



**Politechnika Łódźka**  
**Wydział Chemiczny**  
**Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej**

**INSTRUKCJA LABORATORIUM**

**z przedmiotu**

**ANALIZA INSTRUMENTALNA II**

**dla kierunku CHEMIA (II stopień)**

**Instrukcja do ćwiczenia nr 5**

**"Analiza jakościowa i ilościowa wybranych związków  
organicznych metodą spektroskopii Ramana"**

Opracowanie: dr hab. inż. Beata Brożek-Pluska, prof. uczelni  
dr inż. Monika Kopeć

Łódź, 2023

## Spis treści

<b>1. Cel ćwiczenia.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Wprowadzenie .....</b>	<b>2</b>
<b>3. Wykonanie ćwiczenia.....</b>	<b>6</b>
<b>4. Opracowanie sprawozdania .....</b>	<b>6</b>

### 1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z podstawowymi informacjami dotyczącymi zastosowania spektroskopii Ramana w analizie jakościowej i ilościowej. Ćwiczenie pozwoli udowodnić, iż spektroskopia Ramana jest narzędziem umożliwiającym jednoznaczną identyfikację związków organicznych w oparciu o widmo oscylacyjne, szczególnie w zakresie fingerprint, a wprost proporcjonalna relacja między intensywnością pasma a stężeniem analitu umożliwia uzyskanie informacji o stężeniu związku badanego w próbce. Po wykonaniu ćwiczenia student będzie umiał rozróżnić widma ramanowskie różnych klas związków organicznych i poprawnie przypisać drgania charakterystyczne w poszczególnych grupach funkcyjnych będących składowymi substancji organicznych.

### 2. WPROWADZENIE

Mechanizm rozpraszania ramanowskiego można wyjaśnić w oparciu o teorię polaryzowalności Placzka. Zgodnie z tą teorią, cząsteczka jest zbiorem ładunków elektrycznych zarówno dodatnich jak i ujemnych. Nośnikami ładunków dodatnich są zrzęby atomowe, zaś nośnikami ładunków ujemnych są elektrony walencyjne. Kiedy składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego oddziałuje z nimi, indukuje w molekułe moment dipolowy  $\mu_{ind}$ , który proporcjonalny jest do natężenia  $E$  składowej elektrycznej pola elektromagnetycznego, gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest polaryzowalność molekuly  $\alpha$ .

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

Zmiana natężenia składowej elektrycznej promieniowania następuje w sposób periodyczny jako funkcja czasu  $t$

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

Gdzie  $E_0$  to amplituda natężenia  $E$ , natomiast  $\nu_0$  jest częstością promieniowania. Indukowany moment dipolowy drga z częstością  $\nu_0$

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

Każdy dipol, który drga staje się źródłem promieniowania o intensywności  $I$ , która proporcjonalna jest do kwadratu jego amplitudy  $M_{ind}$  oraz do czwartej potęgi częstości jego drgania

$$I \sim M_{ind}^2 v_0^4$$

Amplituda indukowanego momentu  $M_{ind} = \alpha E_0$  oraz cząsteczka jako drgający dipol są źródłem promieniowania, które wysyłane jest we wszystkich kierunkach, zaś jego intensywność wyraża się

$$I \sim \alpha^2 E_0^2 v_0^4$$

Zjawisko to nazywane jest rozpraszaniem promieniowania, a promieniowanie rozproszone ma częstość  $\nu_0$ , która jest taka sama jak częstość promieniowania padającego. Taki typ rozpraszania nazwany został rozpraszaniem Rayleigha.

Polaryzowalność to potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym. Podczas drgania normalnego, które powoduje periodyczne zmiany struktury szkieletu zrębów atomowych może także nastąpić periodyczna zmiana siły wiązania elektronów w cząsteczce, tak więc polaryzowalność może stać się funkcją współrzędnej normalnej drgania

$$\alpha = f(q)$$

Po rozwinięciu w szereg Maclaurina oraz założeniu, że wychylenie  $q$  jest bliskie zera otrzymuje się

$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \dots$$

Po zastosowaniu przybliżenia harmonicznego otrzymuje się

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q \cos 2\pi \nu t$$

W powyższym wzorze  $\nu$  to częstość drgania normalnego, a  $Q$  to jego amplituda. W zależności tej wynika, że polaryzowalność zmienia się z częstością drgania normalnego. Dzieje się tak tylko wtedy, gdy  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$  nie jest równe zero. Otrzymuje się wtedy:

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu t)$$

Po zastosowaniu do powyższego równania wzoru trygonometrycznego:

