

Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR)

Iveta Michalčáková

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

ABSTRAKT

IČ spektroskopie a UV/VIS patří mezi nejvýznamnější metody k identifikaci a charakterizaci materiálů. Obsahem bakalářské práce bude možné využití těchto technik v materiálovém inženýrství a měření některých vybraných látek těmito metodami.

Klíčová slova:

IČ a UV/VIS spektroskopie, materiálové inženýrství

ABSTRACT

IR spektroskopie a UV/VIS is the most important method for identification and characterization of materials. The aim of this work will be using these spectroscopy methods in material engineering and measurements of some chosen substances by these techniques.

Keywords:

IR and UV/VIS spectroscopy, material engineering

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce doc. Mgr. Barboře Lapčíkové, Ph.D. za cennou pomoc a rady při jejím vypracování. Dále ji děkuji za odborné vedení, cenné rady, pomoc při práci v laboratořích, připomínky a péči, kterou věnovala přípravě a realizaci mé bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

.....

Podpis bakaláře

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 SPEKTRÁLNÍ A OPTICKÉ METODY	10
1.1 VLASTNOSTI ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ	10
1.2 PŮVOD SPEKTER A JEJICH ROZDĚLENÍ.....	11
1.3 VELIČINY UŽÍVANÉ VE SPEKTROSKOPII	11
<i>Transmittance</i>	11
<i>Absorbance</i>	12
1.3.1 Lambert-Beerův zákon	12
2 SPEKTRÁLNÍ METODY	14
2.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	14
<i>Přístrojové vybavení pro měření FTIR</i>	17
2.1.1 Využití infračervené spektroskopie.....	18
2.2 UV/VIS SPEKTROSKOPIE.....	20
<i>Metody pro měření UV/VIS spektroskopie:</i>	20
2.2.1 Elektronová absorpční spektra	21
2.2.2 Typy elektronových přechodů.....	22
<i>Intramolekulové přechody</i>	22
<i>Charge-transfer přechody „CT“</i>	24
2.2.3 Využití UV/VIS spektroskopie	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
3 MĚŘENÍ IČ A UV/VIS SPEKTROSKOPIE	27
3.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	27
<i>IČ spektrometr</i>	27
<i>UV/VIS spektrometr</i>	28
3.2 MĚŘENÉ LÁTKY A PODMÍNKY	28
<i>HDPE</i>	28
<i>CuSO₄ · 5H₂O</i>	29
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	30
4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	30
4.2 UV/VIS SPEKTROSKOPIE.....	30

ZÁVĚR	33
<i>Využití IČ a UV/VIS v oboru materiálového inženýrství</i>	<i>33</i>
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	34
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	36
SEZNAM OBRÁZKŮ	37
SEZNAM TABULEK.....	38
SEZNAM PŘÍLOH.....	39
III PŘÍLOHY	40

ÚVOD

Rozvoj základního a aplikovaného výzkumu v chemii je úzce spjatý se zkoumáním vztahů mezi strukturou a fyzikálněchemickými vlastnostmi látek. Molekulová spektroskopie představuje v současné době soubor metod, které se využívají především na identifikaci struktury a kvantitativní analýzu látek. Tyto metody se intenzivně uplatňují nejen ve výzkumu, ale i při kontrole technických procesů v moderní průmyslové praxi, např. ve zdravotnictví, při ochraně životního prostředí.

Spektrální metody patří k moderním metodám určení struktury neznámých sloučenin nebo potvrzení jejich navrhované struktury. Důvodem jejich širokého použití je poměrně velká rychlost stanovení, ale i malé nároky na množství vzorku. V druhé polovině minulého století nastal bouřlivý rozvoj spektrálních metod, který byl umožněn rozvojem zodpovídajících teoretických věd a aplikace jejich výsledků v oblasti laserových technologií na excitaci molekul, ale i následné zpracování výsledků experimentů s využitím výpočetní techniky. Velkým pokrokem v oblasti spektrálních metod bylo zavedení přístrojů s Fourierovou transformací [4].

Chemické analýzy jsou nejen základním zdrojem poznání v chemii, ale mají nezastupitelnou úlohu v různých oblastech praktické činnosti materiálového inženýrství, např. při kontrole a řízení technologických procesů, v zemědělství a potravinářství, v lékařské diagnostice a farmacii, v geologickém průzkumu, ve vědeckovýzkumné činnosti v různých oborech atd.

Spektrální metody jako UV/VIS a FTIR studují interakce mezi vzorkem a zkoumanou látkou s cílem využít takto získaný signál na určení kvalitativního a kvantitativního složení látek, jejich strukturu a homogenitu, na určení a vysvětlení průběhu a mechanismu chemických reakcí [8].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SPEKTRÁLNÍ A OPTICKÉ METODY

Pod tímto názvem je zahrnuta řada analyticky významných technik, u nichž se informace o vzorku získávají měřením intenzit a vlnových délek (energií) záření, které sledované částice hmoty (atomy, molekuly, ionty) vysílají nebo které je různými interakcemi s těmito částicemi pozměněno (absorbováno atd.). Měřené záření se liší energií i povahou částic, které paprsek vytvářejí. Jde o elektromagnetické záření, kde nosičem energie jsou fotony.

Optické metody – využívají záření elektromagnetického, přístroje se konstruují z optických prvků (hranolů, mřížek, čoček). Kromě elektromagnetického záření se využívá i záření tvořené uspořádaným pohybem, tj. proudem hmotných částic – elektronů a iontů o různé kinetické energii. Nejvíce informací dávají metody spektrální, u nichž sledované signály záření vznikají interakcí mezi částicí vzorku a zářením při zcela určitých a pro částici charakteristických hodnotách frekvencí, resp. energií. Jako spektrum se označuje naměřená závislost intenzity sledované veličiny na vlnové délce, vlnočtu či energii. Patří sem spektra rentgenová, ultrafialová, viditelná, infračervená, mikrovlnná a radiofrekvenční [1].

1.1 Vlastnosti elektromagnetického záření

Rychlost, jakou fotony přenášejí energii homogenním prostředím je ve vakuu $c = 2,99793 \cdot 10^8$ m/s. Kvantum energie přenášené jedním fotonem je úměrné frekvenci ν [$s^{-1} = 1$ Hz]

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta [$6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s]. Energie fotonu nebo energie elektronu, popř. iontu se ve spektroskopii často vyjadřuje v elektronvoltech [eV]. Mezi joulem a elektronvoltem platí: $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ J. U metod optické a rentgenové spektroskopie se zářivá energie charakterizuje vlnovou délkou λ [m] nebo vlnočtem

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \text{ [m]}. \quad (2)$$

Doporučovanými jednotkami vlnové délky jsou nanometr [$1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m] a mikrometr [$1 \mu\text{m} = 10^{-6}$ m]. Vlnočtet se vyjadřuje obvykle v [cm^{-1}].

Stálou a na prostředí, kterým světlo prochází, nezávislou veličinou je frekvence. V hmotném prostředí je rychlost světla vždy menší, než je rychlost světla ve vakuu.

Elektromagnetické záření se chová jako příčné vlnění. Má dvě periodicky proměnné silové složky – elektrickou E a magnetickou H . Jejich vektory jsou vždy navzájem kolmé $\vec{E} \perp \vec{H}$ a jsou kolmé i ke směru šíření paprsku. Záření bývá nepolarizované a vektory $\vec{E} \perp \vec{H}$ kmitají pravidelně ve všech rovinách kolmých k šíření paprsku. Optickým zařízením tzv. polarizátorem, lze z tohoto záření připravit lineárně polarizované světlo, kde vektory \vec{E} a \vec{H} kmitají pouze v jedné rovině [1].

