

POLITECHNIKA ŁÓDZKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII PROCESOWEJ I OCHRONY ŚRODOWISKA

KATEDRA TERMODYNAMIKI PROCESOWEJ
K-106



**LABORATORIUM KONWENCJONALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII
I PROCESÓW SPALANIA**

Ćwiczenie 3

**ANALIZA JAKOŚCIOWA PALIW ZA POMOCĄ
SPEKTROFOTOMETRII FTIR**
(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Prowadzący przedmiot: dr hab. inż. Elwira Tomczak
dr inż. Michał Tylman

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodyką badań spektrofotometrycznych w podczerwieni dla próbek paliw ciekłych wraz z analizą występujących grup funkcyjnych charakterystycznych dla badanego paliwa.

1. Wstęp teoretyczny

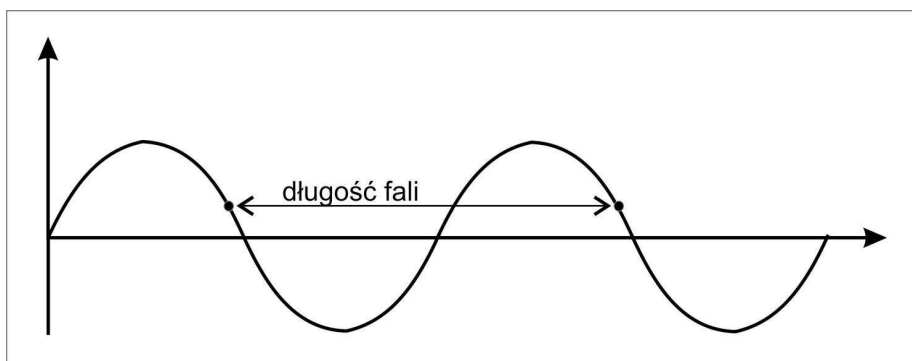
1.1 Natura światła i jego właściwości

Światło jest to postać energii, która może być uważana za falę poruszającą się w przestrzeni albo za cząsteczki – fotony (posiadające tę samą energię).

Parametry światła:

Prędkość światła: $c_o = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Długość fali λ : jest to odległość między dwoma równoważnymi punktami na wykresie fali (np. pomiędzy dwoma kolejnymi szczytami fali). Jednostką długości fali są: mikrometr (mikron)= 10^{-6}m , nanometr= 10^{-9}m , angstrom= 10^{-10}m (jednostka używana dawniej) oraz fotometr= 10^{-15}m .



Rys.1: Długość fali

Częstotliwość fali ν : jest to liczba okresów promieniowania przechodzących przez punkt w przestrzeni w ciągu jednej sekundy. Jednostką częstotliwości jest Hz.

Związek między długością fali a jej częstotliwością:

$$\nu = \frac{c_0}{\lambda}$$

gdzie: $c_0 = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, ν - częstotliwość fali, λ - długość fali

Liczba falowa $\bar{\nu}$ [1/cm]: wartość najczęściej stosowana w spektrofotometrii w podczerwieni, wyrażana jako:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

gdzie: λ - długość fali

Energia fotonu ε [J]: kwant energii, który posiada pojedyncza cząsteczka światła, wyrażany jako:

$$\varepsilon = h\nu$$

gdzie: ν - częstotliwość fali, h - stała Plancka $6,62608 \times 10^{-34} \text{ J/s}$

Prawo Lamberta-Beera

W **spektrometrii absorpcyjnej** natężenie promieniowania padającego na próbkę zostaje zmniejszone, gdy oddziałuje ono z atomami lub cząsteczkami, powodując ich przejście do wyższych poziomów energetycznych. Aby oddziaływać na cząsteczki, promieniowanie musi się z nimi zetknąć. A więc wielkość tego oddziaływania zależy od **stężenia** aktywnych cząstek i od **długości drogi** optycznej przez próbkę. Gdy promieniowanie o określonej długości fali przechodzi przez próbkę, jego natężenie wykładniczo maleje. Lambert wykazał, że to natężenie zależy od długości drogi optycznej, l , podczas gdy Beer stwierdził, że zależy także od stężenia, c .

Te dwie połączone zależności dają prawo Lamberta-Beera:

$$I_t = I_0 * \exp(-k' c l)$$

W którym I_0 oraz I_t oznaczają, odpowiednio, natężenie promieniowania padającego i przepuszczonego. Po zamianie logarytmów naturalnych na dziesiętne otrzymuje się

$$\log(I_0 / I_t) = A = k' c l$$

A oznacza **absorbancję**, a k' - **molowy współczynnik absorpcji**.

Tabela.1 Zakresy widma elektromagnetycznego i odpowiadające im oddziaływania w spektroskopii.

