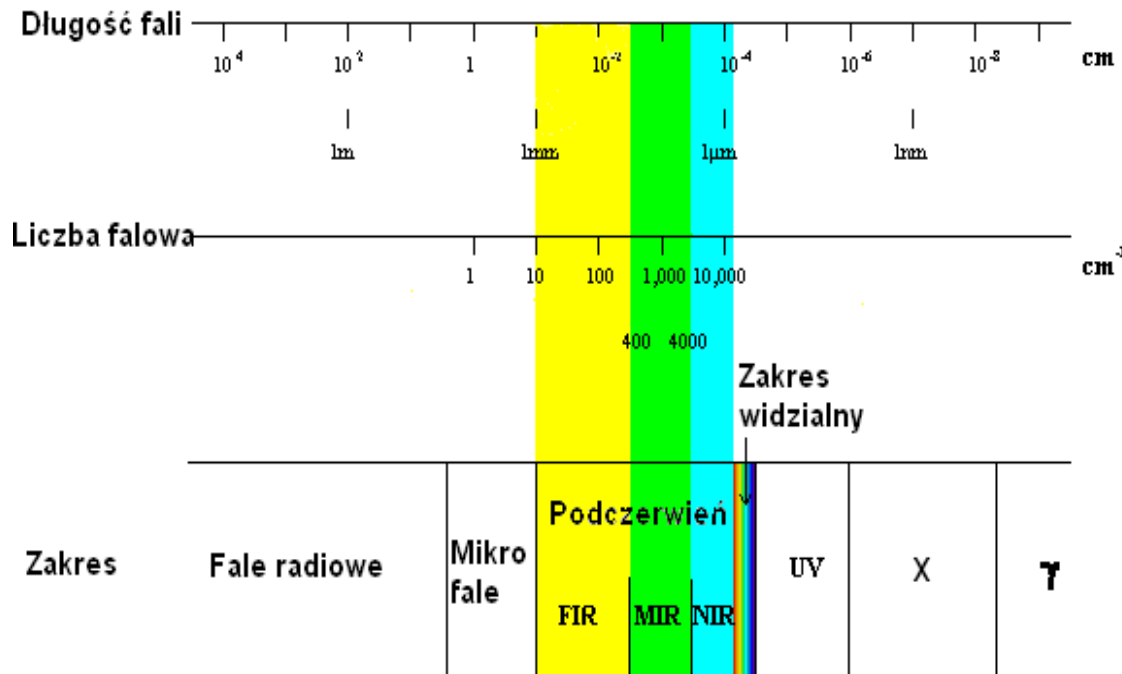


# **SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI**

# PODZIAŁ ZAKRESU IR

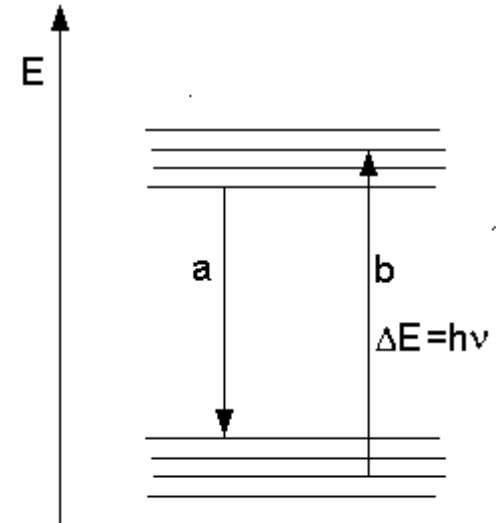


$$\text{cm}^{-1} = 10^4 / \mu\text{m}$$

- **NIR**  
12500-4000 cm<sup>-1</sup>  
0.8-2.5 μm
- **MIR (IR)**  
4000-400 cm<sup>-1</sup>  
2.5-25 μm
- **FIR**  
400-10 cm<sup>-1</sup>  
25-1000 μm

# ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA Z MATERIAŁ

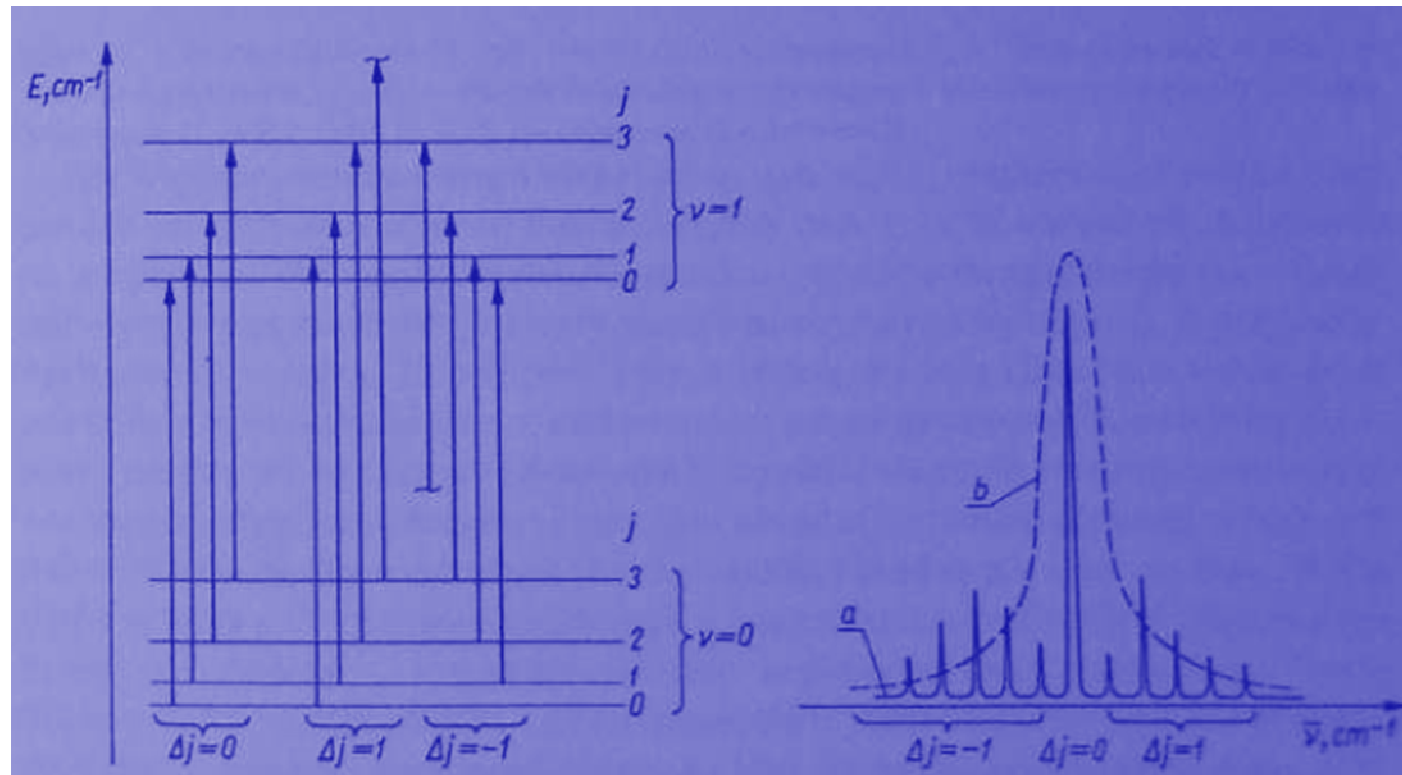
Materia może oddziaływać z promieniowaniem poprzez absorpcję lub emisję.



# RODZAJE ENERGII WEWNĘTRZNEJ UKŁADÓW MATERIALNYCH

- Energia translacji
- Energia rotacji  $\rightarrow \approx 10^{-23}$  J/cząst.
- Energia oscylacji  $\rightarrow \approx 10^{-20}$  J/cząst. - IR
- Energia elektronów orbitali atomowych i cząsteczkowych
- Energia spinów niesparowanych elektronów lub jąder o właściwościach magnetycznych

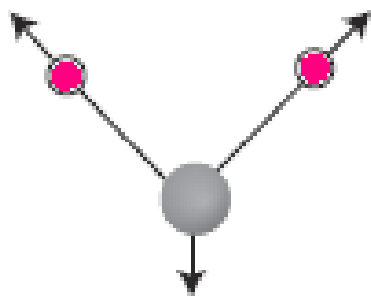
# WIDMO OSCYLACYJNO-ROTACYJNE



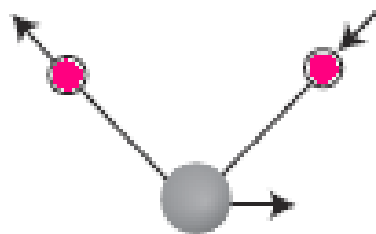
# LICZBA DRGAŃ CZĄSTECZKI

- Cząsteczka m-atomowa ma  $3m$  stopni swobody
  - nieliniowa –  $3m-6$  drgań podstawowych
  - liniowa –  $3m-5$  drgań podstawowych
- Drgania są aktywne w IR tylko wtedy, gdy powodują zmianę momentu dipolowego cząsteczki
  - $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  – nieaktywne
  - I-Cl, CO – aktywne

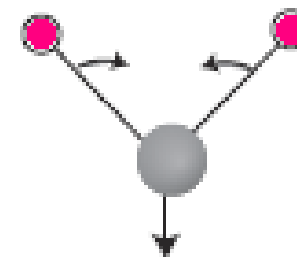
# DRGANIA W CZĄSTECZCE H<sub>2</sub>O



Rozciągające  
symetryczne

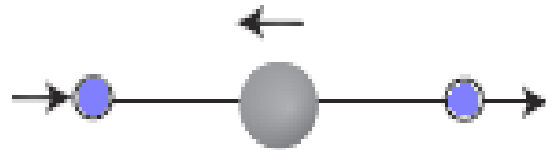


Rozciągające  
asymetryczne

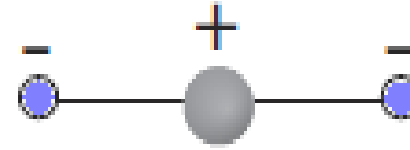


Nożycowe

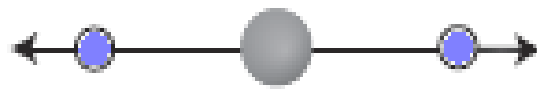
# DRGANIA CZĄSTECZKI CO<sub>2</sub>



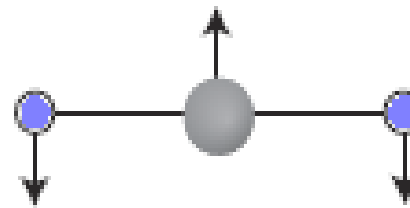
Rozciągające  
asymetryczne  
 $2350 \text{ cm}^{-1}$



Nożycowe  
 $666 \text{ cm}^{-1}$



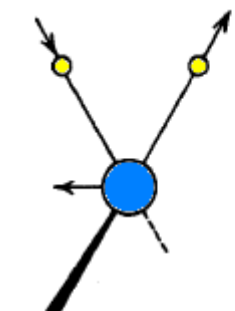
Rozciągające  
symetryczne  
Nieaktywne w IR



Nożycowe  
 $666 \text{ cm}^{-1}$



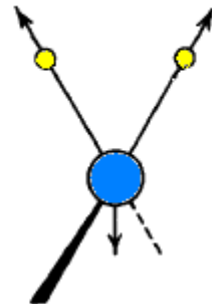
# RODZAJE DRGAŃ GRUPY CH<sub>2</sub>



Asymetryczne  
rozciągające

$\nu_{as}$

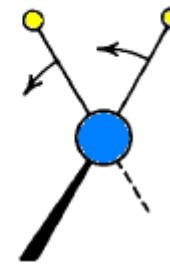
$\sim 2926 \text{ cm}^{-1}$



Symetryczne  
rozciągające

$\nu_s$

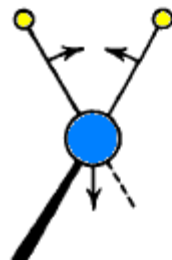
$\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$



Wahadłowe

$\rho$

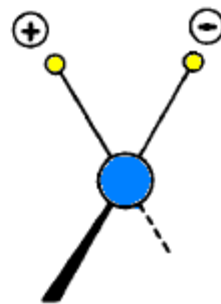
$\sim 720 \text{ cm}^{-1}$



Nożycowe

$\delta_s$

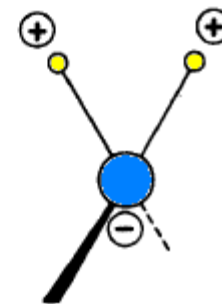
$\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$