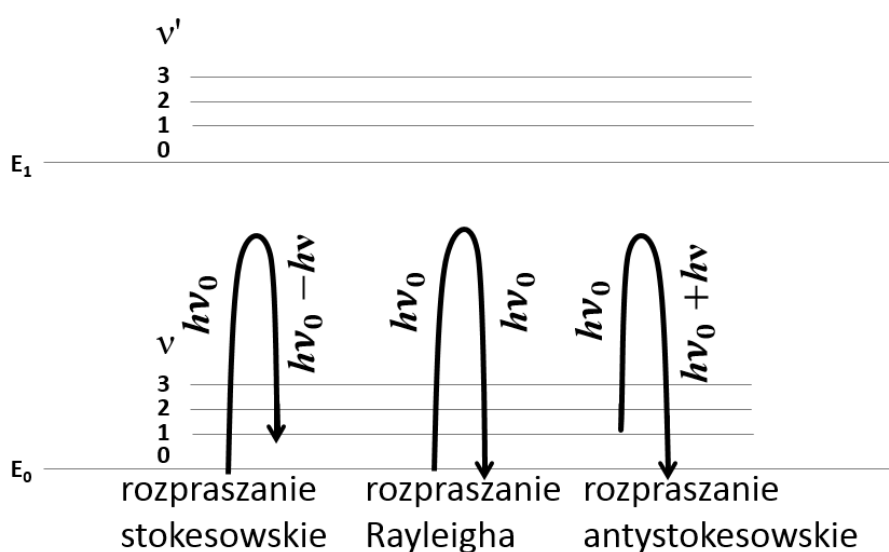
$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta)$$

otrzymuje się

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu) t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu) t$$

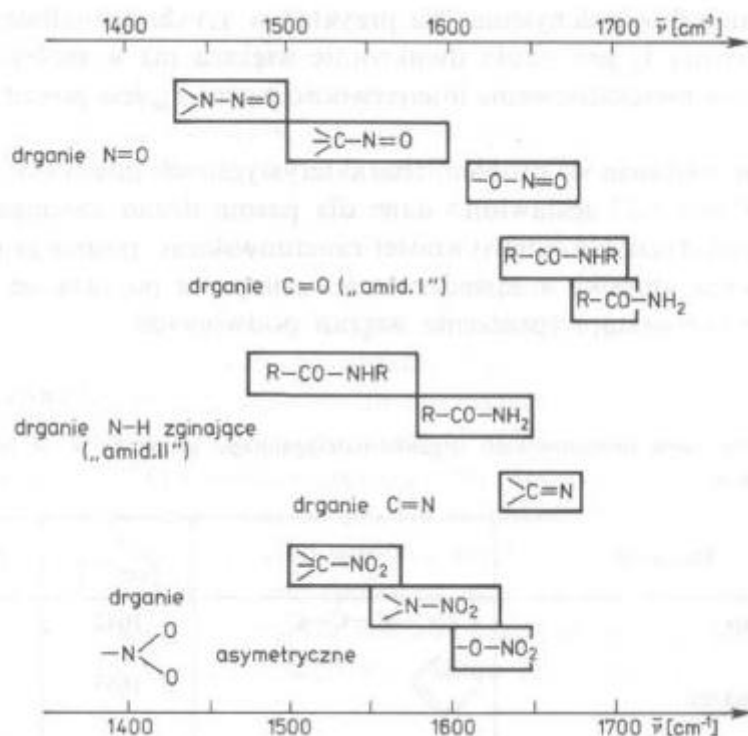
Drgający moment dipolowy może być źródłem promieniowania rozproszonego o trzech częstościach  $\nu_0, \nu_0 - \nu, \nu_0 + \nu$ . W przestrzeń wysyłane są fale o trzech częstościach:

$\nu_0$  to częstość promieniowania wzbudzającego,  $\nu_0 - \nu$  to różnica częstości  $\nu_0$  oraz częstości drgania normalnego  $\nu$ ,  $\nu_0 + \nu$  to suma częstości  $\nu_0$  oraz częstości drgania normalnego. Jeżeli fotony padającego promieniowania o częstości  $\nu_0$  nie są dopasowane do poziomów energetycznych cząsteczki mogą być tylko rozproszone. Natomiast jeśli cząsteczka na skutek oddziaływania z promieniowaniem powraca na ten sam poziom, występuje wtedy rozpraszanie rayleighowskie, gdzie częstość fotonu pozostaje bez zmiany. Natomiast gdy cząsteczka po oddziaływaniu z promieniowaniem przenosi się na wyższy poziom oscylacyjny a rozproszony foton jest pomniejszony o różnicę energii oscylacyjnych poziomów  $h\nu_0$ . Otrzymuje się wtedy pasmo stokesowskie. Gdy cząsteczka przed oddziaływaniem znajdowała się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym rozproszony foton jest zwiększony o różnicę energii  $h\nu$  poziomów oscylacyjnych. Otrzymuje się wtedy pasmo antystokesowskie. Przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi przedstawione zostały na rysunku 1.