Długość fali	Częstotliwość [Hz]	Zakres	Widmo
100 – 1m	$3 - 300 \cdot 10^6$	Częstość radiowa	Jądrowego rezonansu magnetycznego
1 – 0,1m	$0,3 - 3 \cdot 10^9$	Częstość radiowa	Elektronowego rezonansu paramagnetycznego
100 – 1mm	$3 - 300 \cdot 10^9$	Mikrofale	Rotacyjne
1 – 0,02mm	$0,3 - 15 \cdot 10^{12}$	Daleka podczerwień	Oscylacyjne
20 – 2mm	$15 - 150 \cdot 10^{12}$	Podczerwień (IR)	Oscylacyjne
2 – 0,8mm	$150 - 375 \cdot 10^{12}$	Bliska podczerwień	Oscylacyjne
800 – 400 nm	$375 - 750 \cdot 10^{12}$	Widzialny	Elektronowe
400 – 150nm	$750 - 2000 \cdot 10^{12}$	Nadfiolet (UV)	Elektronowe
150 – 2nm	$2 - 3000 \cdot 10^{15}$	Nadfiolet próżniowy	Elektronowe
2 – 0,1nm	$150 - 3000 \cdot 10^{15}$	Promieniowanie rentgenowskie	Elektronowe powłok wewnętrznych
0,1 – 0,0001nm	$3 - 3000 \cdot 10^{18}$	Promieniowanie γ	Reakcje jądrowe

Spektrofotometria w podczerwieni:

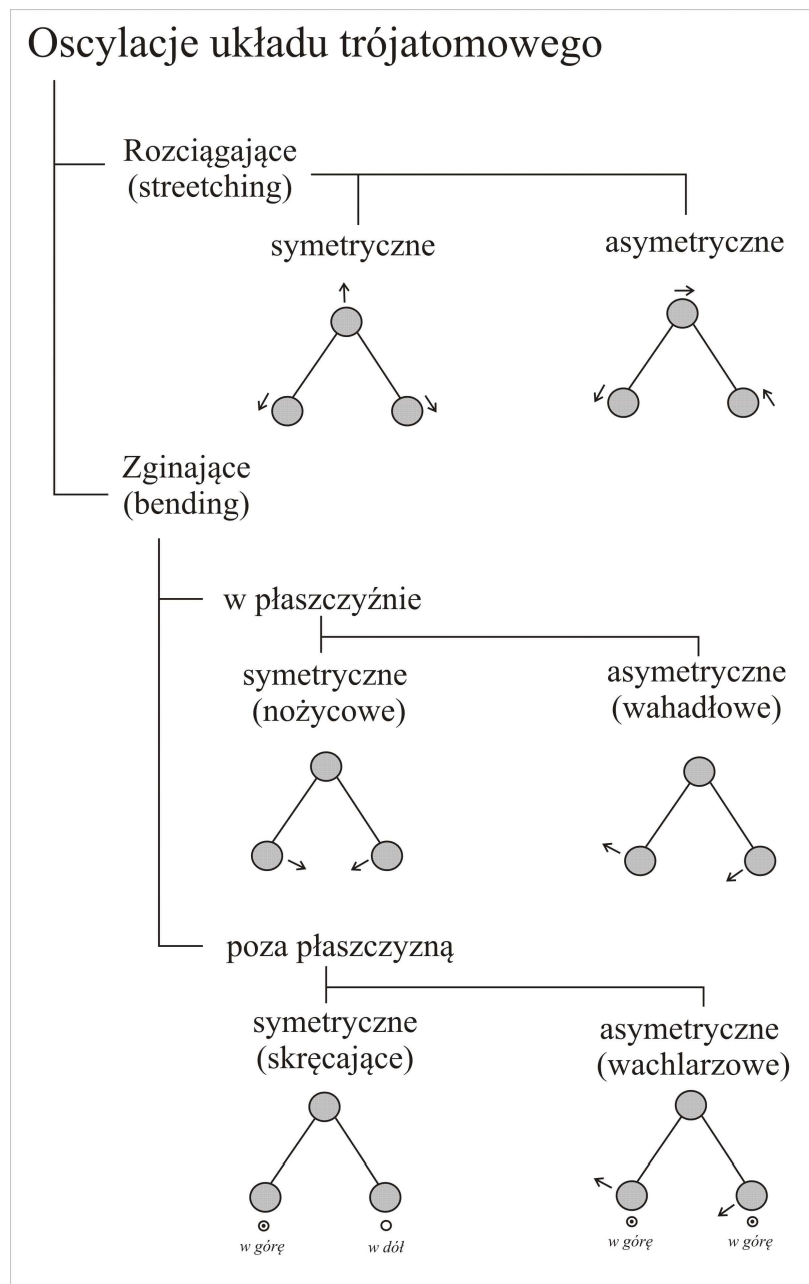
Różnice energii poziomów oscylacyjnych w cząsteczkach odpowiadają zakresowi podczerwonego promieniowania elektromagnetycznego.

Zakres podczerwieni (IR) można podzielić na:

- bliską podczerwień (NIR) $13000-4000 \text{ cm}^{-1}$
- średnią podczerwień $4000-400 \text{ cm}^{-1}$
- daleką podczerwień $400-10 \text{ cm}^{-1}$

Cząsteczki posiadają wiązania o określonej orientacji (w przestrzeni) oraz energii. Bardzo rzadko wiązania w cząsteczkach są całkowicie sztywne. Dostarczenie energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego o długości fali odpowiadającej podczerwieni powoduje deformację wiązań.