Skęcujące

$\tau$

$1350\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$

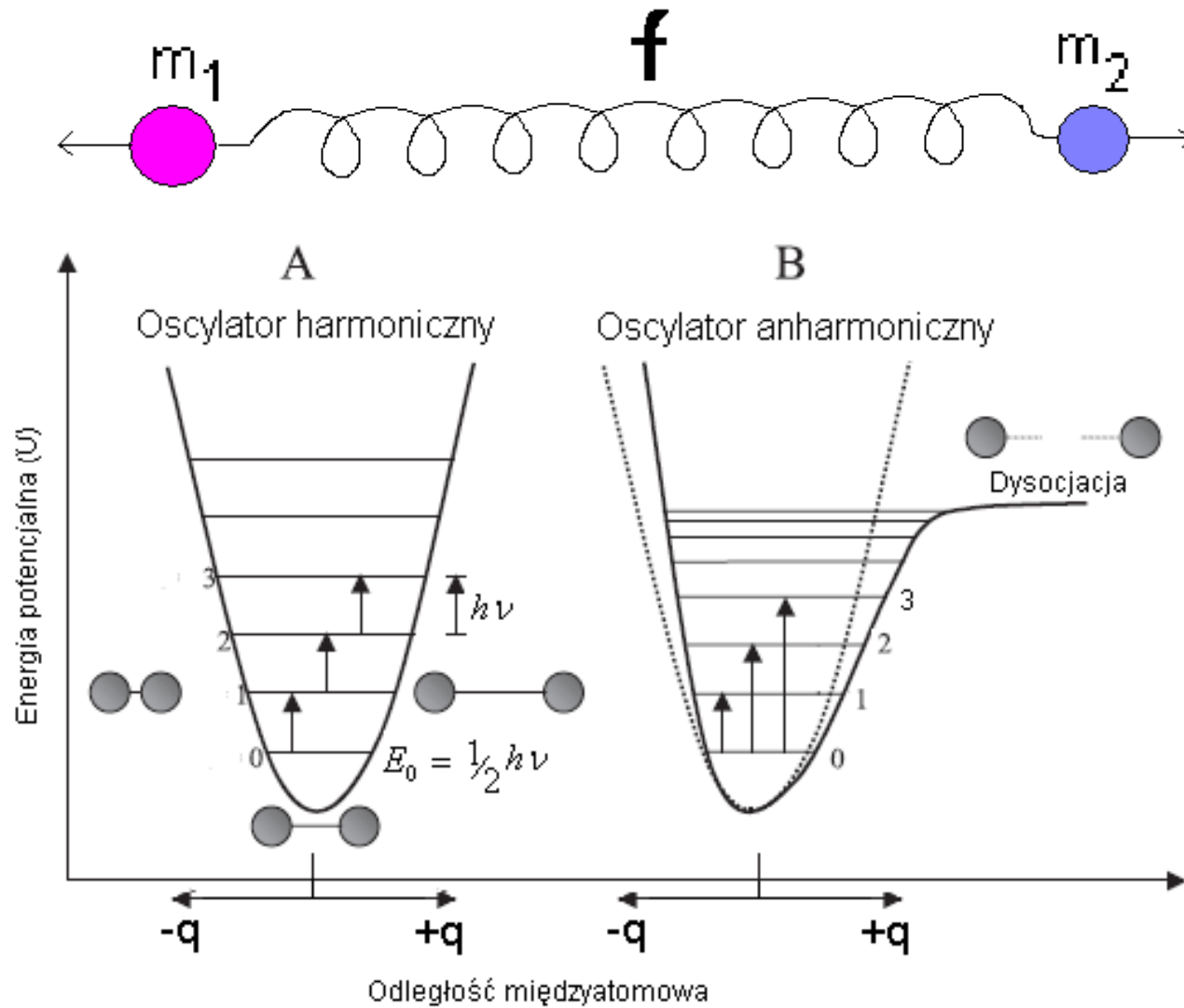


Wachlarzowe

$\omega$

$1350\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$

# ENERGIA POTENCJALNA OSCYLATORA HARMONICZNEGO



$$U(q) = \frac{1}{2} f q^2$$

# DRGANIA OBSERWOWANE W MIR I NIR

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

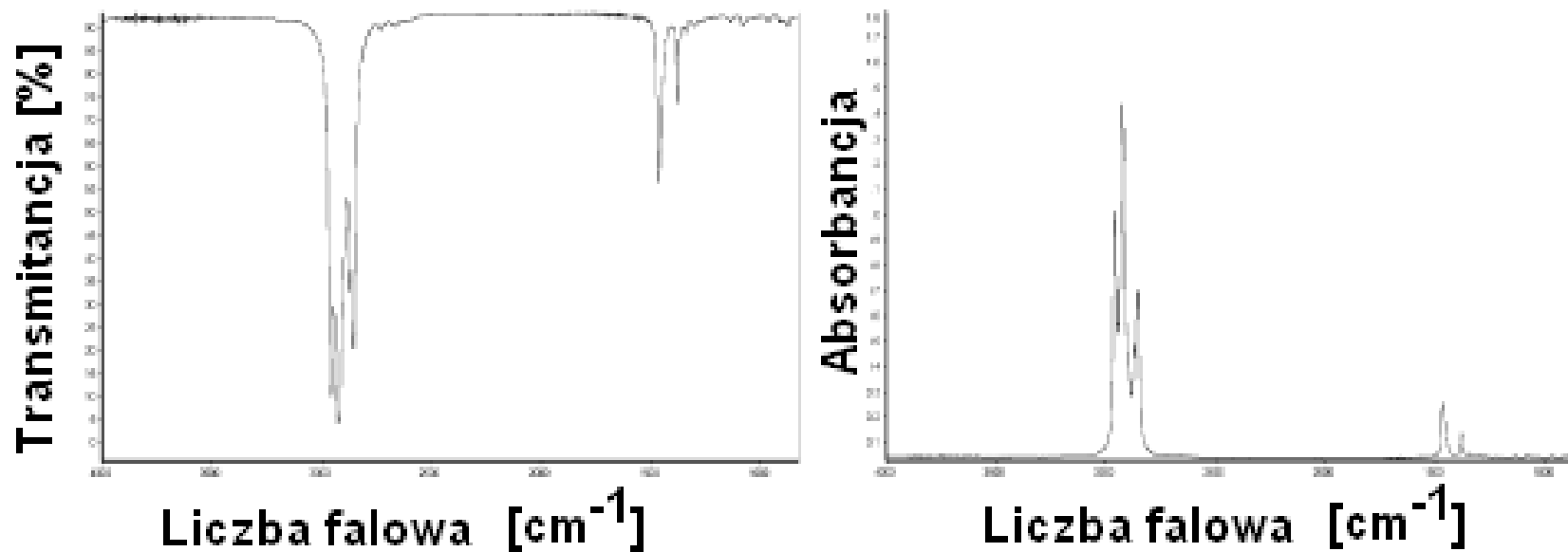
$n = 0, 1, 2, 3, \dots$

$\Delta E = h\nu$  drgania podstawowe - MIR

$\Delta E = 2 \cdot h\nu$  1 nadton – MIR/NIR

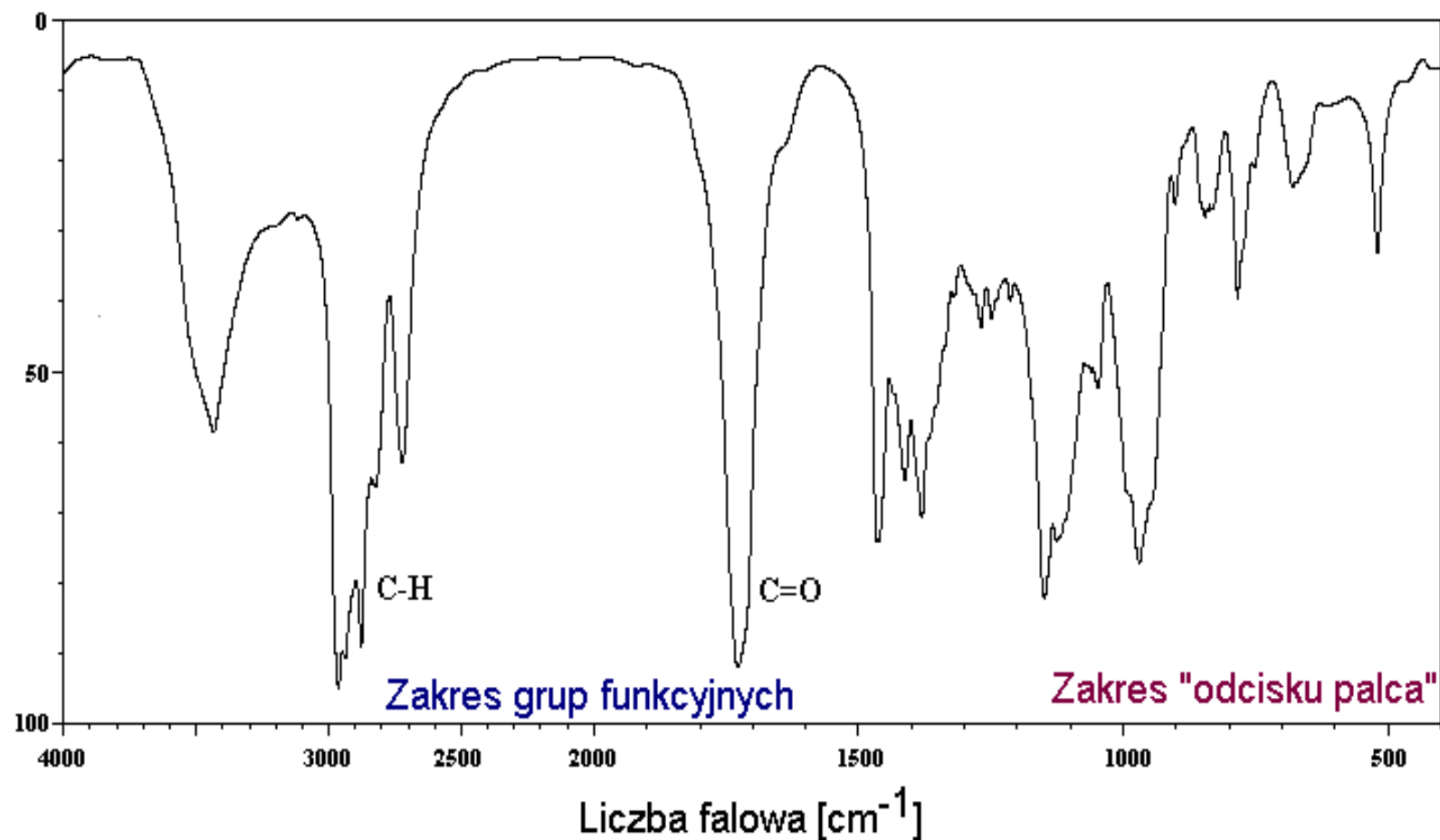
$\Delta E = 3 \cdot h\nu$  2 nadton - NIR

