

Κεφάλαιο 18: Βασικές αρχές της φασματοφωτομετρίας

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

email: epsillakis@tuc.gr

Βασικές αρχές της φασματοφωτομετρίας

Κεφάλαιο 18

Περίγραμμα κεφαλαίου

- 18-1 Ιδιότητες του φωτός
- 18-2 Απορρόφηση του φωτός
- 18-3 Μέτρηση απορρόφησης
- 18-4 Ο νόμος του Beer στη χημική ανάλυση
- ~~18-5 Φασματοφωτομετρικές τιτλοδοτήσεις~~
- 18-6 Τι συμβαίνει όταν ένα μόριο απορροφά φως;
- 18-7 Φωταύγεια

Βασικές αρχές της φασματοφωτομετρίας

- **Φασματοφωτομετρία** είναι οποιαδήποτε τεχνική η οποία χρησιμοποιεί το φως για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων χημικών ουσιών. Η διαδικασία που βασίζεται στην απορρόφηση του ορατού φωτός ονομάζεται χρωματομετρία. Το Κεφάλαιο 18 του βιβλίου έχει σκοπό να δώσει μια επισκόπηση της φασματοφωτομετρίας, επαρκή για εισαγωγικούς σκοπούς. Το Κεφάλαιο 19 προχωρά περαιτέρω σε εφαρμογές και το Κεφάλαιο 20 ασχολείται με την οργανολογία.

Φασματοφωτομετρία=μέθοδος

Φασματοφωτοσκοπία=μελέτη αλληλεπίδρασης φωτός με ύλη

18-1 Ιδιότητες του φωτός

Ιδιότητες του φωτός: Αναθεώρηση

Σταθερές

$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ (η ταχύτητα του φωτός στο κενό)

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (σταθερά του Planck)

Εξισώσεις

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

Η εξίσωση για τη μετατροπή μεταξύ μήκους κύματος και αριθμού κυμάτων

$$\lambda \nu = c$$

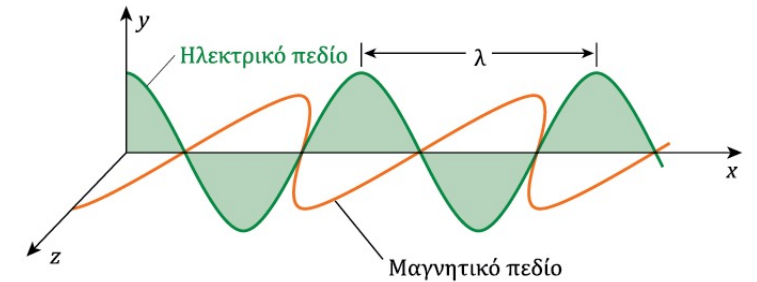
Η εξίσωση για την ταχύτητα του φωτός σε κενό