1.2 Původ spekter a jejich rozdělení

Při vzájemném působení záření s částicemi hmoty dochází k vzájemnému předání energie. Částice může energii získávat nebo ztrácet jen po kvantech, jejichž velikost odpovídá rozdílu mezi jejími možnými energetickými stavy. Pro spektrální metody je typické, že signály jsou diskrétní povahy a frekvence pozorovaného záření splňuje podmínky kvantování hladin,

$$h \cdot \nu = E_j - E_i \quad (3)$$

kde E_j resp. E_i jsou energie částice na vyšší, resp. nižší hladině. Kvantování energetických hladin u atomů a molekul je podmíněno jejich výstavbou. Hodnoty energie pro přechody mezi dvěma různými stavy, a tedy i frekvence signálů pro jednotlivé prvky a molekuly jsou různé a charakteristické [1].

1.3 Veličiny užívané ve spektroskopii

Prochází-li tok rovnoběžných monochromatických paprsků o určité zářivé energii Φ_0 , homogenní vrstvou délky l , dochází k určité absorpci záření a z homogenní vrstvy vychází paprsek se sníženou zářivou energií Φ [2].

Transmittance

Transmittance (propustnost) „ T “ - udává poměr mezi zářivým tokem prošlého prostředím ku zářivému toku dopadajícímu na absorbující prostředí. Nabývá hodnot od 0 do 1 nebo v procentech 0% - 100% [2].

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

Absorbance

Absorbance „A“ (starším názvem extinkce) - záporný dekadický logaritmus transmitance:

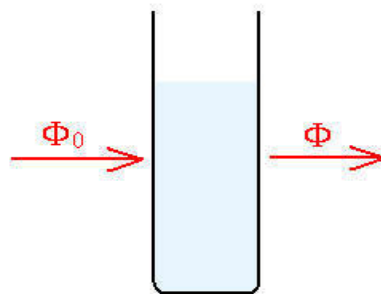
$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T \quad (5)$$

Je-li absorpce záření nulová, je nulová i absorbance. S rostoucí absorpcí záření roste absorbance. Blíží-li se transmitance nule, blíží se absorbance nekonečnu. Pro praktické měření zpravidla mívají význam hodnoty nepřekračující jednotku [6].

Absorbance je definována pro uvedené zářivé toky monochromatického záření a nabývá hodnot od 0 do ∞ [4].

1.3.1 Lambert-Beerův zákon

Lambert-Beerův zákon je základem pro kvantitativní analýzu založenou na měření absorpce záření. Jeho platnost je omezena jen pro zředěné roztoky [4].



Obr. 1- Průchod záření kvyetou se vzorkem [2].

Beerův zákon říká, že absorpce je úměrná proporcionálnímu počtu absorbujících molekul. Lambertův zákon říká, že procento absorbovaného záření nezávisí na jeho intenzitě. Spojením vzniká Lambert-Beerův zákon:

$$\log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (6)$$

kde Φ_0 je intenzita dopadajícího záření, Φ je intenzita záření procházejícího, c je látková koncentrace vzorku [mol/dm^3], l je délka absorbujícího prostředí [cm] a ε je absorpční koeficient, který je charakteristický pro danou látku [3].

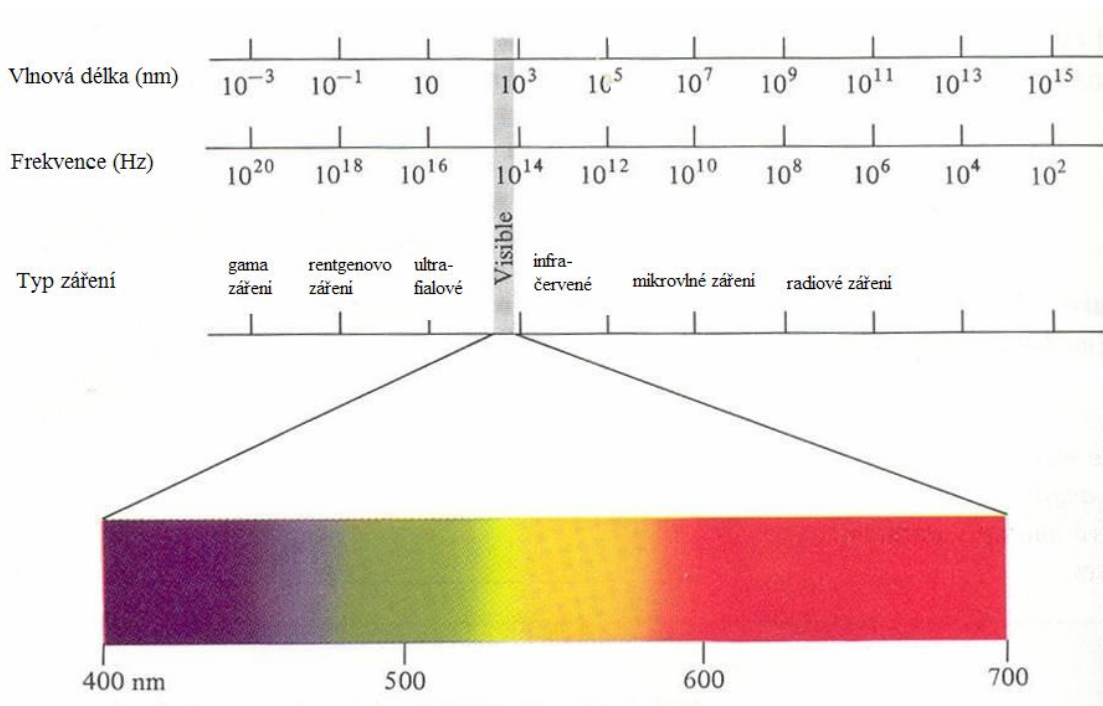
Někdy se ε také nazývá jako extinkční koeficient dané látky a je silně závislý na vlnové délce (absorbance roztoku o koncentraci 1 mol/l v kyvetě a tloušťce vrstvy 1 cm při dané vlnové délce). Hodnota absorpčního molárního koeficientu je charakteristická pro měřenou látku a odpovídající přechod [7].

Lambert - Beerův zákon platí pouze v omezeném rozsahu (je zákonem limitním). Platí pouze za následujících podmínek:

- záření musí být monochromatické,
- roztoky musejí být velmi zředěné ($c < 10^{-2}$ mol/l),
- absorbující prostředí nesmí podléhat žádným změnám během měření,
- v roztoku může být jen jedna absorbující složka, pokud je v roztoku přítomno více složek je absorbance sumou absorbancí jednotlivých složek (maximálně však tří) [2].

2 SPEKTRÁLNÍ METODY

Spektrometrie je obor, který se zabývá měřením a vyhodnocováním elektromagnetického záření emitovaného látkou nebo interagujícího s látkou. Spektroskopické metody využívají přechody mezi energetickými hladinami látky indukované elektromagnetickým zářením s různou vlnovou délkou λ . Způsob interakce a absorpce záření závisí od struktury látky [4].



Obr. 2 - Elektromagnetické záření – široká oblast vlnových délek [20].