# JAK WYGLĄDAJĄ TYPOWE WIDMA MIR

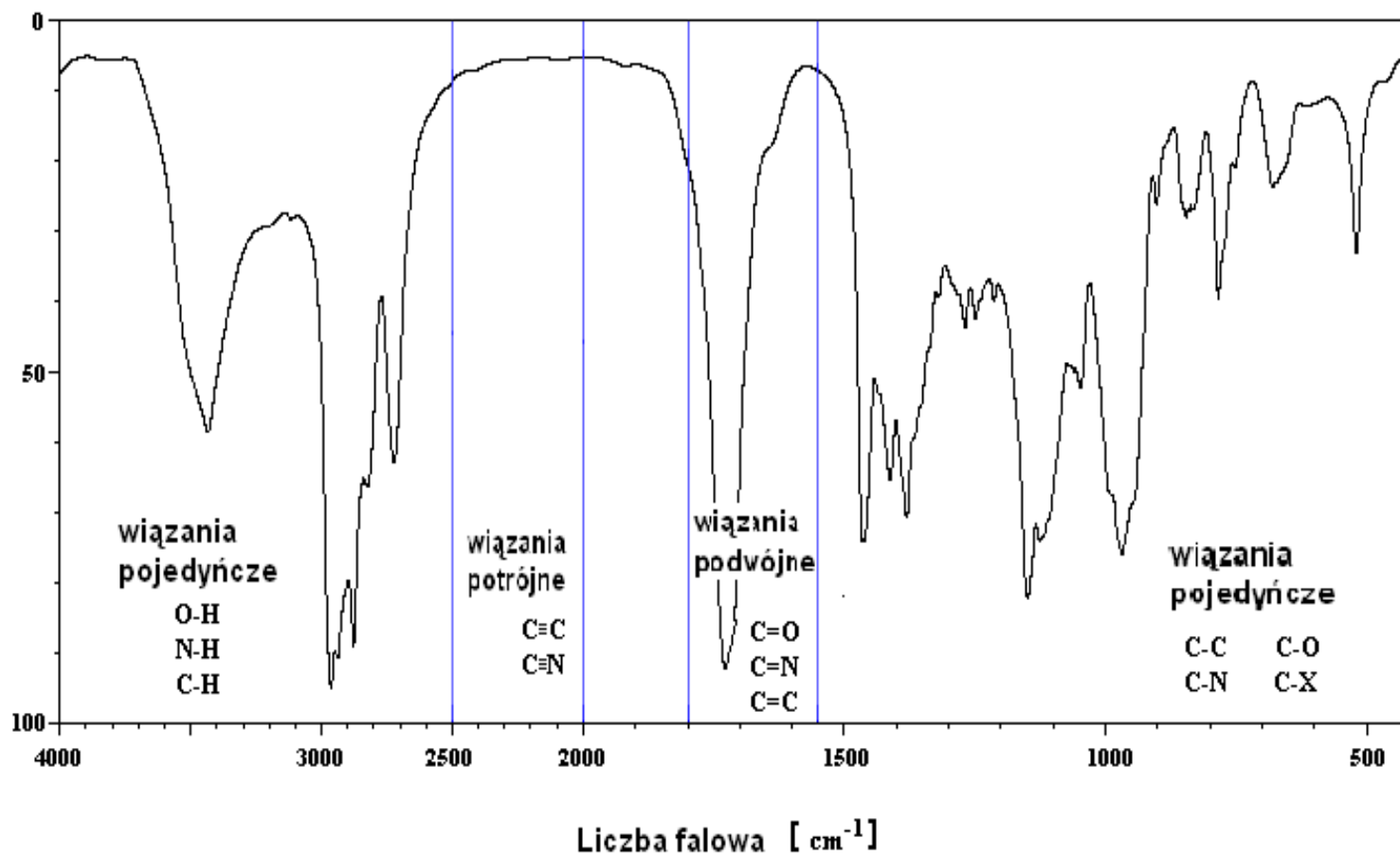


$$A = \log(1/T)$$

# ZAKRESY WIDMA MIR



# ZAKRESY WIDMA MIR



# NAJWAŻNIEJSZE ZAKRESY MIR

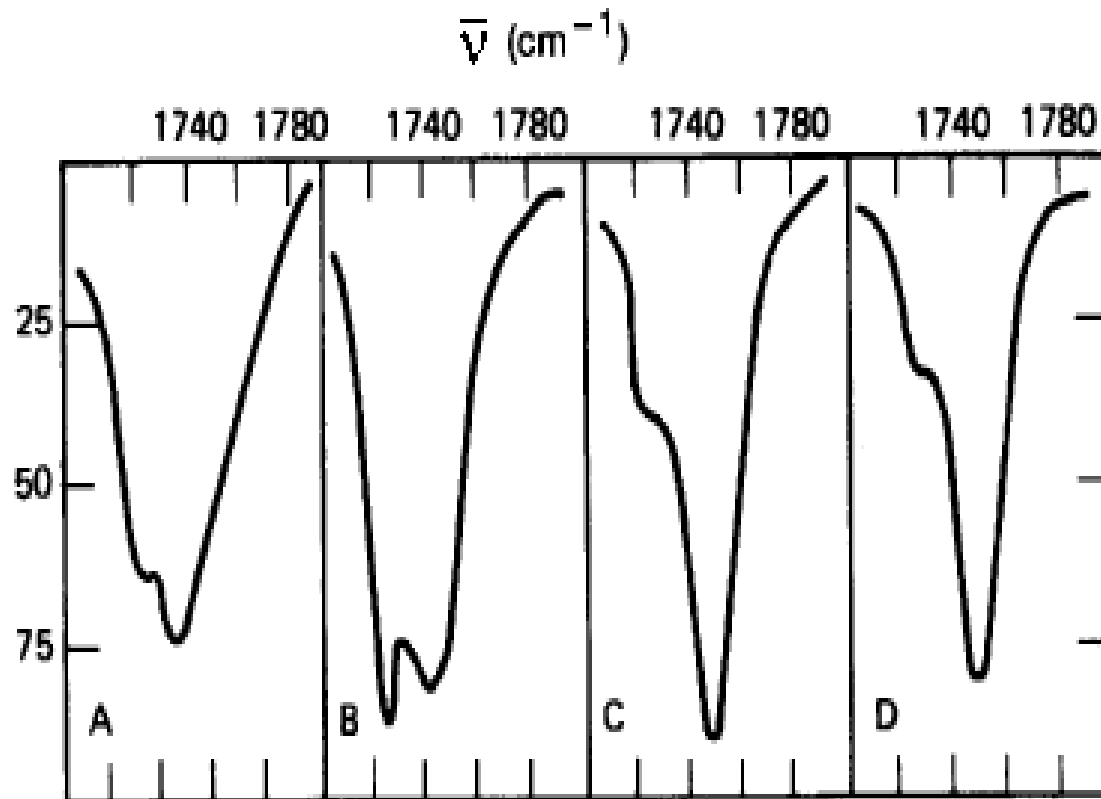
- 3650-3200  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH})$ ,
- 3200-3000  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{C-H})$  (alkeny, Ar)
- 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{C-H})$  ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )
- 2700-2000  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{\text{as}}(\text{X}=\text{Y}=\text{Z})$ , wiąz. potrójne
- 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  
 $\delta(\text{NH}_2)$
- 1500-1350  $\text{cm}^{-1}$  –  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
- 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (Ar)
- 1350-1000  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu(\text{C-O})$

# INTERPRETACJA WIDM MIR

- Nie należy próbować zinterpretować wszystkich istniejących pasm absorpcji
- Badać kolejno podane wyżej zakresy
- Wnioskować zarówno o obecności grup funkcyjnych na podstawie istnienia charakterystycznych pasm absorpcji, jak i o ich braku, gdy pasma nie występują
- UWAGA – położenie pasm może zmieniać się nawet o  $20 \text{ cm}^{-1}$  przy zmianie warunków uzyskiwania widma!!



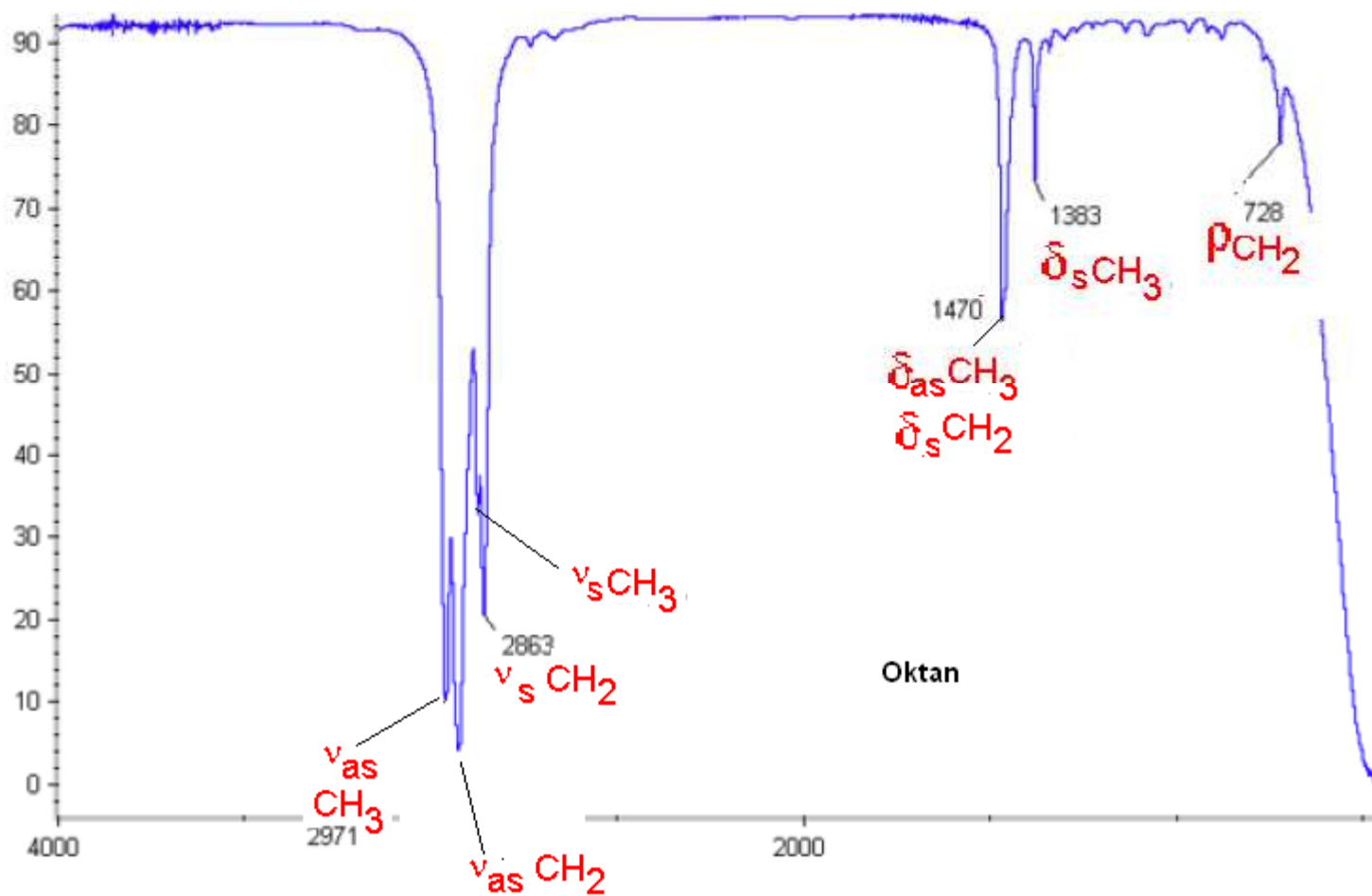
# ZALEŻNOŚĆ WYGLĄDU WIDMA MIR OD WARUNKÓW OTRZYMYWANIA