$$E_{\text{φωτόνιο}} = h\nu$$

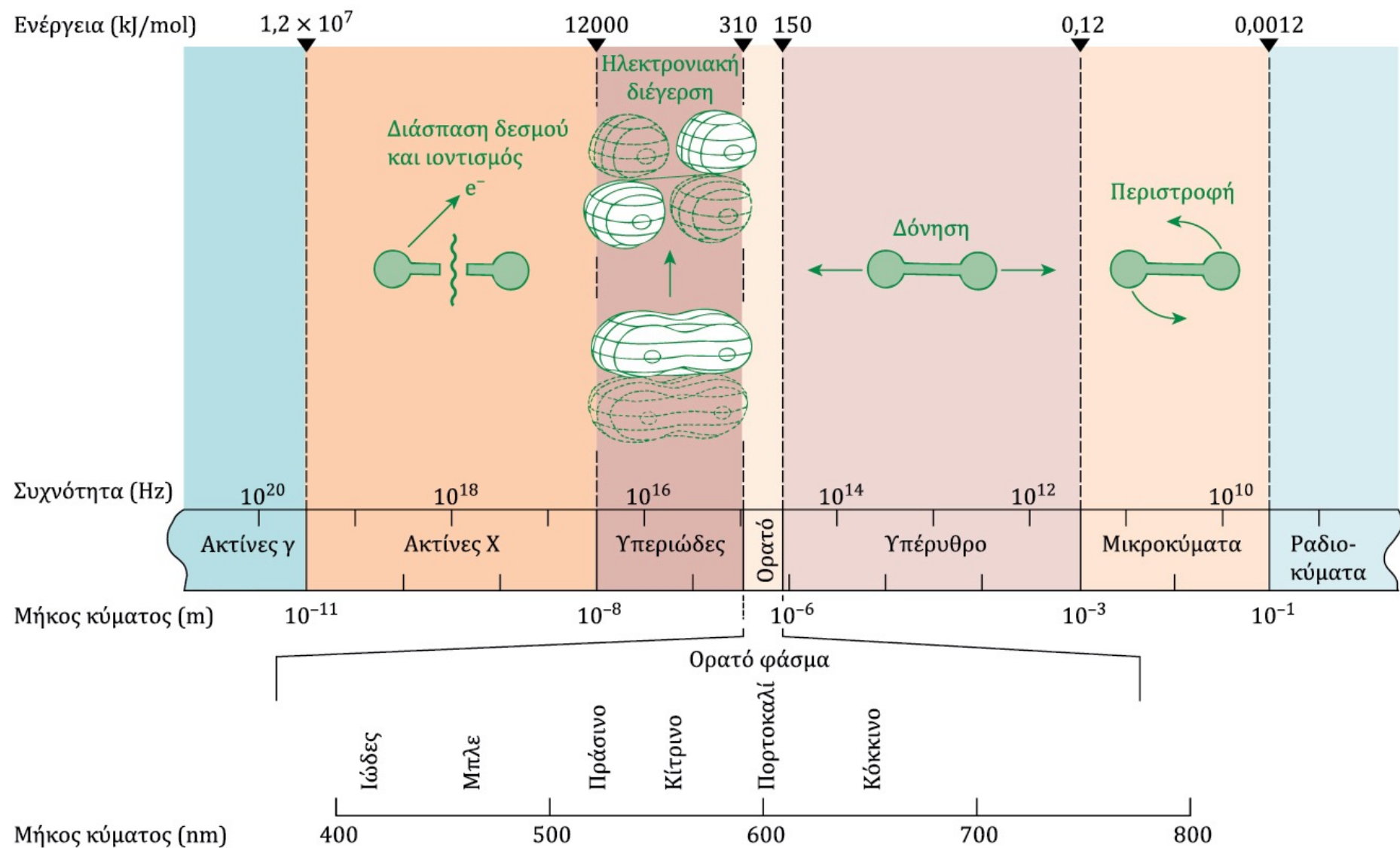
Η εξίσωση για την ενέργεια ενός φωτονίου φωτός

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Μήκος κύματος, λ , είναι η απόσταση των μεγίστων μεταξύ δύο συνεχόμενων κυμάτων



Συχνότητα, ν , είναι ο αριθμός των πλήρων ταλαντώσεων που κάνει το κύμα ανά δευτερόλεπτο (1/sec)



EΙΚΟΝΑ 18-2 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που δείχνει αντιπροσωπευτικές μοριακές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όταν απορροφάται φως στη συγκεκριμένη περιοχή. Το ορατό φως καλύπτει τα μήκη κύματος στην περιοχή 380-780 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