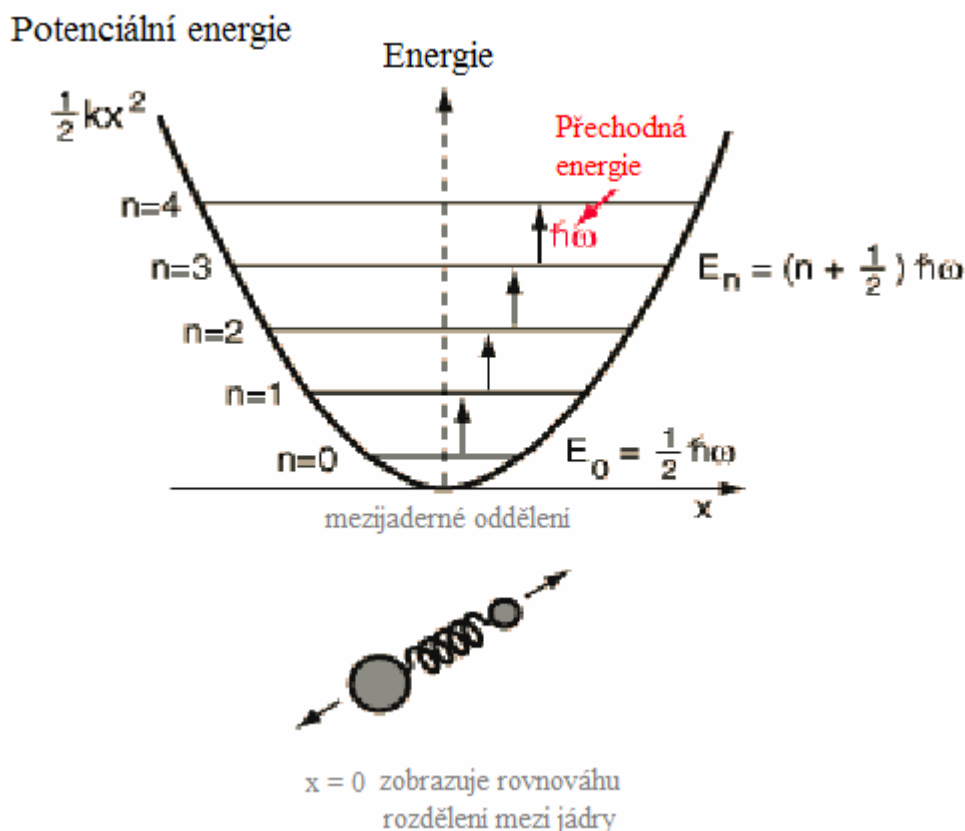
2.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená absorpční spektroskopie je založena na interakci elektromagnetického záření o vlnočtu v rozmezí 10 až $10\,000\text{ cm}^{-1}$ s měřeným vzorkem. Energie tohoto záření je dostatečující na to, aby molekuly při absorpci změny svůj rotační či vibrační stav (podle energie absorbovaného fotonu). Tato změna se může uskutečnit pouze přechodem mezi dvěma stavy charakterizovanými různými vibračními či rotačními čísly [1].

Za normálních podmínek se většina molekul nachází v základním vibračním stavu ($v = 0$) a nejčastější jsou proto přechody do vibračního stavu charakterizovaného kvantovým číslem $v = 1$, tzv. fundamentální přechody. Frekvence, která odpovídá tomuto přechodu, se nazývá frekvence fundamentální. Přechody z hodnot kvantového čísla 1 a větších spojené se změ-

nou vibračního stavu $\Delta v = 1$ označujeme jako horké přechody (počet molekul, které jsou ve stavu charakterizovaném kvantovým číslem $v = 1$ roste s teplotou. Přechod ze základního stavu ($v = 0$) do stavu $v = 2, 3, \dots$, tj. změny $\Delta v = 2, 3, \dots$, je charakterizován tzv. svrchní frekvencí a existence těchto přechodů je vlastně potvrzením skutečnosti, že model harmonického oscilátoru pro reálné molekuly není zcela vyhovující. Teorie je odvozena z kvantové mechaniky a z ní vyplývá, že při vibračních přechodech může dojít pouze ke změně kvantového čísla o jednotku, $\Delta v = \pm 1$. Pravděpodobnost přechodů odpovídajících svrchním frekvencím klesá se zvyšující se hodnotou Δv a ve spektru se projeví jako střední, eventuelně málo intenzivní pásy v porovnání s fundamentálními přechody. Současnou změnou dvou vibračních kvantových čísel u polyatomových molekul vzniká kombinační přechod [1].

$$E_v = h \cdot \nu \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$



Obr. 3 – Potenciální energie [15].

Základní podmínkou interakce infračerveného záření s molekulou je změna dipólového momentu během absorpce. Při vibraci dvouatomové molekuly se oba atomy periodicky

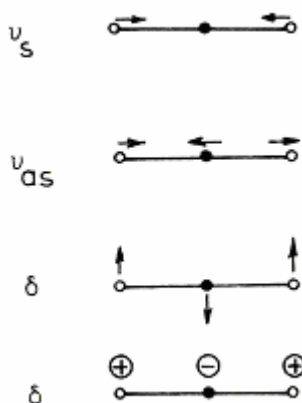
přibližují a vzdalují. Pokud molekula má nenulový dipólový moment, jako je tomu např. u molekuly chlorovodíku, dochází při tomto vibračním pohybu současně ke změně dipólového momentu a taková molekula bude absorbovat infračervené záření.

U homonukleárních molekul, které mají ve všech vibračních stavech nulový dipólový moment, k absorpci infračerveného záření nedochází. Důležité pro aktivitu vibrací je symetrie molekuly, kterou popisujeme operacemi symetrie, tj. takovými ději, které převedou molekulu do tvaru, který nelze od původního rozeznat. Molekuly mohou mít tyto prvky symetrie: rovinu symetrie, rotační osu symetrie, rotačně-reflexní osu symetrie a střed symetrie [1].

Rozlišujeme vibrace dvou základních typů:

- valenční (ν) - atomy spojené vazbou vibrují podél této vazby; při vibraci se mění vzdálenost jader, ale valenční úhly zůstávají zachovány,
- deformační (δ) - mění se valenční úhly; vzdálenosti jader jsou konstantní.

Při vibraci dochází ke změně dipólového momentu (je to součin velikosti náboje jednoho z pólů dipólu a vzdálenosti obou pólů) a vibrace jsou proto v infračerveném spektru aktivní. Při vibraci se vazba mezi atomy chová jako pružina, na které vázané atomy vibrují. Energie vibrací závisí na hmotnosti vázaných atomů a na pevnosti vazby [9].



Obr. 4 – Vibrace molekuly CO_2 [17].

Při rotaci molekula rotuje kolem svého těžiště. Energie rotace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na délce vazby [6].

Se změnou dipólového momentu během vibrace úzce souvisí intenzita absorpce záření. S nejmohutnějšími absorpcemi se setkáme u vibrační silně polárních skupin.

Absorbovat se může jen záření, jehož energie odpovídá příslušným vibračním a rotačním přechodům. Tyto jsou u různých skupin atomů různé. Proto z vlnočtu absorbovaného záření získáváme informace pro kvalitativní analýzu. Vlnočty souvisí s energií vztahem

$$\nu = \frac{\mathcal{E}}{h \cdot c} \quad (8)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu.