Rysunek 1 Przejścia między poziomami energetycznymi cząsteczki;  $E_0$  i  $E_1$ -poziomy elektronowe (podstawowy i wzbudzony)  $u$ -poziomy oscylacyjne w obrębie poziomów elektronowych  $E_0$  i  $E_1$ .

Na podstawie zarejestrowanego widma Ramana i tablic częstości charakterystycznych dla poszczególnych grup funkcyjnych możliwa jest analiza różnych substancji. Na rysunku 2 przedstawiono fragment tablicy korelacyjnej częstości drgań w związkach organicznych:



Rysunek 2 Tablica korelacyjna częstości drgań dla związków organicznych

Tabela 1 zawiera częstości drgań charakterystyczne dla poszczególnych grup funkcyjnych.

Tabela 1 Częstości drgań charakterystyczne dla poszczególnych grup funkcyjnych

Typ wiązania	Typ związku chemicznego	Częstości [1/cm]	Typ drgania
C-H	alkany	2960-2850 1470-1350	rozciągające nożycowe i zginające
C-H	alkeny	3080-3020 1000-675	rozciągające zginające
C-H	pierścienie aromatyczne podstawiony pierścień fenyłowy podstawiony pierścień fenyłowy- nadtony	3100-3000 870-675 2000-1600	rozciągające zginające region charakterystyczny
C-H	alkiny	3333-3267 700-610	rozciągające zginające
C=C	alkeny	1680-1640	rozciągające
C≡C	alkiny	2260-2100	rozciągające
C=C	pierścienie aromatyczne	1600,1500	rozciągające
C-O	alkohole, etery, kwasy karboksylowe, estry	1260-1000	rozciągające
C=O	aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry	1760-1670	rozciągające
O-H	alkohole, fenole alkohole, fenole związane wodorowo kwasy karboksylowe	3640-3160 3600-3200 3000-2500	rozciągające rozciągające rozciągające
N-H	aminy	3500-3300	rozciągające

		1650-1580	zginające
C-N	aminy	3500-3300 1650-1580	rozciągające zginające
C≡N	Nitryle	2260-2220	rozciągające
NO <sub>2</sub>	Związki nitrylowe	1660-1500 1390-1260	rozciągające asymetryczne rozciągające symetryczne

### 3. WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zapoznaj się z podstawowymi informacjami dotyczącymi zastosowania spektroskopii Ramana w analizie jakościowej i ilościowej,
2. Na podstawie tablic częstości charakterystycznych dla poszczególnych grup funkcyjnych dokonaj analizy widm substancji organicznych,
3. Zarejestruj widma Ramana roztworów  $\beta$ -karotenu w chloroformie z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu Ramana,
4. Zarejestruj widmo Ramana roztworu o nieznanym stężeniu,
5. Opracuj otrzymane widma z wykorzystaniem programu Origin lub Excel,
6. Wykorzystując krzywą wzorcową wyznacz stężenie roztworu o nieznanym stężeniu,
7. Przygotuj sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

### 4. OPRACOWANIE SPRAWOZDANIA

#### Sprawozdanie z ćwiczenia nr 5 powinno zawierać:

- a) Stronę tytułową zawierającą:
  - Imię i Nazwisko oraz numer indeksu autora sprawozdania,
  - Imię i Nazwisko prowadzącego ćwiczenie,
  - Nazwę przedmiotu w ramach, którego zostało zrealizowane ćwiczenie,
  - Datę wykonania ćwiczenia,
  - Datę oddania sprawozdania,
  - Numer i tytuł ćwiczenia,
- b) Cel wykonanego ćwiczenia,
- c) Wstęp teoretyczny dotyczący zastosowań spektroskopii Ramana w analizie jakościowej i ilościowej,
- d) Opis wykonanego ćwiczenia,

- e) Opis wykorzystanej w ćwiczeniu aparatury,
- f) Wydruki widm wykorzystywanych w analizie jakościowej,
- g) Analizę właściwości wibracyjnych związków organicznych,
- h) Wydruk widm zarejestrowanych w czasie wykonywania ćwiczenia,
- i) Wydruk krzywej wzorcowej z naniesionymi danymi dotyczącymi roztworu o nieznanym składzie,
- j) Wnioski wypływające z wykonanego ćwiczenia,
- k) Wykaz literatury wykorzystanej do sporządzenia sprawozdania.

Termin oddania sprawozdania: **2 tygodnie** od daty wykonania ćwiczenia.

Sprawozdanie należy umieścić złożyć w sekretariacie MITR,

ul. Wróblewskiego 15, budynek C2.