Ze względu na rodzaj drgań oscylacyjnych, w które zostaje wprowadzona cząsteczka wyróżniamy ich kilka rodzajów: rozciągające symetryczne i asymetryczne oraz zginające. Na rysunku 2 przedstawiono podstawowe rodzaje drgań dla cząsteczki trójatomowej.



Rys. 2 Podstawowe rodzaje oscylacji dla układu trójatomowego

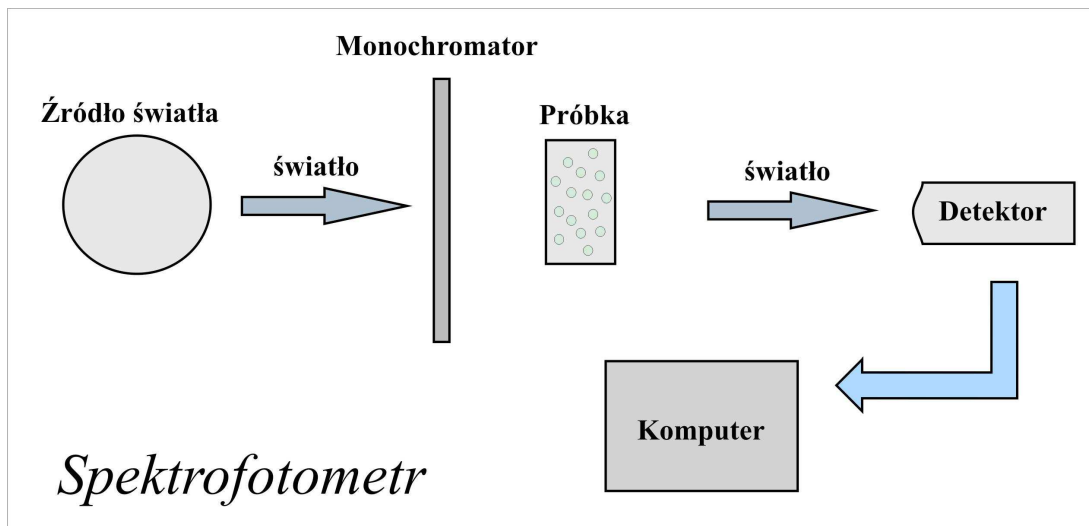
Budowa spektrofotometru FTIR

Budowę spektrofotometru można podzielić na trzy zasadnicze części:

- Źródło światła – różne dla różnych rodzajów spektrofotometrii
- Monochromator - odpowiedzialny za wydzielenia wiązki światła o jednej długości
- Detektor – mierzący ilość światła przechodzącego przez próbkę

Dane z detektora wysyłane są do komputera, który przekształca je na

widmo absorpcyjne próbki (zależność $Abs=f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$).



Rys. 3 Schemat budowy spektrofotometru

Wykonanie ćwiczenia:

W trakcie przebiegu ćwiczenia student otrzymuje próbkę nieznanego paliwa płynnego, które ma zostać rozpoznane poprzez porównanie jego widma FTIR z widmami z naukowych baz danych (załączonych do instrukcji).

Z otrzymanej próbki paliwa za pomocą pipety pobrać około $0,1\text{cm}^3$ cieczy a następnie umieścić ją na szkiełku KBr kuwety pomiarowej

(szkiełko o średnicy 32mm). Delikatnie próbkę nakryć szkiełkiem przykrywkowym (szkiełko o średnicy 11mm), następnie dokręcić uchwyt celi pomiarowej (dokręcamy z wyczuciem, nic na siłę!!!). Celę pomiarową umieścić w spektrofotometrze i przystąpić do pomiarów.

W trakcie ćwiczenia każda grupa dokonuje oznaczenia 3 różnych substancji ciekłych, podając ich nazwy na podstawie porównania widm z widmami z bazy danych.

Obsługa fotometru przebiega przy pomocy prowadzącego zajęcia. Po uzyskaniu widma student otrzymuje je w pliku formatu TXT.

Zadanie domowe.

➤ Otworzyć plik TXT za pomocą arkusza kalkulacyjnego Excel (używając polecenia *Otwórz* → pliki typu: *zaznaczyć wszystkie typy* → *akceptuj* → zaznaczyć: z *separatorami* → *separatory*: zaznaczyć *'spacja'* → *zaawansowane* zaznaczyć *separator dziesiętny*: przecinek *','* → *akceptuj*).

➤ Porównać otrzymane widmo FTIR z widmami załączonymi do skryptu, wskazując nazwę paliwa ciekłego, która została użyta w ćwiczeniu.

➤ Zapisać wzór strukturalny badanego paliwa oraz jego zastosowania.

Określić - drganiom, których grup odpowiadają piki widoczne na otrzymanym widmie (na podstawie dostępnej literatury).

Baza danych:

