chociaż szerokie pasmo fononów diamentu pomiędzy 2600 a 1900 cm^{-1} znacznie obniża stosunek sygnału do szumu w tym obszarze. Kształt kryształu zależy od typu spektrometru i rodzaju próbki. W spektrometrach dyspersyjnych kryształ jest prostokątną płytą o szfowanych krawędziach, widoczną w przekroju na ilustracjach. W innych geometriach stosuje się pryzmaty, półkule lub cienkie arkusze.



Ponieważ za pomocą techniki ATR uzyskuje się dość słabe pasmo absorpcyjne, rozszerzono tą technikę wprowadzając metodę wielokrotnego wewnętrznego odbicia – MIR. W ten sposób można otrzymać widma o intensywności porównywalnej z widmami transmisyjnymi. W technice tej wykorzystuje się kryształy w kształcie płytki płasko-równoległej o przekroju trapezowym, a analizowaną próbkę umieszcza się po obu stronach kryształu.

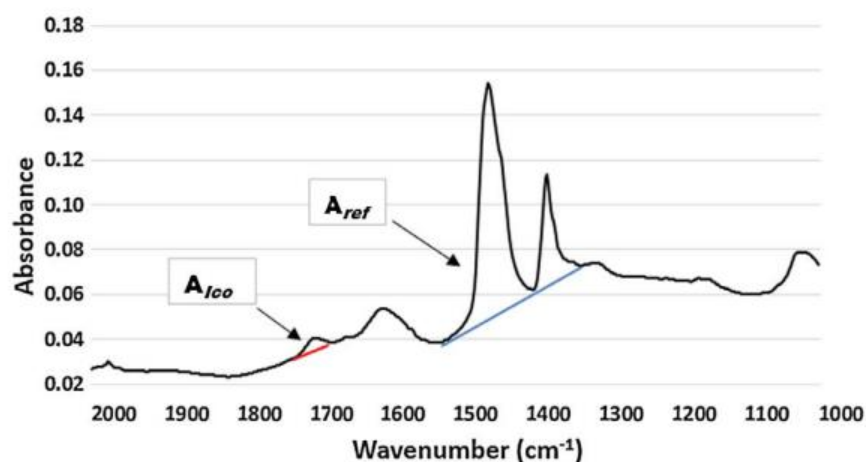
Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych



Spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT) stosowana jest do badania próbek w postaci proszków lub próbek o matowych powierzchniach. W odbiciu rozproszonym obserwowany kąt odbicia jest różny od kąta padania. Dzieje się tak, gdy nierówności na powierzchni są duże w porównaniu do długości fali. Promieniowanie padające na próbkę może przenikać w głąb próbki, gdzie ulega wielokrotnemu odbiciu od kolejnych warstw atomów i częściowemu osłabieniu, a następnie opuszcza próbkę pod kątem innym niż kąt padania. Intensywność

5. Metody wyznaczania ilościowych indeksów za pomocą FTIR

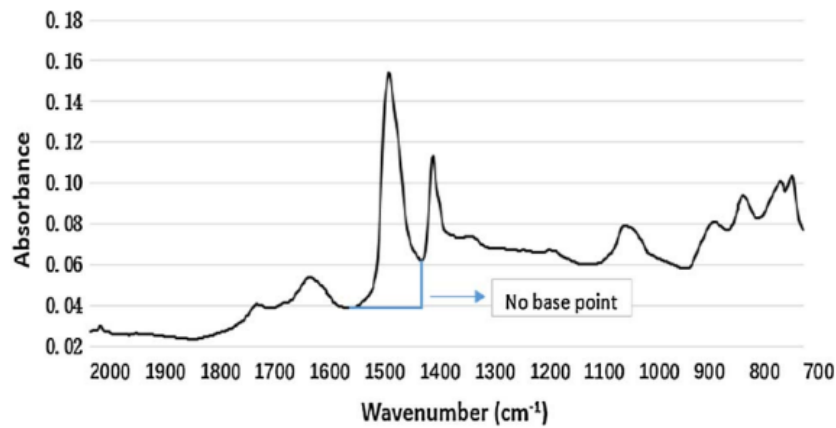
Przeprowadzenie analizy ilościowej za pomocą FTIR wymaga wyznaczenia pól powierzchni odpowiednich pików oraz pików referencyjnych, których obszar powinien być stały. W tym celu może być wykorzystana metoda dwupunktowa dwupunktowa, która jest rodzajem metody obszarowej. Po raz pierwszy metodę dwupunktową zastosowano do analizy pasma karbonylowego powstającego podczas starzenia lepiszczy asfaltowych. Procedura wyznaczenia pola powierzchni pików za pomocą metody dwupunktowej polega na znalezieniu granic obszaru i narysowaniu linii podstawowej w tych granicach. Obszar powyżej linii bazowej jest obliczany jako obszar stały. Jak jest przedstawione na Rys. 4, stały obszar karbonylowy znajduje się pomiędzy 1660 cm^{-1} a 1753 cm^{-1} . Ulega on znacznym zmianom podczas procesu starzenia, a także modyfikacji asfaltu polimerami. Stały obszar odniesienia znajduje się w zakresie od 1350 cm^{-1} do 1525 cm^{-1} który pozostaje względnie stabilny podczas procesu starzenia. Zatem indeks wyznaczony na podstawie tych dwóch obszarów może stać się wskaźnikiem ilościowej oceny zmian grup funkcyjnych, a tym samym scharakteryzować stopień zmiany materiału.



Rys. 4. Wyznaczanie pola powierzchni pików metodą dwupunktową

Analiza Spektroskopowa (FTIR) Spoiw Budowlanych

Metoda bez punktu bazowego jest podobna do metody dwupunktowej. Różnica między tymi dwiema metodami polega na tym, że metoda bez punktu bazowego pozwala uniknąć zjawiska nakładania się i przesuwania szczytów pasm absorpcyjnych. Jak pokazano na Rys. 5, procedura analizy polega na wyznaczeniu poziomej linii od dolnej granicy absorpcji pasma, która przecina pionową linię z wyższej granicy absorpcji. Obszar otoczony tymi dwiema liniami oraz widmo absorpcji są wprowadzane w celu scharakteryzowania intensywności absorpcji próbki. Skomplikowane struktury chemiczne składników asfaltu powodują złożoność ich widm absorpcyjnych. Dlatego, w analizie asfaltu techniką FTIR, występuje wiele nakładających się na siebie i przesuniętych pasm absorpcyjnych. Metoda dwupunktowa powoduje, że linia bazowa przecina obszar piku, co wpływa na dokładność obliczeń jego pola powierzchni. Jednak metoda bez punktu bazowego nie jest w stanie tego uniknąć, ponieważ poziomą linię zaznacza się od dolnej granicy pasma absorpcyjnego.



Rys. 5. Wyznaczanie pola powierzchni piku metodą bez punktu bazowego