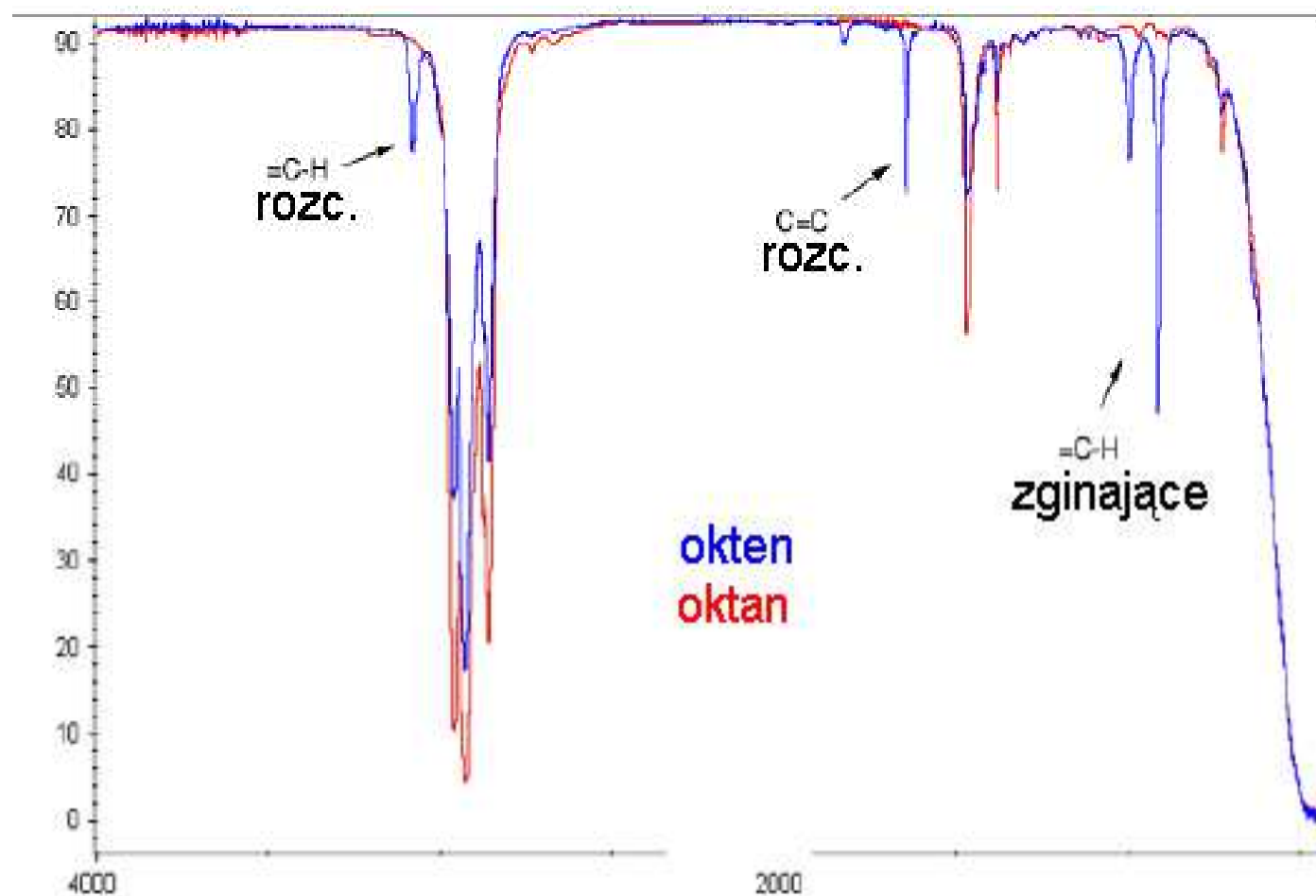
Cyklopentanon

- A - CCl<sub>4</sub>
- B - CS<sub>2</sub>
- C - CHCl<sub>3</sub>
- Film

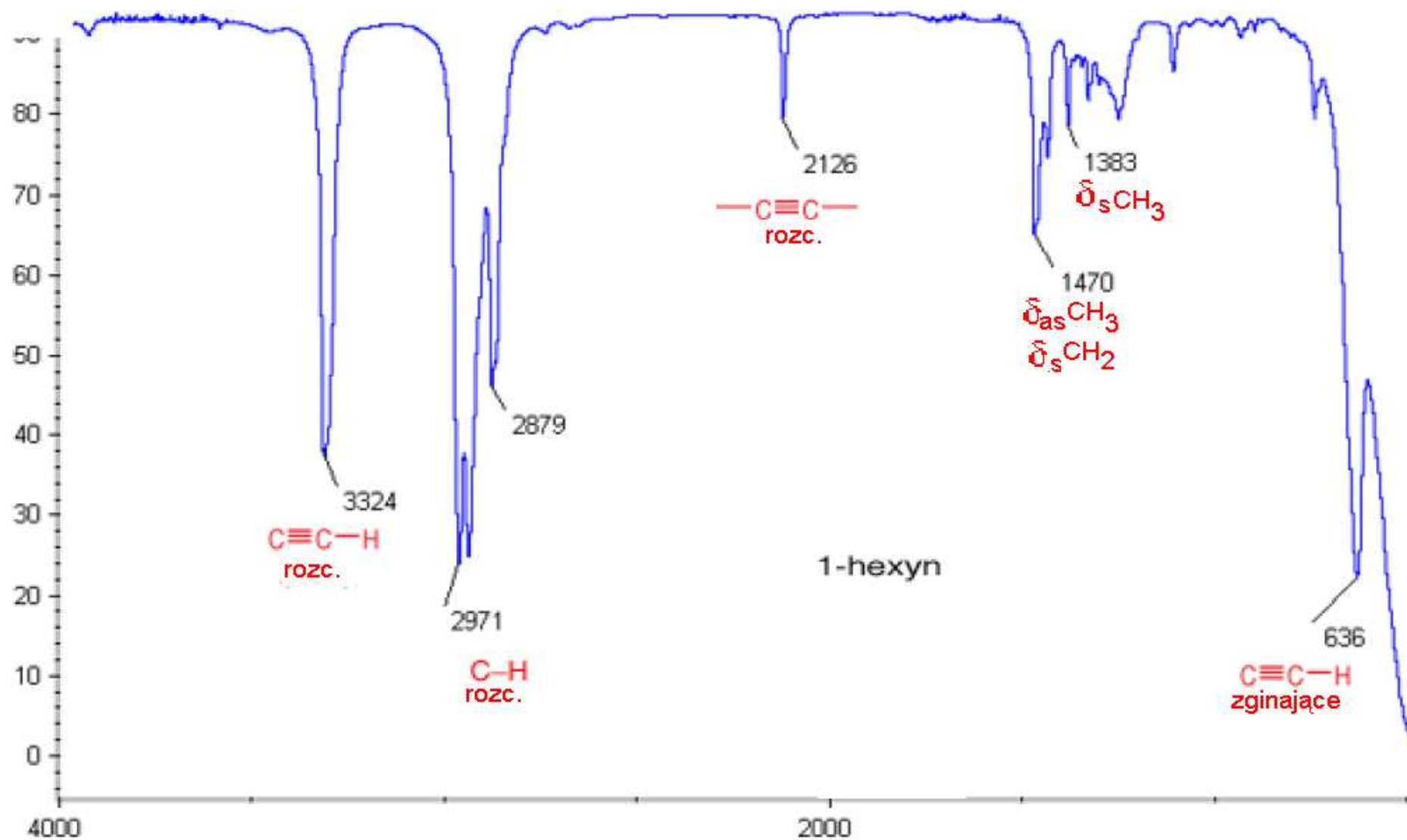
# TYPOWE WIDMO ALKANU



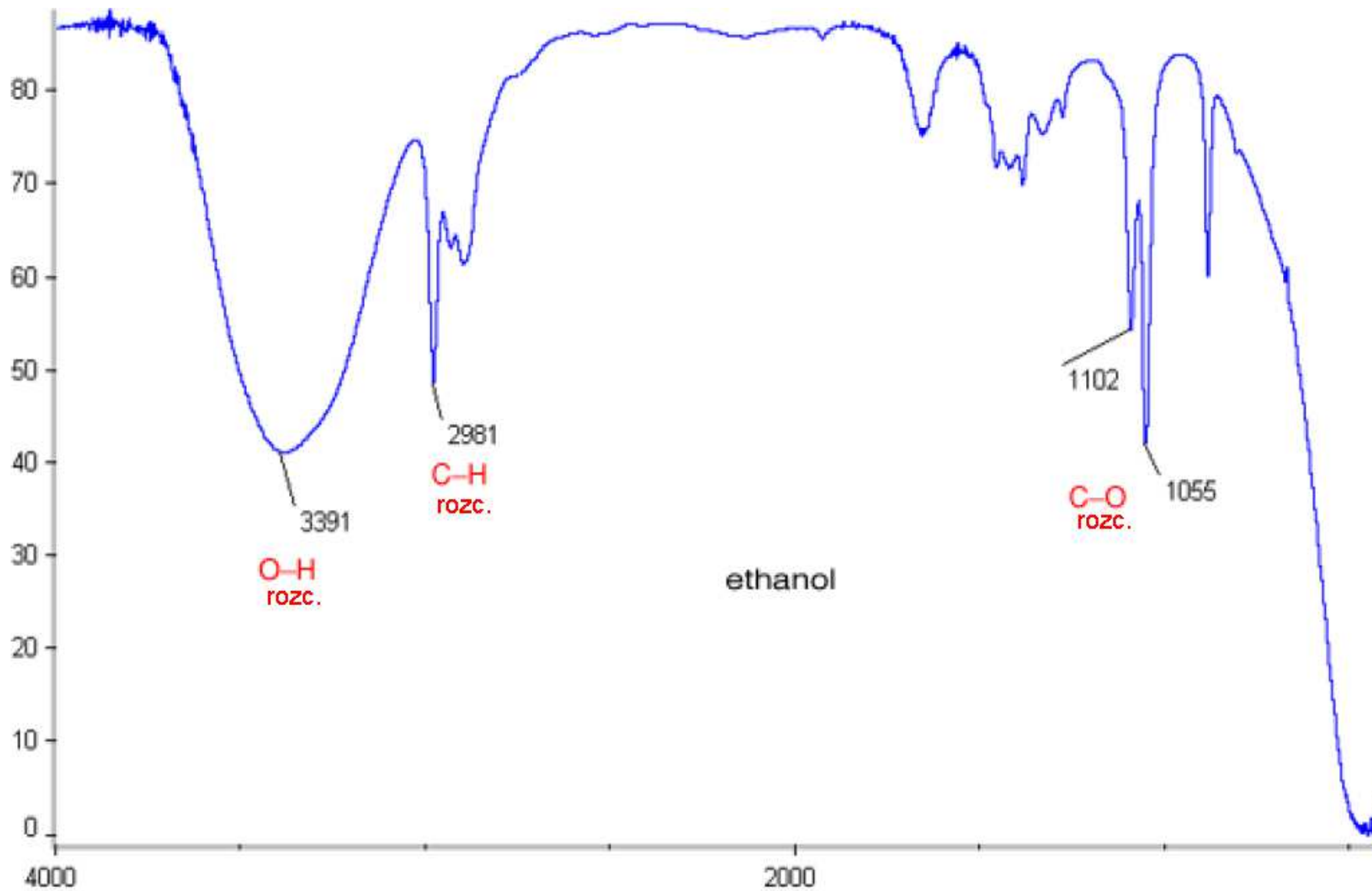
# ALKAN I ALKEN



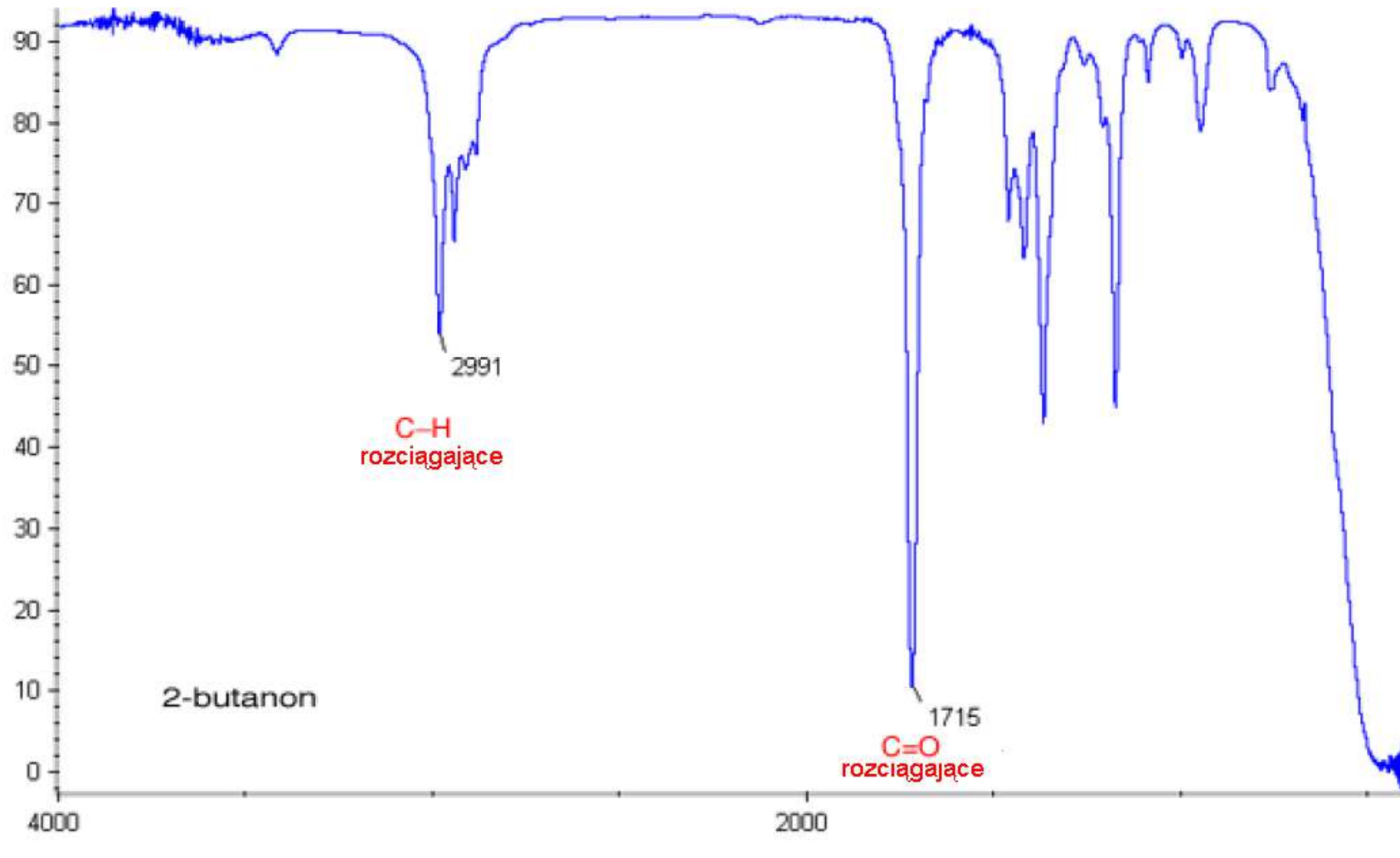
# TYPOWY ALKIN



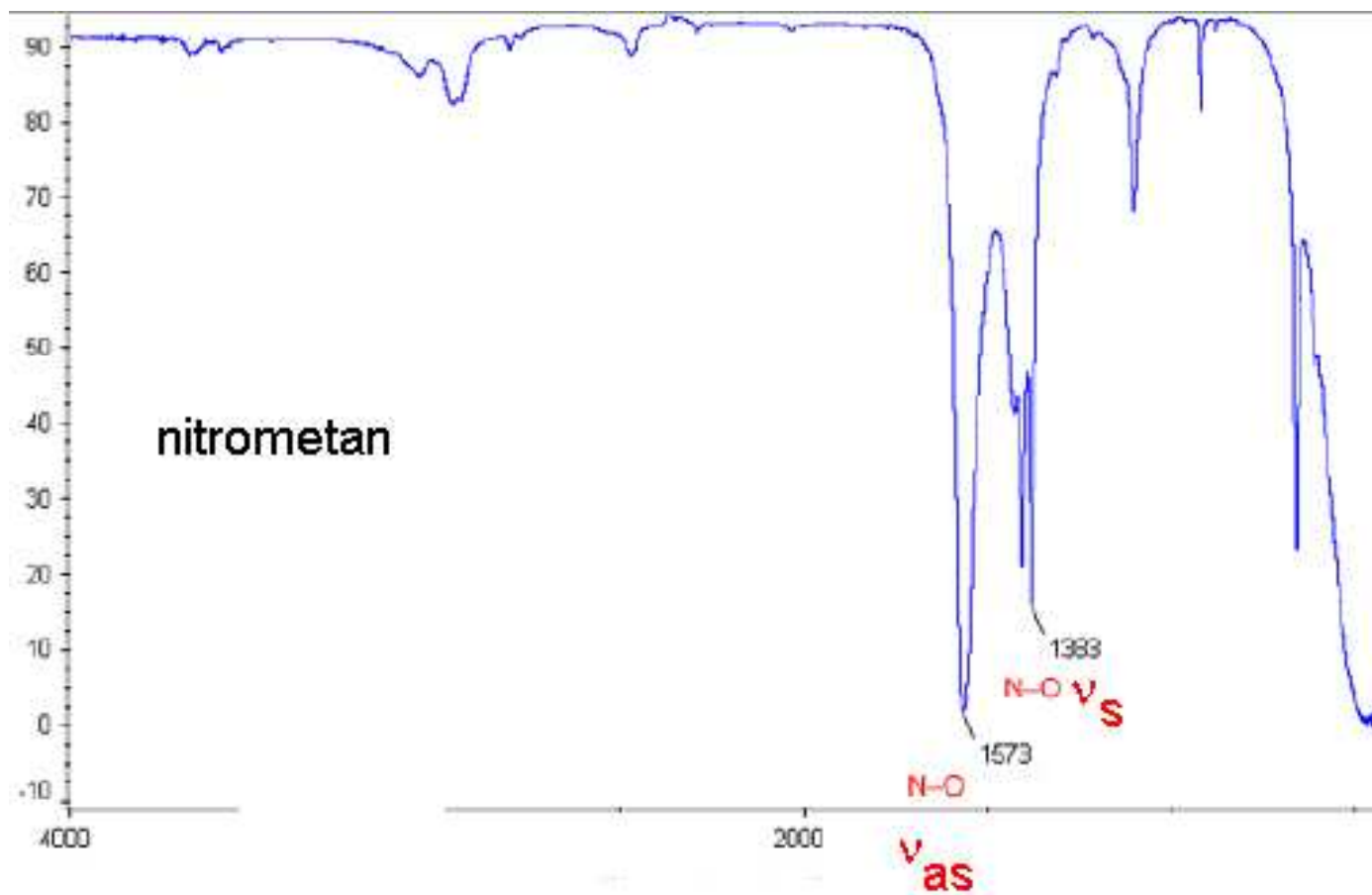
# TYPOWY ALKOHOL ALIFATYCZNY



# TYPOWE WIDMO KETONU ALIFATYCZNEGO



# TYPOWE WIDMO ZWIĄZKU NITROWEGO

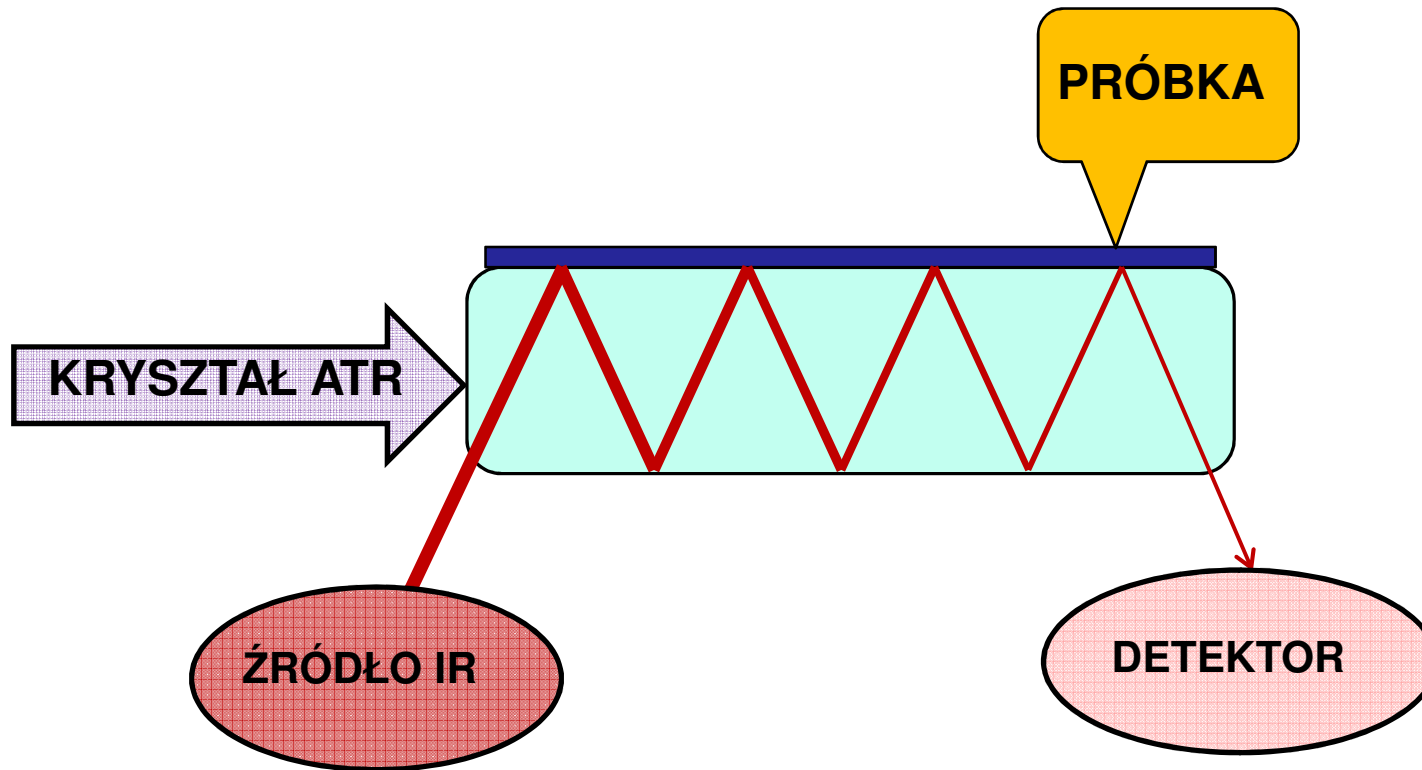


# SPOSOBY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK DO POMIARÓW W ŚWIETLE PRZECHODZĄCYM

- Substancje stałe
  - Pastyłki KBr
  - Roztwory  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$
  - Zawiesina w Nujolu, heksachlorobutadienie, polichlorotrifluoroetylenie – na płytkach NaCl
- Ciecze
  - Cienki film
  - Roztwory  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$
- Gazy – kuwety gazowe



# ATR



# RODZAJE DRGAŃ W NIR

- Nadtony – szczególny przypadek pasm kombinowanych

$$\text{1-szy nadton} \quad 2v = 2 * v$$

$$\text{2-gi nadton} \quad 3v = 3 * v$$

$$\text{3-ci nadton} \quad 4v = 4 * v$$

- Pasma kombinowane

$$v = v_i + v_k + v_m$$

$$v = 2v_i + v_k$$

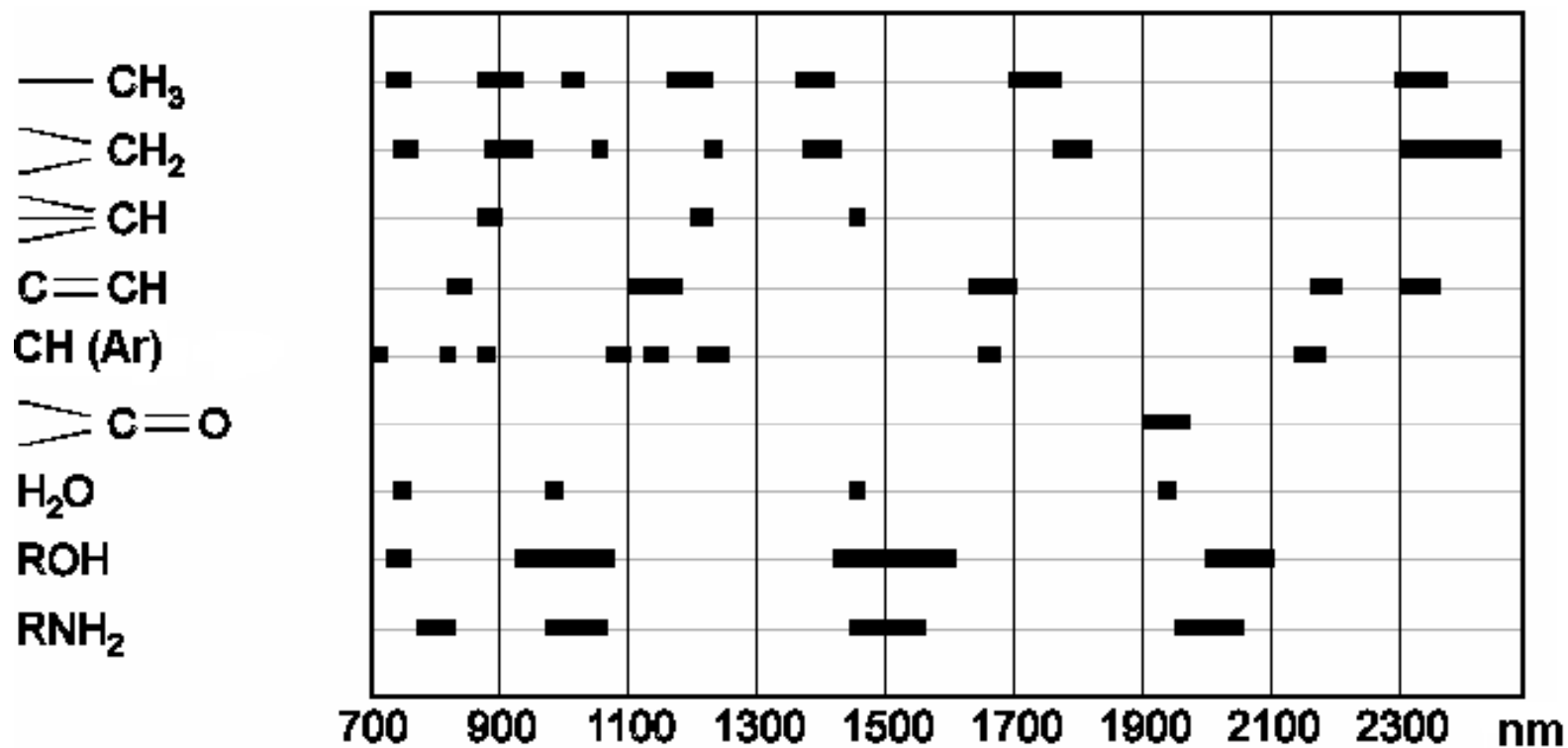
# PASMA KOMBINACYJNE CH<sub>2</sub> W CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>]

Pasmo	v obserwowana	v obliczona	Suma
$\nu_a + \delta_r$	3945	3951	3055+896
$\nu_a + \delta_t$	4196	4211	3055+1156
$\nu_s + \delta_w$	4253	4251	2987+1264

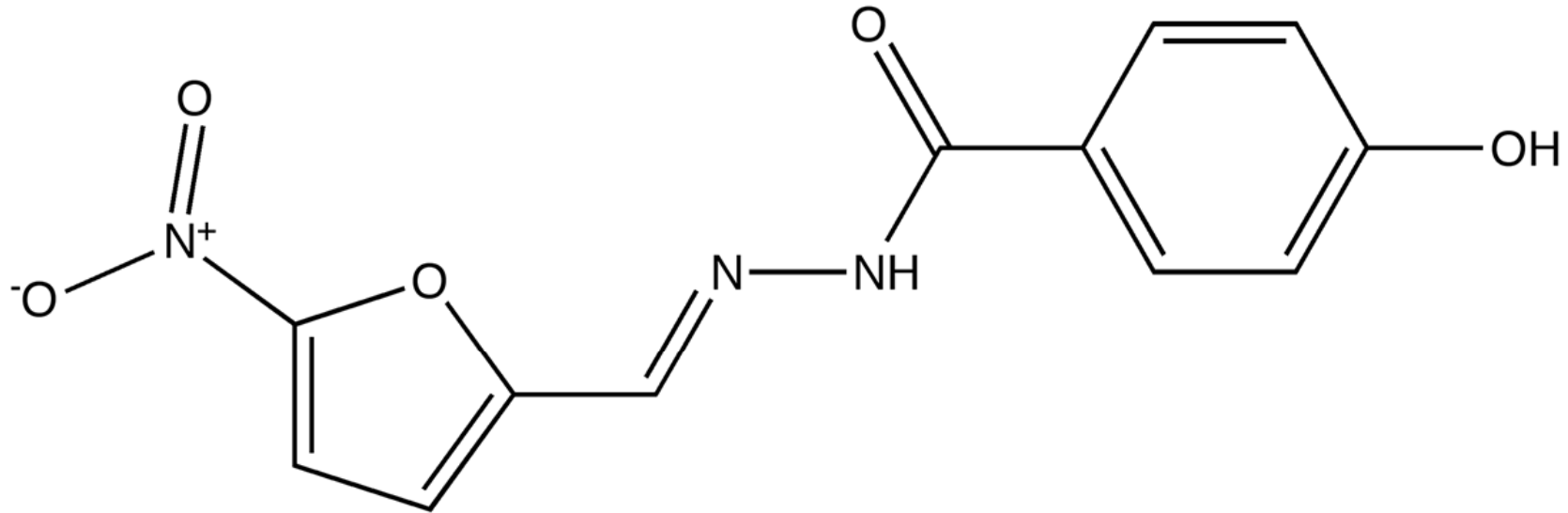
# ABSORBCJA W NIR

- Grupy R-H charakteryzują się najmocniejszymi nadtonami ponieważ mają wysoki moment dipolowy
- Inne silnie absorbujące w NIR grupy to: O-H, N-H, C-H, S-H itp.
- Cząsteczka H<sub>2</sub> nie ma momentu dipolowego, stąd nie absorbuje w NIR
- Większość pasm w NIR tworzą drgania rozciągające R-H lub rozciągająco- zginające R-H

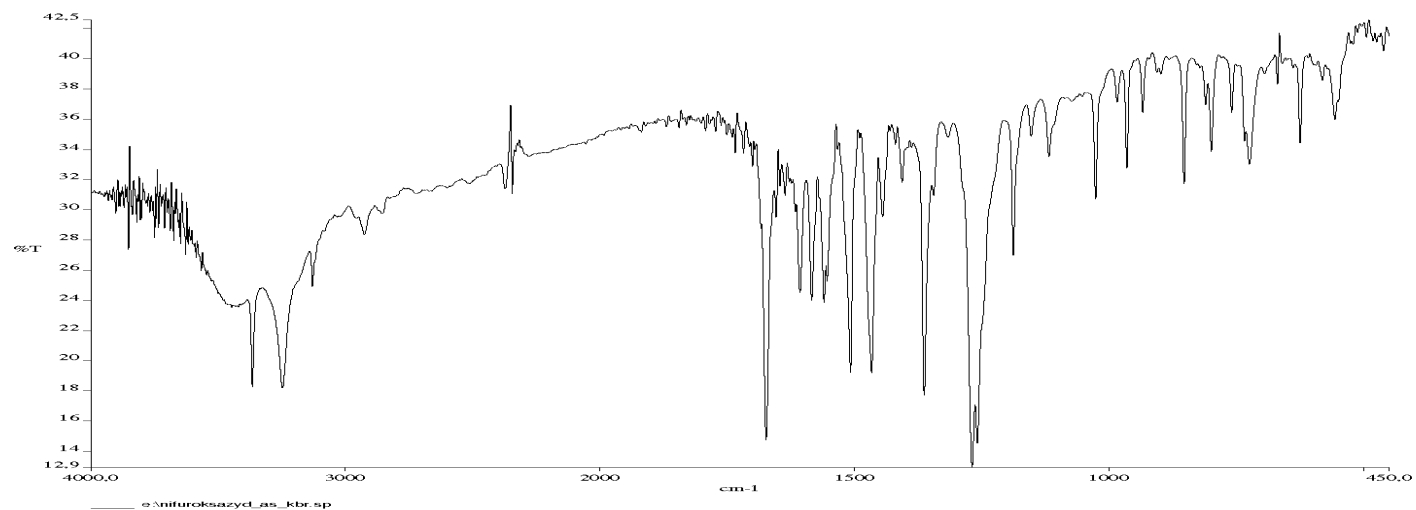
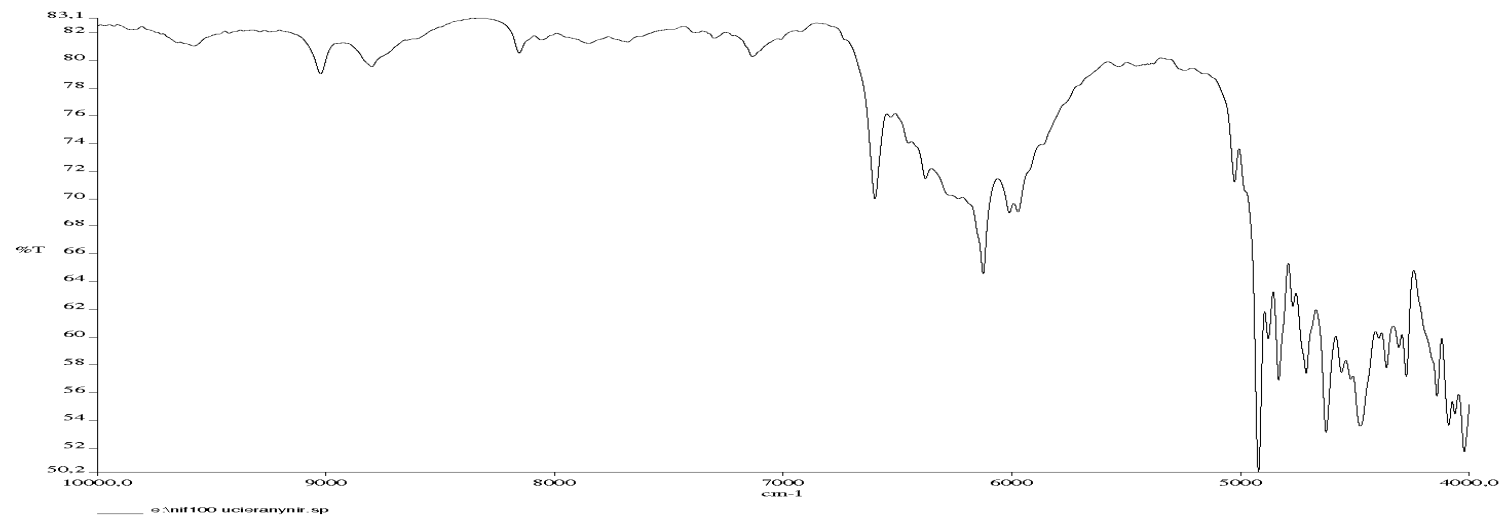
# TYPOWE PASMA ABSORPCJI W NIR



# NIFUROKSAZYD



# WIDMA NIR I IR NIFUROKSAZYDU



# WZGLĘDNE INTENSYWNOŚCI PASM DRGAŃ ROZCIĄGAJĄCYCH C-H

Pasmo	Zakres	Intensywność
Podstawowe (v)	2959-2849 $\text{cm}^{-1}$	1
1 nadton (2v)	5917-5698 $\text{cm}^{-1}$	0,01
2 nadton (3v)	8873-8547 $\text{cm}^{-1}$	0,001
3 nadton (4v)	11834-11390 $\text{cm}^{-1}$	0,0001
4 nadton (5v)	14493-12987 $\text{cm}^{-1}$	0,00005



# PRZYGOTOWANIE PRÓBEK NIR/IR

## MIR:

- Substancje rozcieńczone
  - Pastylka KBr
  - Roztwory ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ )
  - Zawiesina w Nujolu
- Technika ATR – mogą być substancje nierozcieńczane

## NIR:

- Brak konieczności obróbki wstępnej próbek

# NIR a IR

	IR	NIR
Zakres	4000-400 $\text{cm}^{-1}$	12500-4000 $\text{cm}^{-1}$
Obserwowane pasma	Tony podstawowe	Nadtony, pasma kombinowane
Technika	Absorpcyjna	Absorpcyjna
Przygotowanie próbki	Tak (z wyjątkiem ATR)	Nie
Selektywność strukturalna	Wysoka	Niska

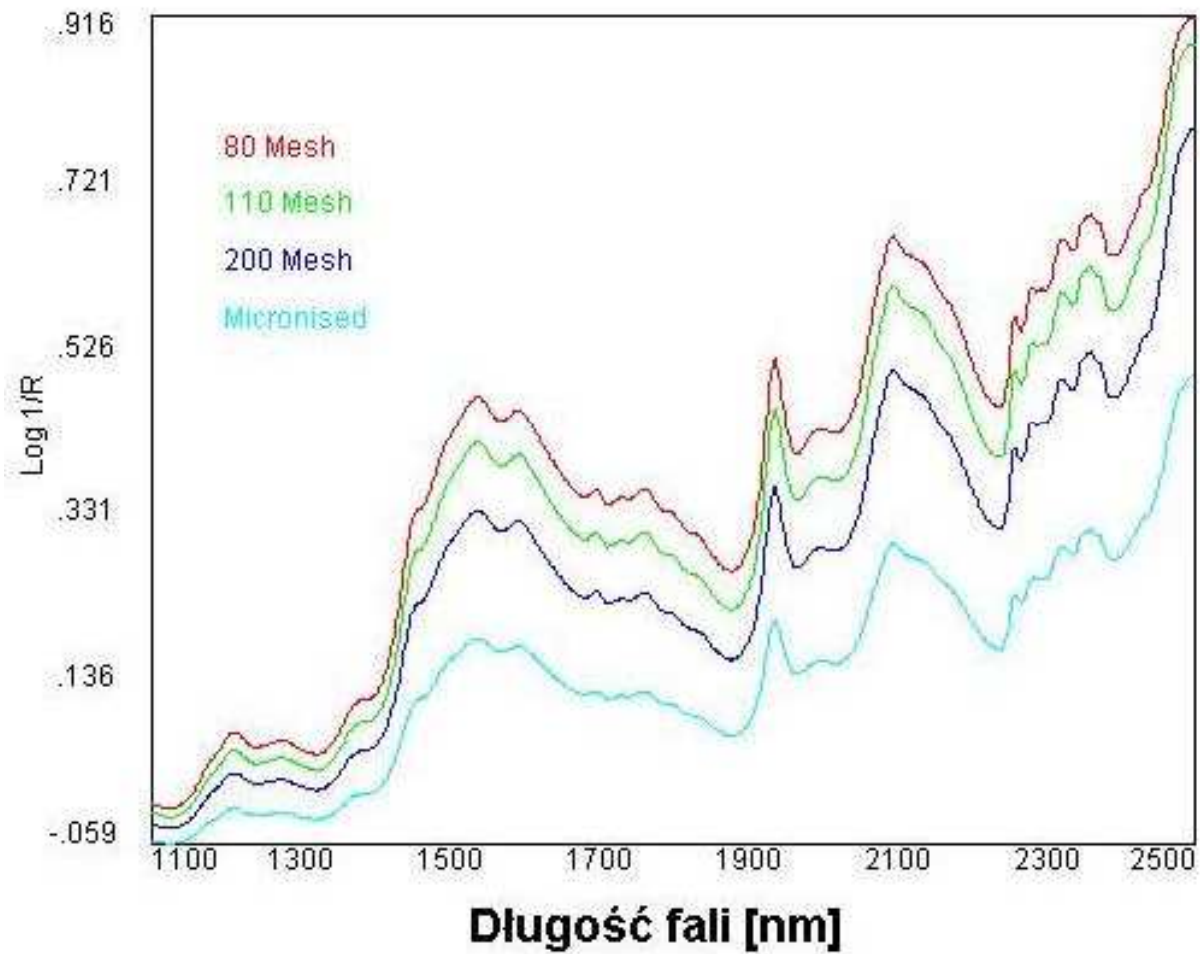
# ZASTOSOWANIA NIR

- Produkty spożywcze
  - Wyroby mleczne
  - Wyroby piekarnicze
  - Napoje
  - Produkty mięsne i rybne
- Wyroby włókiennicze (włókna naturalne i sztuczne) i polimery
- Przemysł petrochemiczny
- Przemysł farmaceutyczny
- Medycyna laboratoryjna
- Kontrola procesów przemysłowych
- Analiza kryminalistyczna

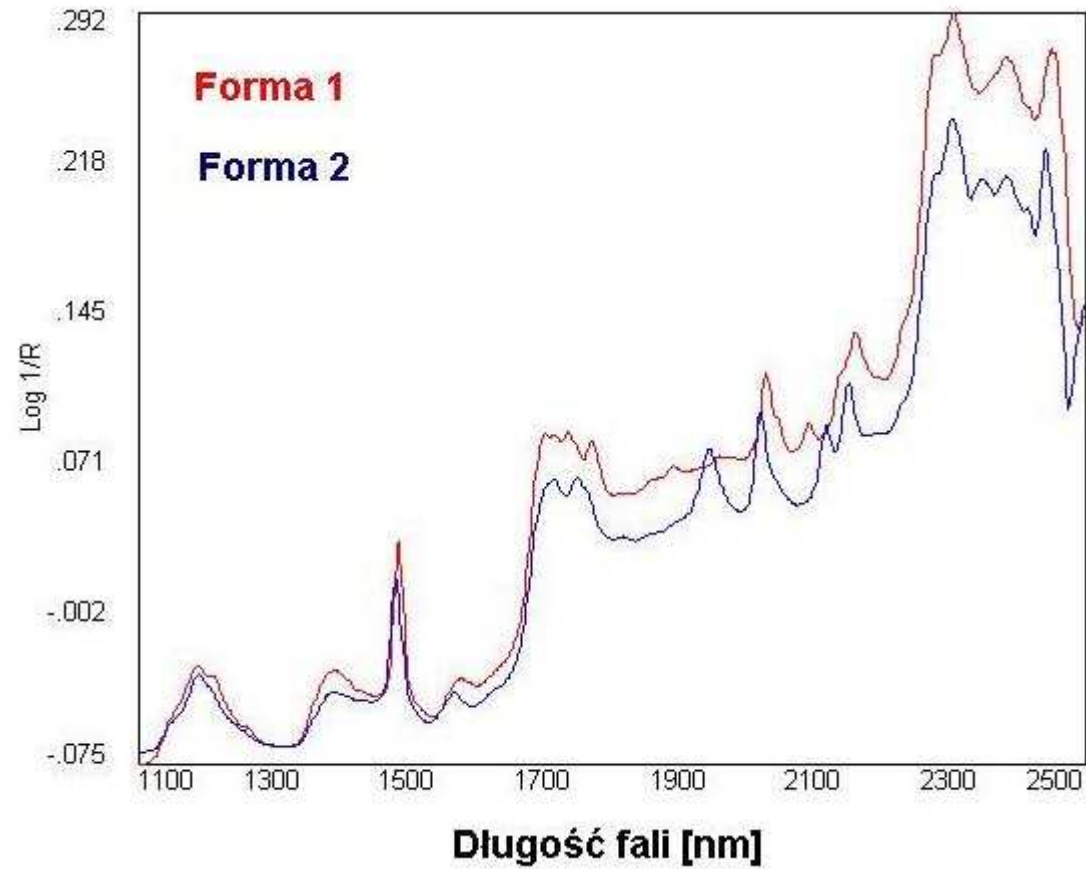
# ZASTOSOWANIA NIR W PRZEMYŚLE FARMACEUTYCZNYM

- Sprawdzanie tożsamości i jakości surowców
  - Badanie stopnia rozdrobnienia surowców
  - Badania polimorfizmu
- Optymalizacja procesów suszenia
- Optymalizacja procesów mieszania
- Badanie twardości tabletek
- Oznaczanie zawartości substancji czynnych i pomocniczych