Porovnáváme-li polohu pásů valenčních a deformačních vibrační pro tutéž skupinu atomů, zjistíme, že vlnočty u valenčních vibrační jsou vyšší než u deformačních. Infračervené spektrum rozdělujeme na dvě oblasti:

Oblast skupinových vibrační (charakteristických vibrační) – absorpční pásy vibrační různých funkčních skupin nacházíme mezi vlnočty 4000 až 1500 cm^{-1} , proto tuto oblast využíváme pro identifikaci těchto skupin v molekule organické látky.

Oblast otisku prstů – pásy deformačních vibrační skupin nacházíme mezi vlnočty 1500 až 670 cm^{-1} , které jsou velmi silně ovlivněny okolními vazbami a celkovou strukturou molekuly. Protože jsou tyto vibrace určeny vibračním chováním celého skeletu molekuly, nenajdeme dvě látky, které by měly svá spektra v oblasti otisku prstů shodná. Počítačovým srovnáním spektra s elektronickou knihovnou spekter je možno identifikovat organickou látku (pokud je v knihovně spekter obsažena) [6].

Přístrojové vybavení pro měření FTIR

V dnešní době měříme infračervená spektra na dvoupráskových přístrojích – infračervených spektrometrech. Tyto přístroje kompenzují kolísání záře zdroje. Svazek paprsků vycházejících ze zdroje se větví na dva rovnocenné svazky, z nichž jeden prochází kyvetou se vzorkem (měrnou) a druhý kyvetou s rozpouštědlem (srovnávací).

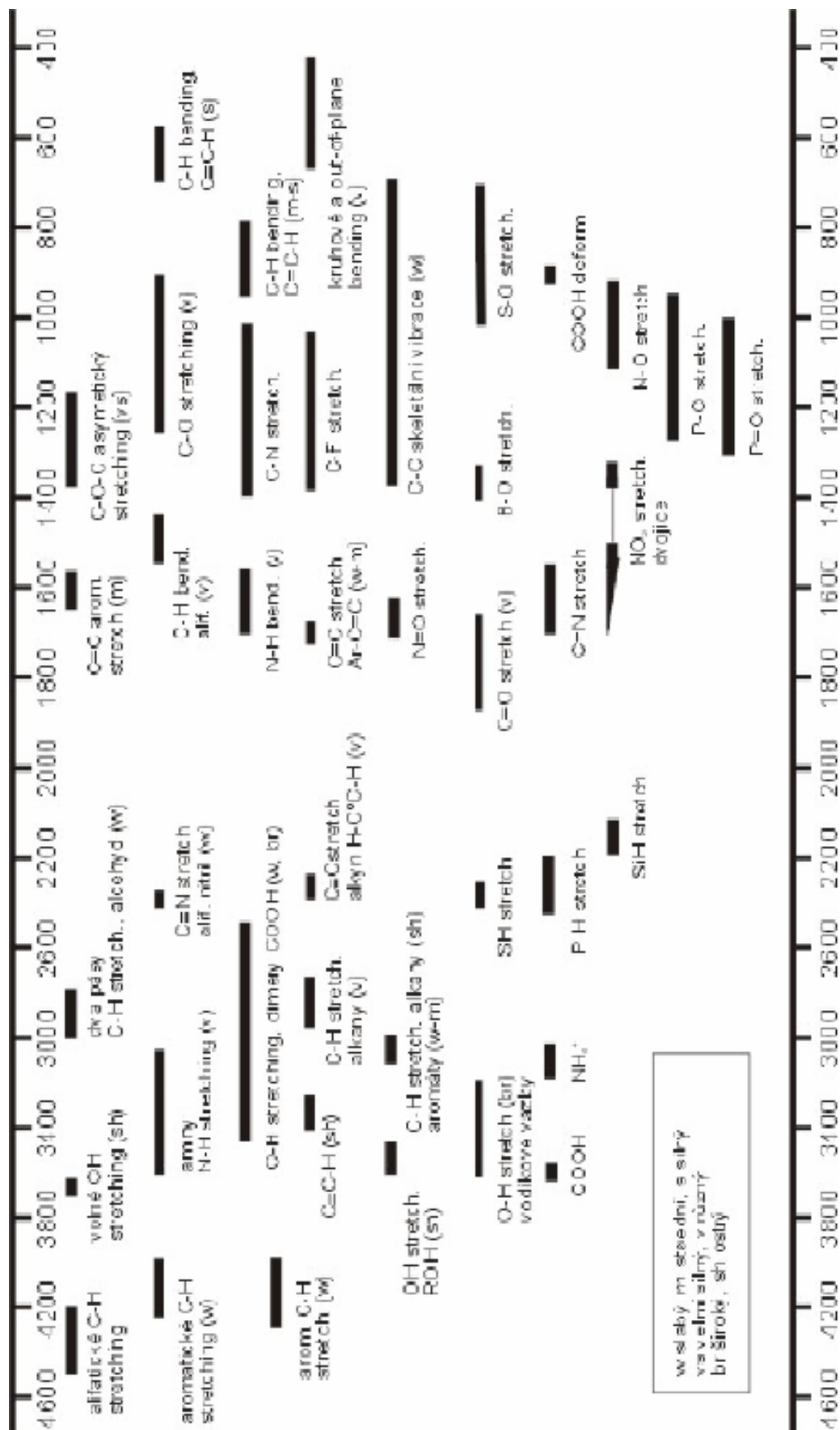
Kvalitu infračerveného spektrometru hodnotíme podle rozsahu vlnočtů, ve kterém pracuje, jeho rozlišovací schopnosti a reprodukovatelnosti naměřených hodnot absorpance či transmitance [1].

2.1.1 Využití infračervené spektroskopie

Používá se v kvalitativní i kvantitativní analýze. Nejdůležitější je použití ve strukturní analýze a identifikaci organických i anorganických sloučenin. Jednotlivé pásy se přiřazují vibračním funkčním skupinám podle svých vlnových délek, zkoumají se různé vlivy struktury molekuly a charakteru vzorku na polohu a tvar pásů. V kvantitativní analýze lze využít Lambert-Beerova zákona [6].

Při této metodě lze prakticky pracovat se vzorky všech skupenství:

- tuhé látky – výhodná je metoda lisovaných tablet. Z celistvých tuhých látek je možné k měření vybrousit tenkou destičku nebo udělat folii.
- roztoky – pro jejich přípravu je třeba použít nepolárních nebo málo polárních rozpouštědel a současně je třeba počítat s tím, že ve spektru budou pásy molekul rozpouštědla.
- plynné látky – měří se v kyvetách opatřených dvěma bočními kohouty pro napojení na plyn. Absorpční dráha se zvyšuje vícenásobným odrazem na pozlacených zrcadlech [6].



Obr. 5 – Vibrace funkčních skupin v závislosti na vlnočtu [3].

2.2 UV/VIS spektroskopie

Patří mezi nejstarší a nejvyžívanější fyzikálně-chemické metody:

- vyniká přesností, rychlostí, citlivostí a experimentální nenáročností,
- sleduje absorpci elektromagnetického záření v intervalu od 200 do 800 nm,
- pro zvýraznění průběhu spektra se využívá rovněž derivační spektrometrie.

Metody pro měření UV/VIS spektroskopie:

- kolorimetrie – nejstarší optická metoda. Spočívá ve vizuálním porovnávání intenzity zbarvení vzorku a standardu. Porovnáváme buď roztok vzorku se sadou různě koncentrovaných roztoků při stejných tloušťkách absorpční vrstvy nebo měníme tloušťku absorbující vrstvy, dokud se nedosáhne shodné absorbance.
- fotometrie – spočívá v objektivním měření prošlého zářivého toku. K měření se používají buď jednodušší fotometry (k vymezení intervalu vlnových délek používají barevných filtrů) nebo spektrofotometry, které obsahují monochromátor. Přístroje jsou jedno- nebo dvoupruskové [6].

Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti se zabývá měřením a interpretací elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí vazebných molekulových orbitalů. Spektroskopii v nejjednodušším klasickém uspořádání a pro viditelnou oblast nazýváme fotometrií [6].

Látky, které absorbují jen záření s vlnovou délkou menší než 380 nm, se projevují jako bezbarvé; látky, které absorbují z bílého slunečního záření vlnové délky v rozsahu 380 až 770 nm se projevují jako barevné. Oblast záření s vlnovou délkou menší než 200 nm se označuje jako „vakuová ultrafialová oblast“.

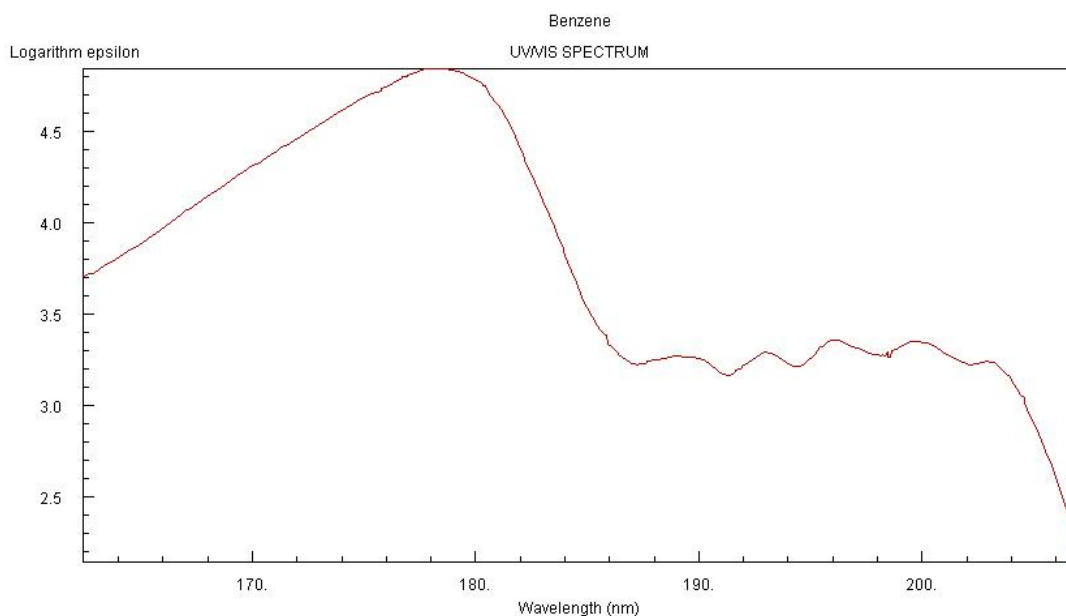
UV/VIS spektroskopie se často používá na studium barevných sloučenin. Barva látky je určena vlnovou délkou viditelného světla, které není absorbované [4].

2.2.1 Elektronová absorpční spektra

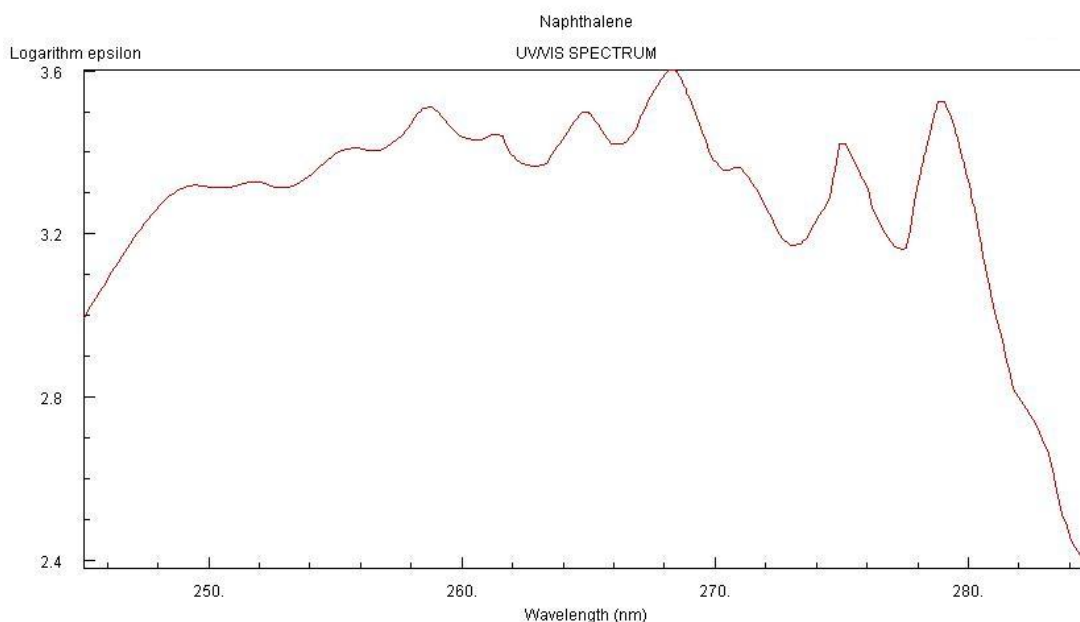
Elektronové absorpční spektrum je závislost absorbance na vlnové délce v oblasti 200-800 nm. Vzhledem k závislosti absorbance na koncentraci se pro účely srovnávání spekter používá závislost logaritmu molárního absorpčního koeficientu na vlnové délce.

Vnitřní energie molekuly je dána součtem tří druhů energií: elektronové, vibrační a rotační. Tyto energie nabývají jen určitých diskrétních hodnot odpovídajících hladinám energie. Mezi základní a excitovanou elektronovou hladinou je velký rozdíl energií [10^2 kJ/mol]. Menší rozdíl je mezi energiemi sousedních vibračních hladin a nejmenší mezi energiemi rotačních hladin [10^{-2} kJ/mol].

Molekula se za běžných podmínek nachází na základní vibrační hladině a její elektrony nejsou excitovány. Absorpcí fotonu přijme energii, která vede k přechodu elektronu na excitovanou hladinu a molekula přejde na jednu z mnoha vibračních a rotačních hladin. Tak je možná absorpce fotonů o málo se lišících energií a vytváření velmi blízkých absorpčních čar ve spektru, které splývají v pás [6].



Obr. 6 – UV/VIS spektrum benzenu [18].



Obr. 7 – UV/VIS spektrum naftalenu [5].

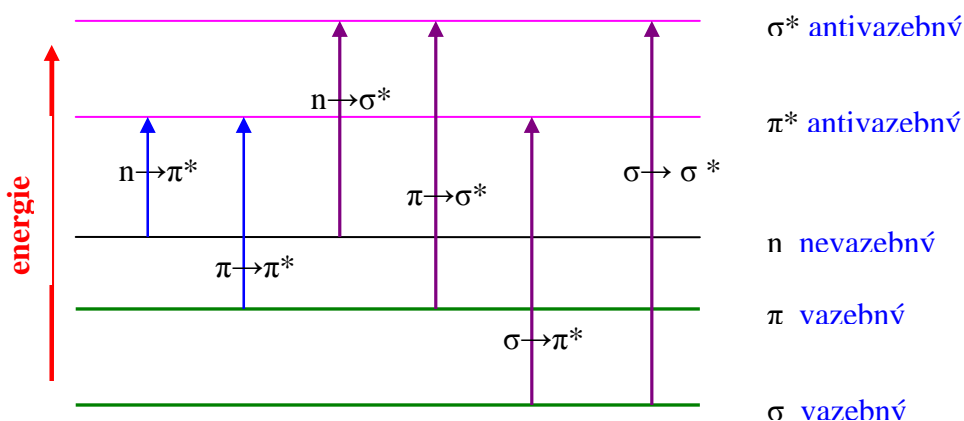
2.2.2 Typy elektronových přechodů

Absorpce v UV nebo VIS oblasti je způsobena přechody vazebných elektronů v molekule z molekulových orbitalů σ nebo π , případně nevazebných elektronů n , do protivazebných molekulových orbitalů σ^* a π^* . Ve většině sloučenin se vyskytuje více chromoforů současně. To způsobuje existenci více elektronových přechodů a pozorované absorpční spektrum je tvořené větším počtem vzájemně se překrývajících pásů. Organická sloučenina obsahuje tři typy elektronů, podle toho, ve kterém molekulovém orbitalu se nachází: σ , π a n , ty se mohou zúčastnit elektronových přechodů [4].

Intramolekulové přechody

Existují čtyři skupiny přechodů:

- $\pi \rightarrow \pi^*$ - ve sloučeninách s násobnou vazbou a v konjugovaných sloučeninách,
- $n \rightarrow \sigma^*$ - v nasycených sloučeninách obsahujících heteroatomy O, N, S a halogeny,
- $n \rightarrow \pi^*$ - ve sloučeninách s volným elektronovým párem a π -elektrony,
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - ve sloučeninách absorbujících do 200 nm ve vakuové UV oblasti.



Obr. 8 – Energetické přechody elektronů [19].

Největší energetický rozdíl přechodů je pro přechody ze σ orbitalu do σ^* , pro ostatní přechody je rozdíl energií menší.

Přechody elektronů $\sigma \rightarrow \sigma^*$ potřebují tak velkou energii, že je možno pozorovat jen při absorpci záření ve vzdálené UV oblasti pod 200 nm. Spektra sloučenin, která je poskytují nemají praktický význam. Avšak uhlovodíky, které obsahují jen tyto jednoduché vazby se dobře používají jako rozpouštědla na měření spekter jiných látek v blízké UV a VIS oblasti [4].

Pro elektronový přechod $n \rightarrow \sigma^*$ je v molekule potřebná přítomnost atomů s volnými elektronovými páry, např. O, N, S, I, Br, Cl. Excitace těchto elektronů z nevazebného atomového orbitalu n do protivazbových σ^* molekulových orbitalů vyžaduje méně energie než excitace vazebných σ elektronů. Naměřená spektra vykazují absorpci okolo 200 nm a pravděpodobnost tohoto přechodu není velká. V případě sloučenin obsahujících značně elektronegativní heteroatomy není možné tyto přechody běžně měřit, protože jejich pásy mají maxima zpravidla pod 200 nm. Sloučeniny obsahující v molekule heteroatom v kombinaci s jednoduchými vazbami jsou proto vhodnými spektroskopickými rozpouštědly (voda, alkoholy, étery, amoniak a aminy).

Přechody $\pi \rightarrow \pi^*$ jsou charakteristické pro sloučeniny s násobnými (dvojnými a trojnými) vazbami. V látkách s konjugovanými dvojnými vazbami se mění energie molekulových orbitalů tak, že energie nejvýše obsazeného orbitalu se zvýší, nejnižšího neobsazeného (protivazebného) orbitalu sníží a přechod mezi nimi má menší ΔE . Čím je konjugovaný

system dvojných vazeb delší, tím víc se maximum absorpce posouvá k vyšším vlnovým délkám [4].

Významné jsou tyto přechody pro aromatické sloučeniny, které obsahují větší počet dvojných vazeb. Když se v molekule nachází rozsáhlý systém konjugovaných nenasycených vazeb, potom energie přechodu $\pi \rightarrow \pi^*$ je tak malá, že příslušné pásy se projeví až ve viditelné oblasti [4].

Když je v molekule kromě dvojných vazeb s nimi v konjugaci také atom s volným elektronovým párem, potom podobně jako pro přechod $n \rightarrow \sigma^*$ dochází i tady k energeticky méně náročnému přechodu $n \rightarrow \pi^*$ a sloučeniny obsahující takové skupiny mají maximum také při vyšší vlnové délce. Současně je ovlivňován i přechod $\pi \rightarrow \pi^*$. Přechody $n \rightarrow \pi^*$ jsou opět méně intenzivní než $\pi \rightarrow \pi^*$.

Charge-transfer přechody „CT“

Výraznou absorpci v UV nebo VIS oblasti spektra vykazují početné dvojice anorganických a organických látek, ze kterých se jedna chová jako donor (D) a druhá jako akceptor (A) elektronů a vzájemně reagují za výměny elektronů a vzniku komplexu D-A. Tyto látky se nazývají jako Lewisovy kyseliny nebo zásady ale i jako oxidačně-redukční systémy. Když komplex D-A přijme foton,



potom se v jejich elektronovém absorpčním spektru objeví pás, který souvisí s přechodem elektronu ze základního vazebného π - orbitalu donoru do protivazebného orbitalu akceptoru. Tento přechod je energeticky výhodnější než elektronové přechody samotných složek, donoru nebo akceptoru. Příslušný absorpční pás, označovaný jako pás „přenosu náboje“ (CT-pás, charge-transfer), má maximum absorpce při jiné vlnové délce než jsou maxima absorpcí složek komplexu. Může se tedy projevit zabarvením původně nezabarvených roztoků. Např. anilin (D) a tetrakynoetylen (A) jsou bezbarvé sloučeniny. Po jejich smíšení vznikne intenzivně tmavomodrý CT komplex. Tímto mechanismem se vysvětluje např. hnědé zabarvení roztoku jodu v kyslíkatých rozpouštědlech, ale i UV nebo VIS absorpce některých hydratovaných anorganických iontů [4].

2.2.3 Využití UV/VIS spektroskopie

Ultrafialová a viditelná spektra se doplňkově využívají k identifikaci neznámé organické látky a řešení strukturních otázek porovnáním změřeného průběhu spektra se známými spektry. Zjištění shody není dostatečné k učinění závěru o průkaznosti identifikace, protože spektra jsou jednoduchá a poskytují pro identifikaci látky omezené množství informací. Získáme však podklady, které vhodně doplňují informace z měření infračervených spekter, NMR a hmotnostních spekter [6].

Měření absorbance využíváme k určení koncentrace některých sloučenin. Pracujeme obvykle metodou kalibrační křivky. UV/VIS spektrometrie je využívána v průtočných celách detektorů různých separačních metod. Měření je prováděno buď při vhodné vlnové délce, nebo jsou snímána celá spektra v krátkých časových intervalech [6].

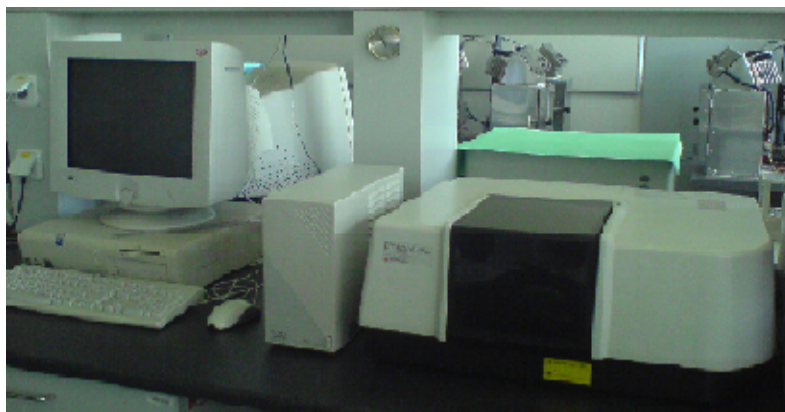
II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 MĚŘENÍ IČ A UV/VIS SPEKTROSKOPIE

3.1 Použité přístroje

IČ spektrometr

Pro měření IČ spektroskopie jsem použila přístroj FTIR-8601 PC od firmy SHIMADZU.



Obr. 9 – FTIR-8601 [23].

Infračervený spektrofotometr s Fourierovou transformací je analyzátor provádějící kvalitativní a kvantitativní analýzu objektu substance.

Rozsah vln je 7800 cm^{-1} až 350 cm^{-1} . Poměr signálu k šumu je 8000:1.

Operace se provádí v MS-Windows. FTIR-8201 PC zahrnuje Hyper-IR software. Tento software obsahuje vysoké úrovně zpracování funkcí, jako je ATR korekce, Kramers Kronig analýza, detekce pomocí multilineární regrese a vyhledávání spektra [11].

K měření byla použita metoda ATR (Attenuated Total Reflectance) na krystalu selenu zinečnatého ZnSe. Jedná se o zajímavou modifikaci infračervené spektroskopie. Princip metody – infračervený paprsek se vyšle pod správným úhlem do upraveného hranolu ZnSe. Tyto látky mají vyšší index lomu než okolní vzduch, proto dochází u nich k úplnému odrazení a paprsek postupuje uvnitř hranolu, podobně jako uvnitř optického hranolu. Změnou oproti optickému kabelu je přitlačení hranolu na vzorek, kdy se část paprsku ztratí při dotyku se vzorkem a dojde k zeslabení odraženého paprsku. Toto zeslabení je způsobeno absorpcí a získáme tedy infračervené spektrum vzorku. Spektra jsou jiná, než standardní infračervená spektra – je to způsobeno malou hloubkou, do které paprsek pronikne (kolem $1\text{ }\mu\text{m}$) [16].

UV/VIS spektrometr

Pro měření UV/VIS spektroskopie byl použit přístroj Thermo Spektrometr Hélios Alpha od firmy Thermo Scientific. Helios Alpha je dvoupaprskový skenovací spektrofotometr ideální pro průmyslové a výzkumné laboratoře, měří vlnové délky od 190 do 1100 nm. Je to přístroj, který se může ovládat prostřednictvím integrovaných ovládacích panelů, nebo pomocí osobního počítače. Systém sestává ze spektrometru s integrální klávesnicí, displeje z kapalných krystalů (LCD), disketové jednotky 1,44 MB, lokálního ovládacího programu a výstupního zařízení. Má monochromátor s vysokým rozlišením se štěrbinou 2 nm [13].



Obr. 10 – Spektrometr Hélios Alpha [14].

3.2 Měřené látky a podmínky

Obě měření jsem prováděla při laboratorní teplotě 25 °C a za atmosférického tlaku.

HDPE

Pomocí metody ATR IČ spektroskopie byl měřen vzorek vysokohustotního polyethylenu (HDPE), o hustotě 0,94 g.cm⁻³. Výrobcem HDPE je Chemopetrol Litvínov. Obchodní název je Liten.

Vzorec HDPE: $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$

HDPE je lineární polyethylen, nízkotlakový, který se připravuje iontovou polymerací za použití Ziegler-Nattova katalyzátoru nebo Phillipsových komplexních katalyzátorů [12].

CuSO₄ · 5H₂O

Byl měřen vzorek síranu měďnatého (triviální název – modrá skalice) CuSO₄ · 5H₂O o molární hmotnost M = 249,68 kg/mol [10]. Byly připraveny roztoky o různých koncentracích. Výchozí koncentrace byla 1.10⁻⁴ mol/l. Výrobce je INCHEMA, spol. s r.o.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Infračervená spektroskopie

Vzorek byl naměřen metodou ATR - FTIR – odrazová totální spektroskopie. Vzorek byl ve formě tenké folie. Naměřené spektrum se shodovalo s atlasem spekter od firmy NICODOM IR Libraries. Naměřené IČ spektrum vzorku je v příloze.

Tabulka I: Hodnoty vlnočtu a odpovídající absorbance HDPE

$\tilde{\nu}$ vlnočet [m^{-1}]	absorbance
2914,2	0,79
2846,7	0,86
1461,9	0,34
1471,6	0,2
731,0	0,2
719,9	0,36

4.2 UV/VIS spektroskopie

Byl připraven vzorek roztoku síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o různých koncentracích a změřena jejich absorpční spektra. Výchozí vzorek byl $1 \cdot 10^{-4}$ M roztok $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ připravený přesným navážením vypočítaného množství a doplněný destilovanou vodou po rysku odměrné baňky. Z výchozího vzorku byl odpipetován vypočtený objem a byly získány roztoky o různých koncentracích. V tabulce I jsou uvedeny maximální hodnoty absorbance při dané koncentraci a vlnové délce. Ze závislosti absorbance na koncentraci, viz obr. 11 lze zjistit hodnotu absorpčního molárního koeficientu a to ze směrnice dané lineární závislosti.

Tabulka II: Naměřené hodnoty absorpance při vlnové délce

číslo vzorku	A_{\max}	c [mol/l]	λ_{\max} [nm]
1	2,223	$3,42 \cdot 10^{-5}$	258
2	1,747	$2,5 \cdot 10^{-5}$	256
3	1,242	$1,7 \cdot 10^{-5}$	255
4	0,776	$1,02 \cdot 10^{-5}$	254

Výpočet hodnoty absorpčního molárního koeficientu z grafu (Obr. 11):

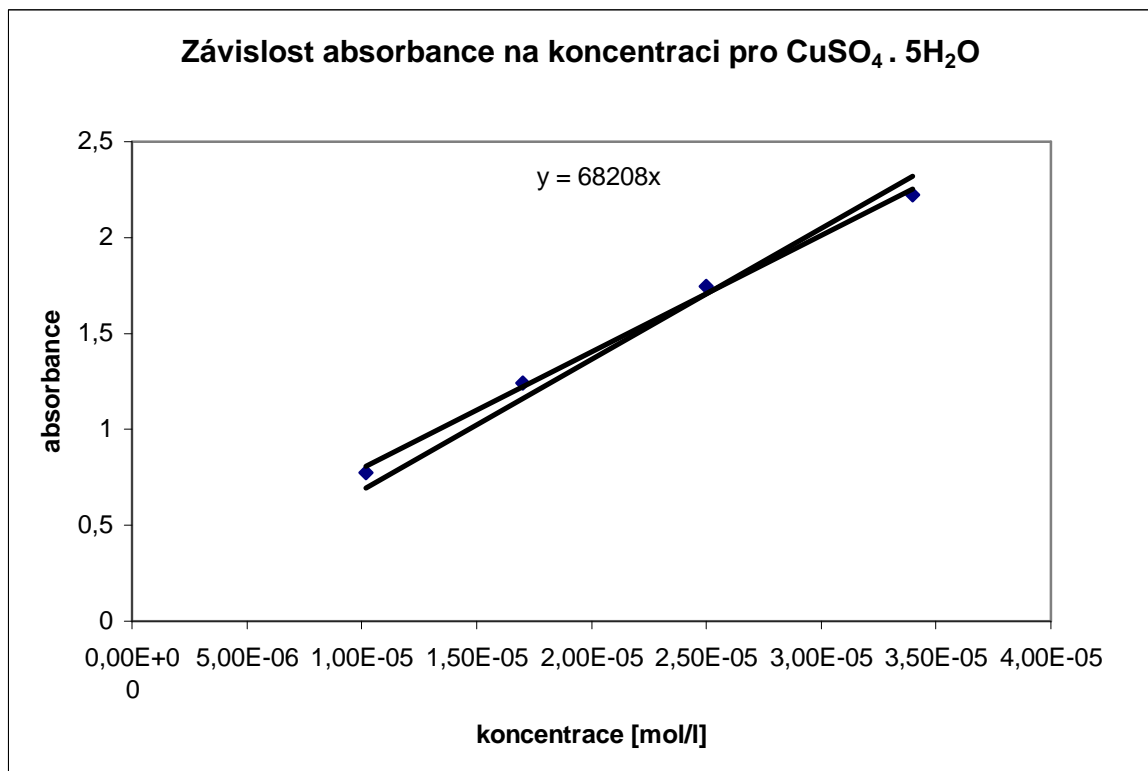
Rovnice přímky: $y = 68\,208 x$

Lambert-Beerův zákon: $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$

$$k = \varepsilon = 68\,208 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hodnota absorpčního molárního koeficientu $\varepsilon = 68\,208 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpovídá dovolenému přechodu ze singletové základní hladiny (spiny elektronů, které tvoří vazebný elektronový pár jsou opačné) na rovněž singletovou excitovanou hladinu (tj. beze změny spinu excitovaného elektronu). Kationty přechodných kovů s ligandy komplexních iontů s typickými absorpčními elektronovými spektry. V jejich spektru jsou jednak v ultrafialové oblasti intenzivnější pásy donor-akceptorové povahy a jednak slabší pásy při větších vlnových délkách. Tento donor-akceptorový pás vzniká přechodem elektronů ze základního orbitalu π_{donoru} na excitovaný orbital akceptoru π^* . Tyto pásy způsobují barevnost čtých komplexních iontů těchto kovů (např. Cu, Ni, Co, Fe a jiné). Barevnost se vysvětluje teorií ligandového pole, které se podle ní vytváří nábojem ligandů kolem centrálního kationtu kovu [1].

Z námi zjištěné hodnoty absorpčního molekulárního koeficientu $\varepsilon = 6\,821 \text{ m}^2/\text{mol}$ při vlnové délce 256 nm lze usuzovat, že sloučenina Cu je donor-akceptorový systém.



Obr. 11 – Závislost absorbance na koncentraci pro $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$).

ZÁVĚR

Využití IČ a UV/VIS v oboru materiálového inženýrství.

Materiály a výrobky je možno podrobit fyzikálně-mechanickým zkouškám, testům hořlavosti nebo je zkoumat pomocí termické analýzy, mikroskopie a rentgenové analýzy. Je rovněž možno hodnotit řadu parametrů anorganických materiálů z hlediska jejich použitelnosti jako plniv pro polymery apod. [21].

Spektrálních metod se používá k analýze a identifikaci biologicky významných látek a lze je využívat při řešení konkrétních problémů technických, chemických, ekologických, biologických, farmaceutických, potravinářských a samozřejmě i dalších průmyslových oborů [22].

V naší práci jsou uvedeny výsledky měření vybraných látek metodami UV/VIS a IČ. Jedná se o modelové látky jako vysokohustotní polyethylen v případě IČ spektroskopie a penta-hydrátu síranu měďnatého v UV/VIS spektroskopii jako příklady možného využití těchto spektrálních metod v materiálovém inženýrství.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Čůta F., Popl M. a kolektiv, Instrumentální analýza, SNTL Praha 1986
- [2] <http://projektalfa.ic.cz/LB.htm>
- [3] <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-2.pdf>
- [4] Milata V., Segl P., Spektrálne metody v chémii, Edícia vysokoškolských učebníc, 2004, ISBN 8022720496
- [5] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=naftalen&Units=SI&cUV=on#UV-Vis-Spec> (26.5.2008)
- [6] Klouda Pavel, Moderní analytické metody, Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava, 2003, ISBN 80-86369-07-2
- [7] Malát Miroslav, Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů, SNTL Praha 1988
- [8] Čákr Miroslav, Praktikum z analytické chemie, ALFA Bratislava 1989
- [9] Kössler Ivo, Infračervená spektroskopie v chemické analýze, SNTL Praha 1960
- [10] http://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADran_m%C4%9B%C4%8Fnat%C3%BD (6.5.2008)
- [11] <http://www.iyte.edu.tr/engweb/laboratory.htm#E> (13.5.2008)
- [12] <http://fyzika.ft.utb.cz/klic/index.php?lang=cz&char=HDPE&menu=4> (13.5.2008)
- [13] <http://katalog.vtpup.cz/pristroj.php?id=p146> (14.5.2008)
- [14] <http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,,115187,00.html> (14.5.2008)
- [15] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html> (14.5.2008)
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Attenuated_total_reflectance (18.5.2008)
- [17] http://tomcat.bf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/spektrab.htm (18.5.2008)
- [18] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=benzen&Units=SI&cUV=on#UV-Vis-Spec> (26.5.2008)
- [19] <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-4.pdf> (26.5.2008)

[20] <http://rum.bf.jcu.cz/public/fyzikala/Prezentace/004-elmag%20zareni.ppt#2>
(27.5.2008)

[21] <http://www.polymer.cz/sluzby3.html> (28.5.2008)

[22] <http://www.greentech.cz/fyzbiotechno/sylab/spektroskopie.doc> (28.5.2008)

[23] laboratoře UTB (15.4.2008)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

IČ	infračervená
UV	ultrafialová
VIS	viditelná
ATR	Attenuated Total Reflectance
E	energie fotonu
h	Planckova konstanta
ν	vibrační kvantové číslo
T	transmitance
Φ	zářivý tok prošlý prostředím
Φ_0	zářivý tok dopadající na absorbující prostředí
A	absorbance
c	látková koncentrace vzorku
l	délka absorbujícího záření
ϵ	absorpční koeficient
λ	vlnová délka
σ, π	molekulové orbitaly
$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$	vysokohustotní polyethylen
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Průchod záření kyvetou se vzorkem	11
Obrázek 2: Elektromagnetické záření – široká oblast vlnových délek	14
Obrázek 3: Potenciální energie	15
Obrázek 4: Vibrace molekuly CO ₂	16
Obrázek 5: Vibrace funkčních skupin v závislosti na vlnočtu	19
Obrázek 6: UV/VIS spektrum benzenu	21
Obrázek 7: UV/VIS spektrum naftalenu	22
Obrázek 8: Energetické přechody elektronů	23
Obrázek 9: FTIR-8601	27
Obrázek 10: http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,,115187,00.html	28
Obrázek 11: Závislost absorpance na koncentraci pro CuSO ₄ · 5H ₂ O ($\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$) ...	32

SEZNAM TABULEK

Tabulka I: Hodnoty vlnočtu a odpovídající absorbance HDPE	30
Tabulka II: Naměřené hodnoty absorbance při vlnové délce	31

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha: HD - polyethylen

III. PŘÍLOHY