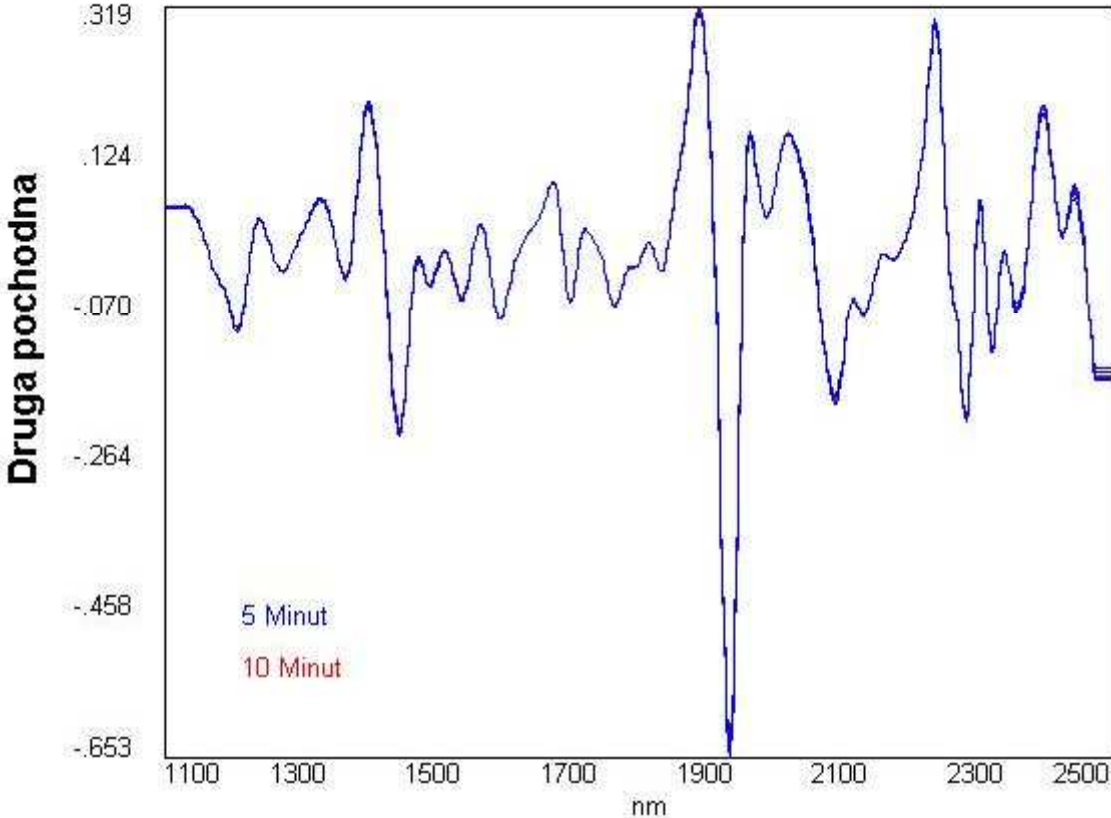
# RÓŻNE RODZAJE LAKTOZY



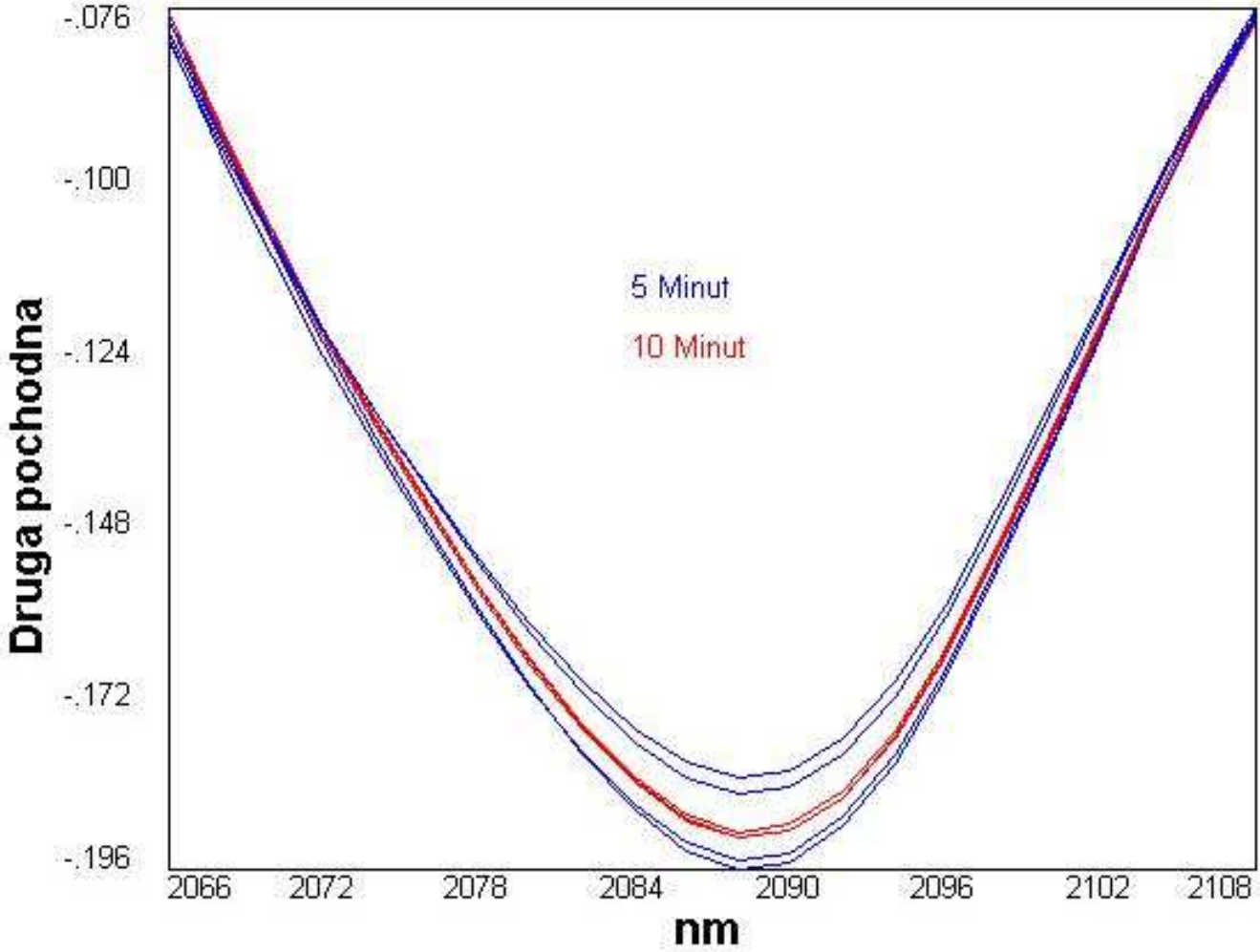
# ROZRÓŻNIANIE FORM POLIMORFICZNYCH



# OPTIMALIZACJA PROCESU MIESZANIA

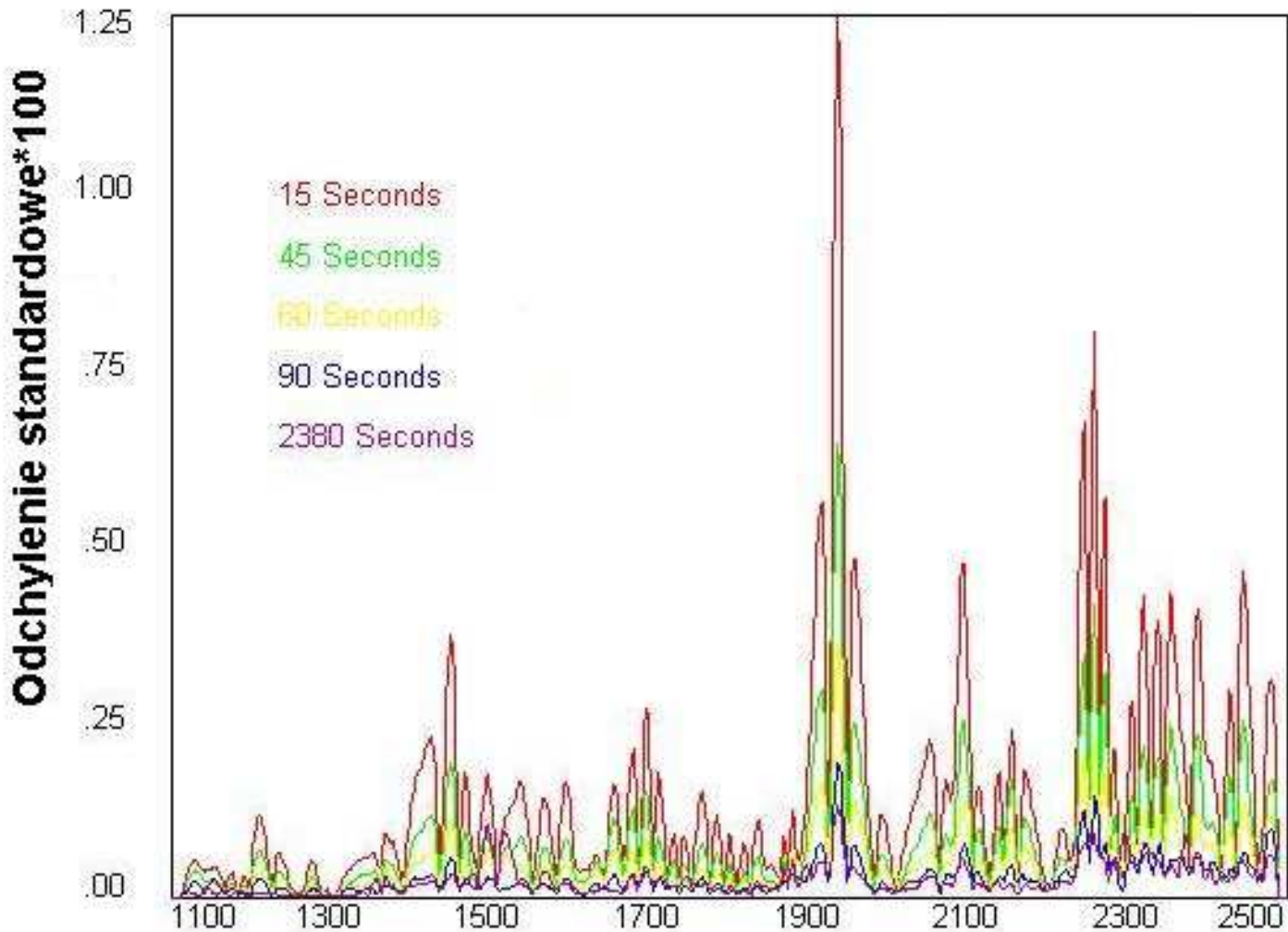


# OPTYMALIZACJA PROCESU MIESZANIA

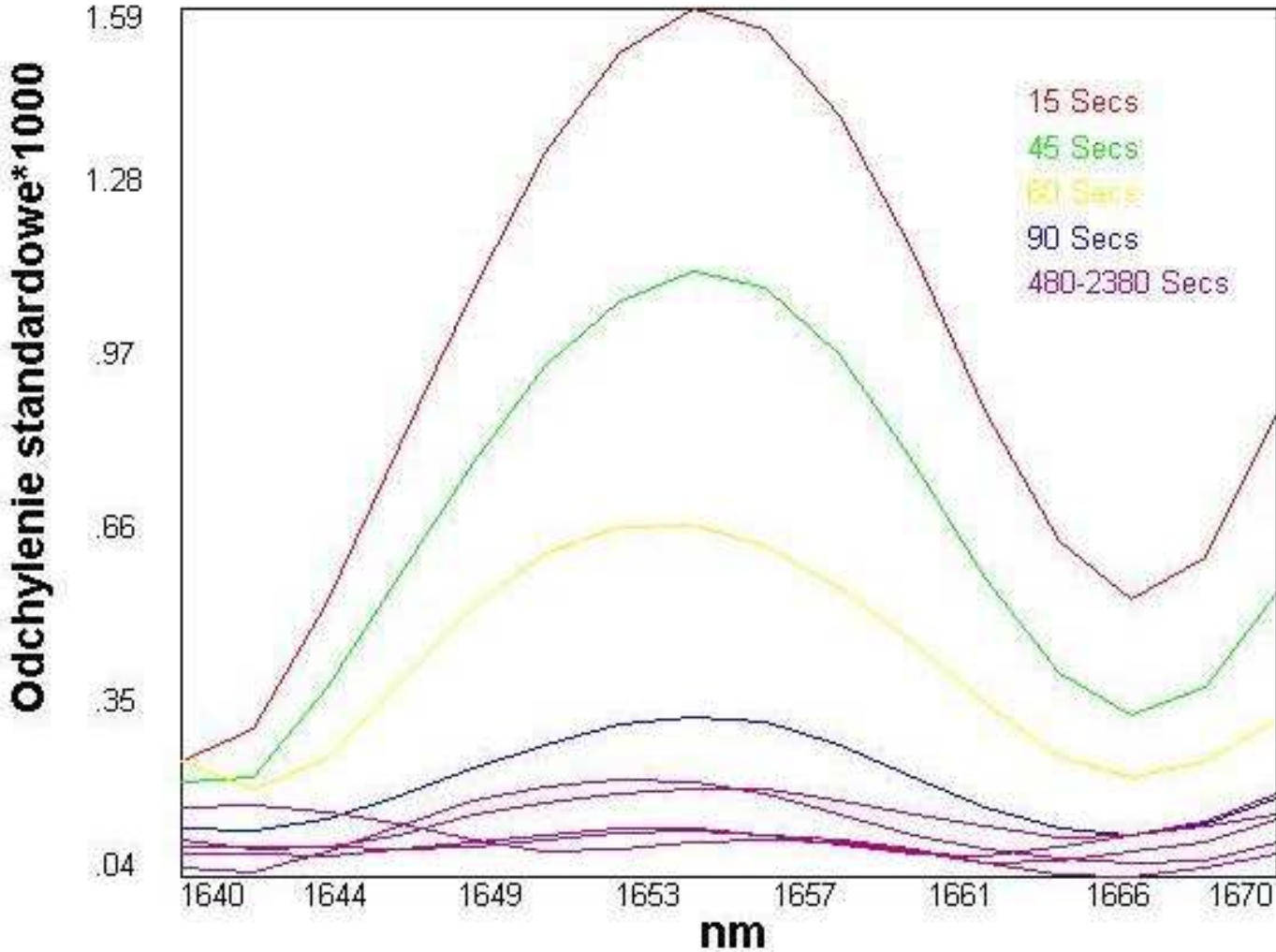




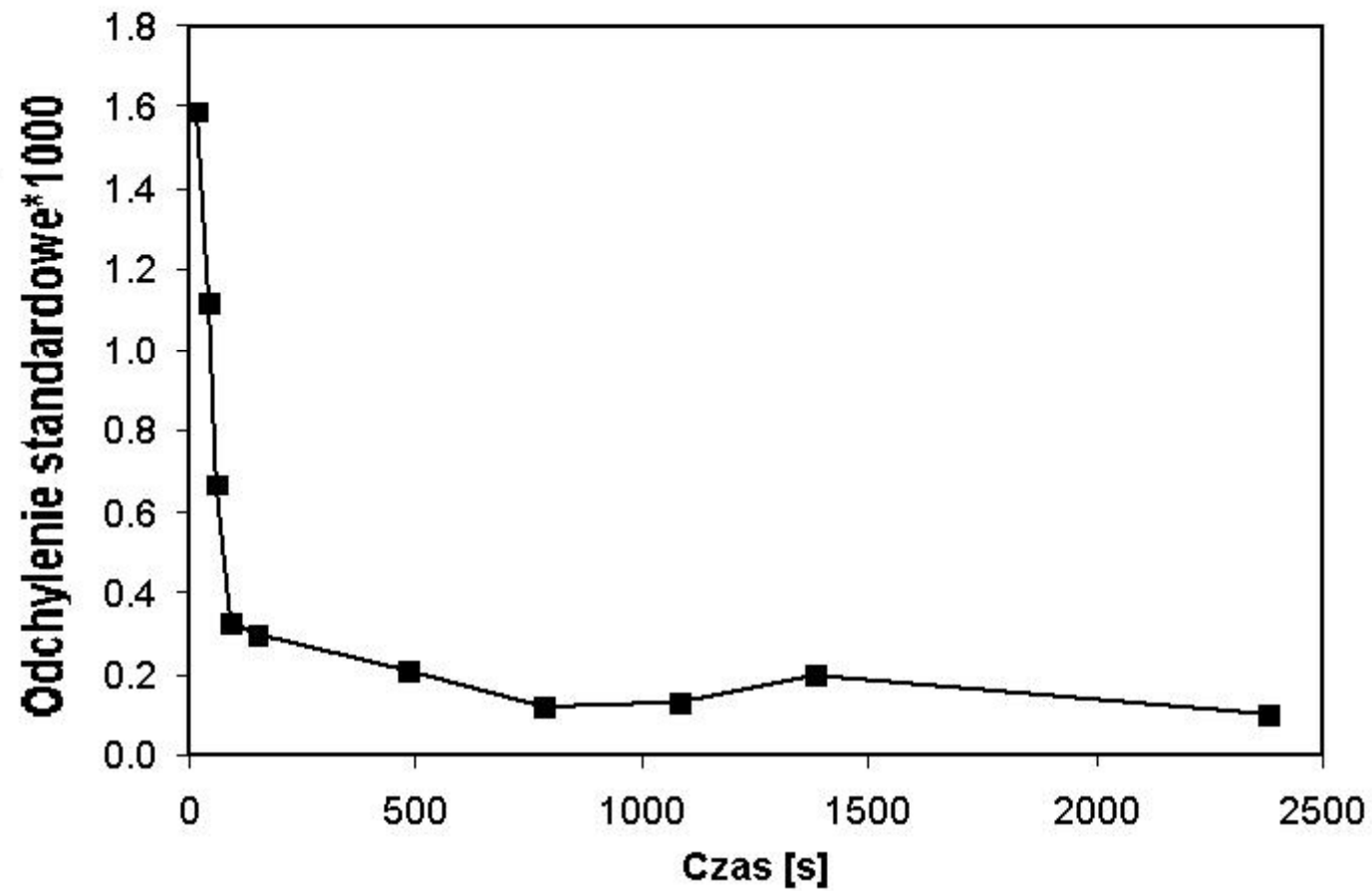
# OPTYMALIZACJA PROCESU MIESZANIA



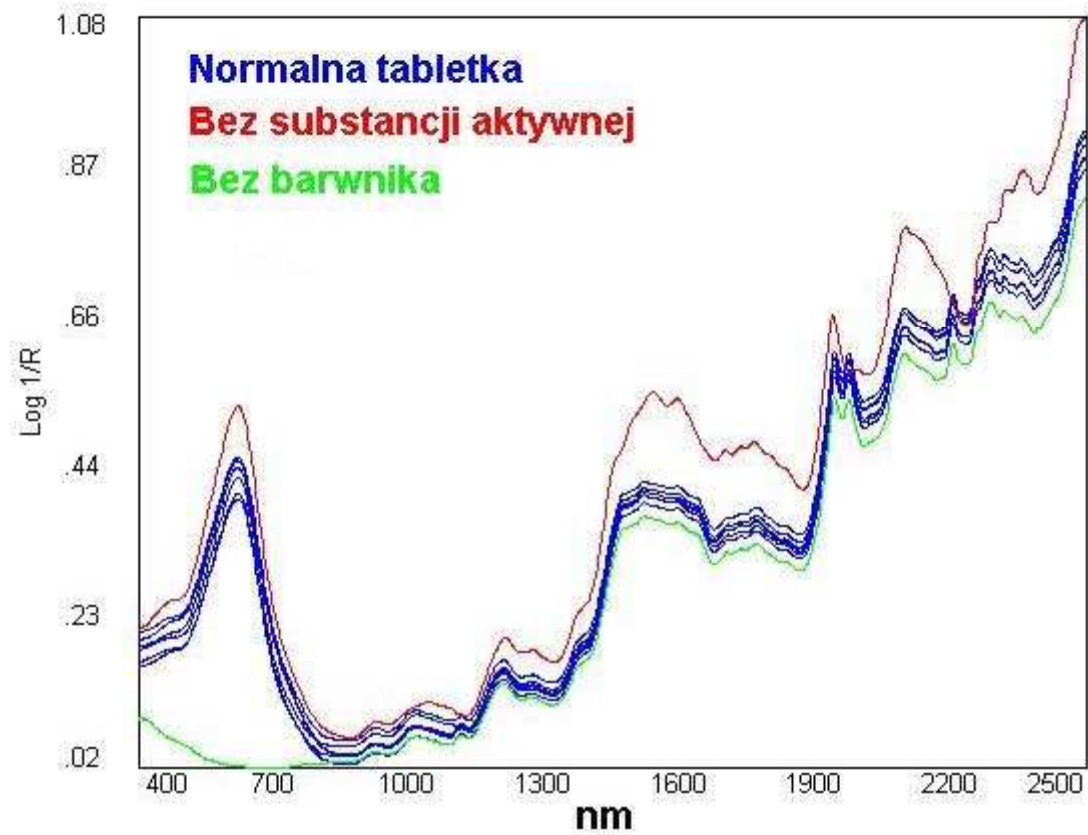
# OPTYMALIZACJA PROCESU MIESZANIA



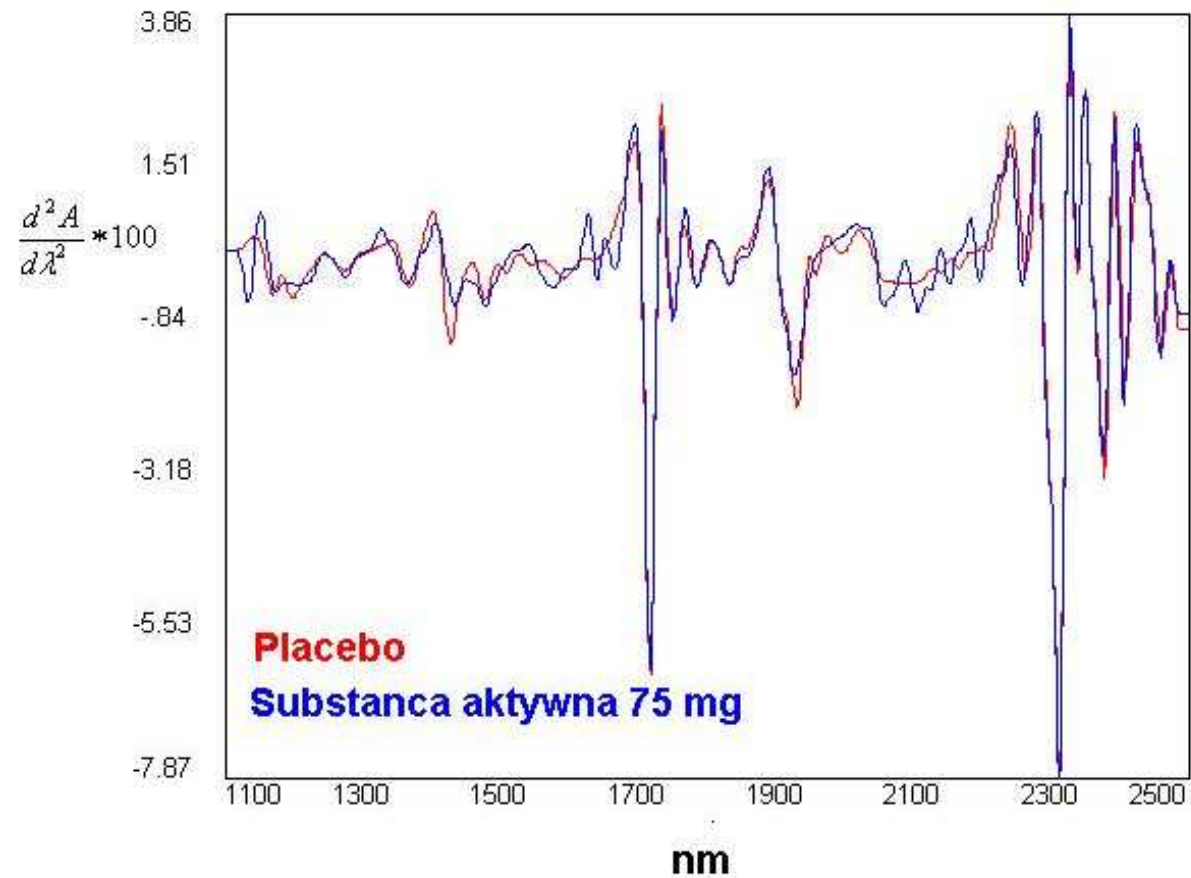
# OPTYMALIZACJA PROCESU MIESZANIA



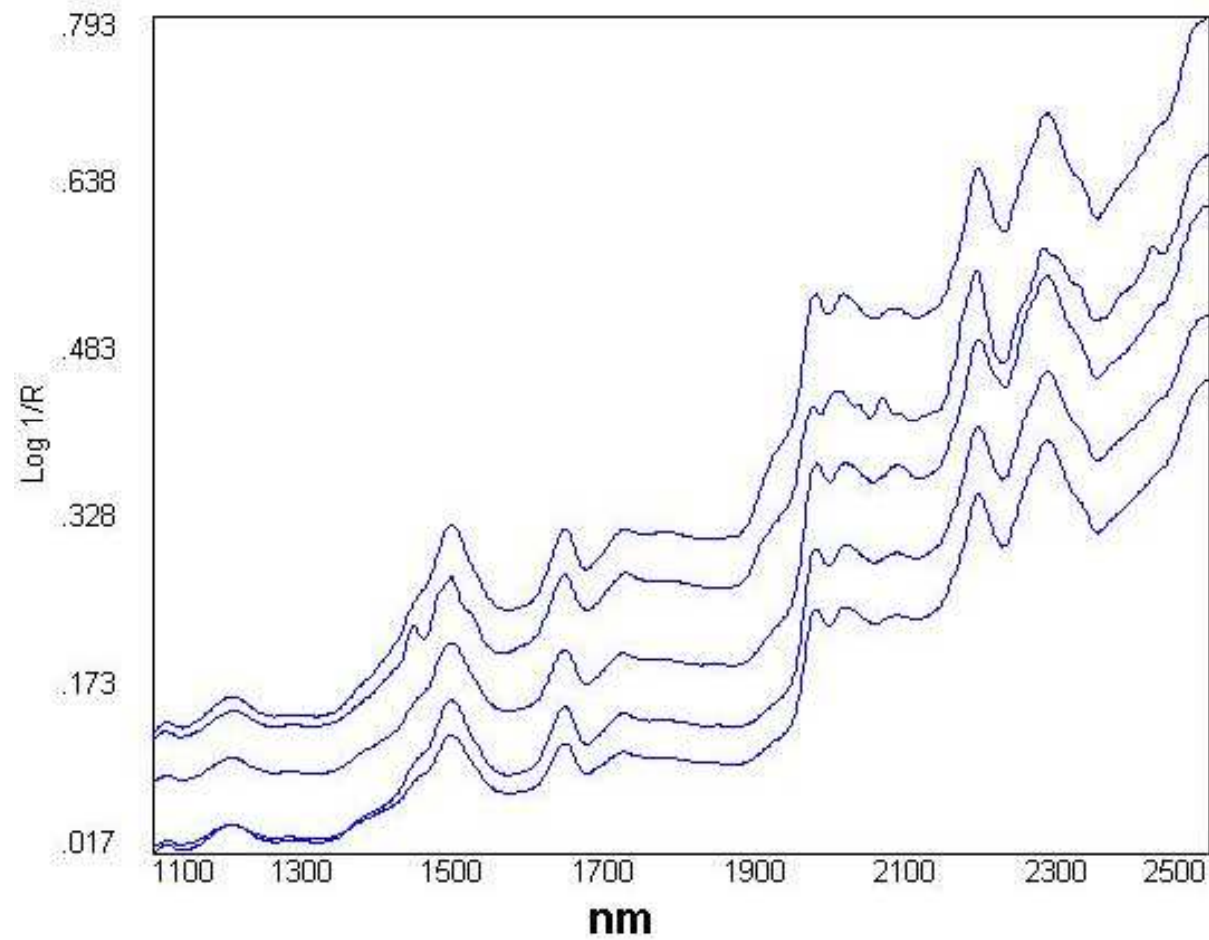
# BADANIE PODOBIEŃSTWA TABLETEK



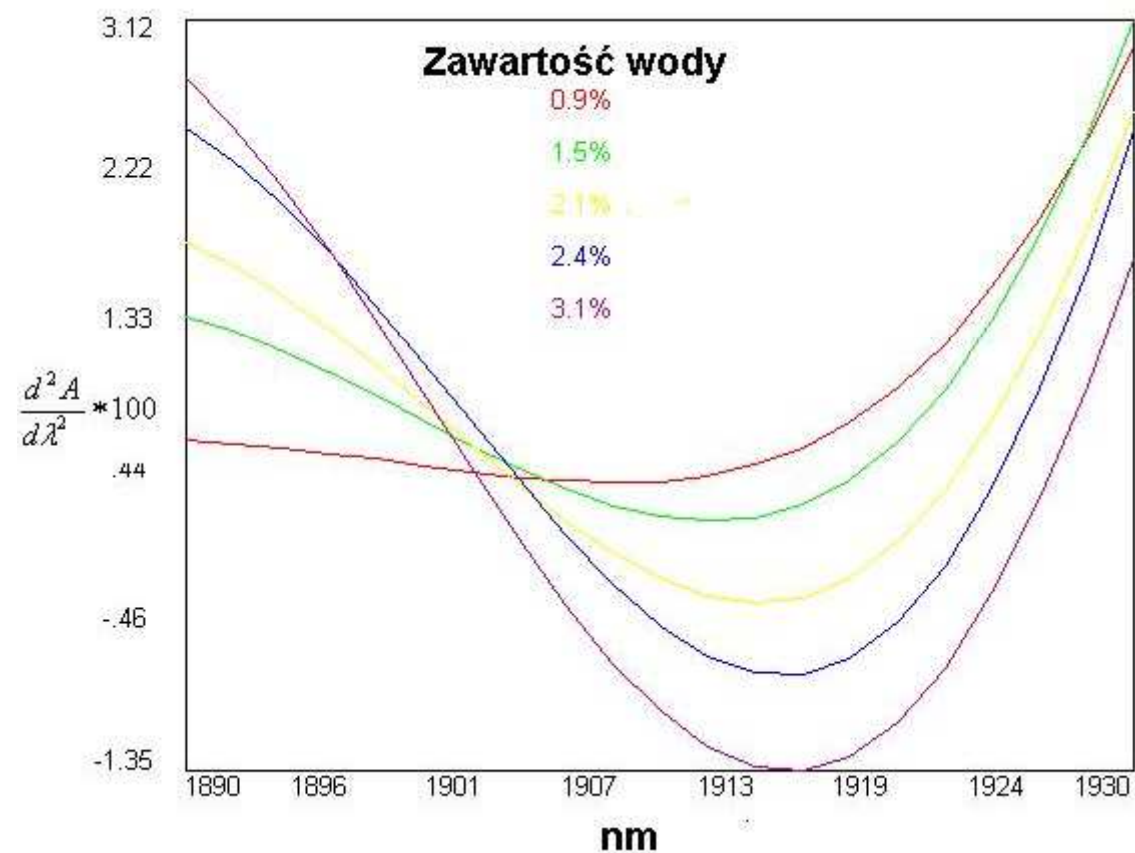
# BADANIE TABLETEK PRZEZ BLISTRY



# BADANIE LIOFILIZATU W FIOŁKACH



# BADANIE ZAWARTOŚCI WODY



# BADANIE ZAWARTOŚCI WODY