18-2 Απορρόφηση του φωτός

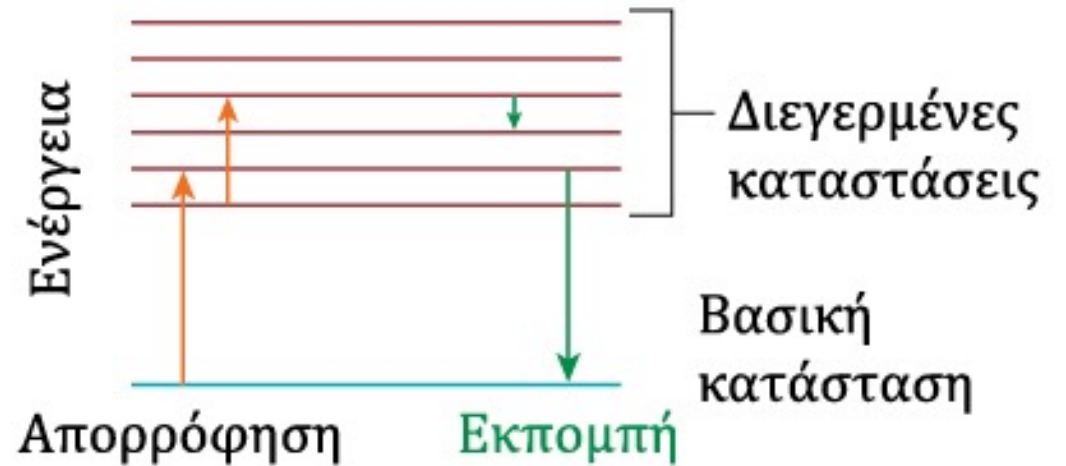
Απορρόφηση του φωτός από ένα μόριο

Φασματοφωτομετρία απορρόφησης

Κάθε τεχνική που χρησιμοποιεί την απορρόφηση του φωτός για τη μέτρηση των χημικών συγκεντρώσεων

Όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου αυξάνεται. Λέμε, τότε, ότι το μόριο προωθείται σε μια διεγερμένη κατάσταση.

Εάν ένα μόριο εκπέμπει ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου μειώνεται. Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου ονομάζεται βασική ή θεμελιώδης κατάσταση.



ΕΙΚΟΝΑ 18-3 Η απορρόφηση φωτός αυξάνει την ενέργεια ενός μορίου. Η εκπομπή φωτός μειώνει την ενέργειά του.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Ενέργειες φωτονίων

- Κατά πόσα kilojoules ανά γραμμομόριο αυξάνεται η ενέργεια του O_2 όταν απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος 147 nm;

Λύση:

Για την υπεριώδη ακτινοβολία, η αύξηση της ενέργειας είναι

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = h \frac{c}{\lambda} \\ &= (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \left[\frac{(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})}{(147 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})} \right] = 1.35 \times 10^{-18} \text{ J/molecule} \\ (1.35 \times 10^{-18} \text{ J/molecule})(6.022 \times 10^{23} \text{ molecule/mol}) &= 814 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Η ενέργεια αυτή είναι αρκετή για να διασπάσει τον δεσμό $O=O$ στο οξυγόνο.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Ενέργειες φωτονίων

- Πόσο αυξάνεται η ενέργεια του CO₂ όταν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία με κυματαριθμό 2300 cm⁻¹;

Λύση:

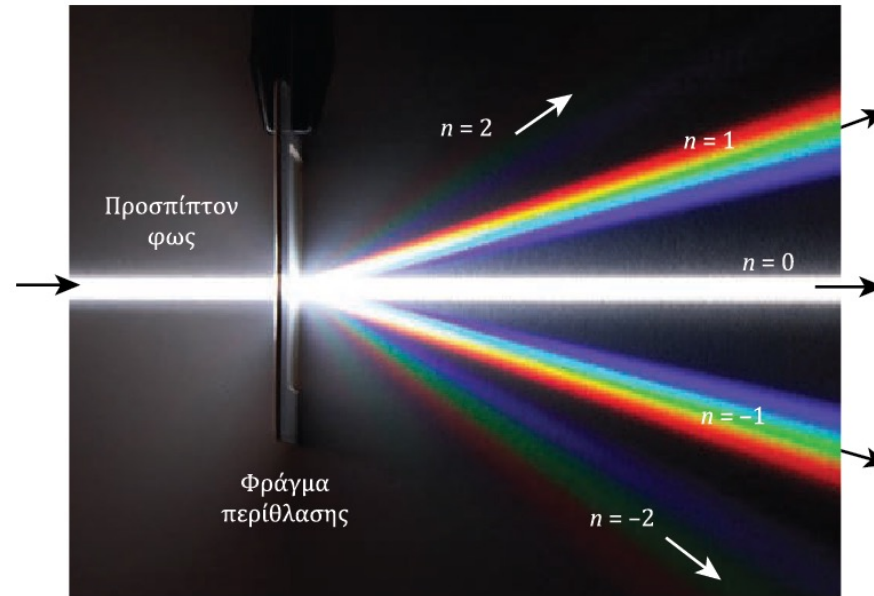
Για το CO₂, η αύξηση της ενέργειας είναι

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = h \frac{c}{\lambda} = h\tilde{\nu} \\ &= (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})(2\,300 \text{ cm}^{-1})(100 \text{ cm/m}) \\ &= 4.6 \times 10^{-20} \text{ J/molecule} = 28 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος των δονήσεων των δεσμών του CO₂.

Συστατικά φασματομετρίας απορρόφησης

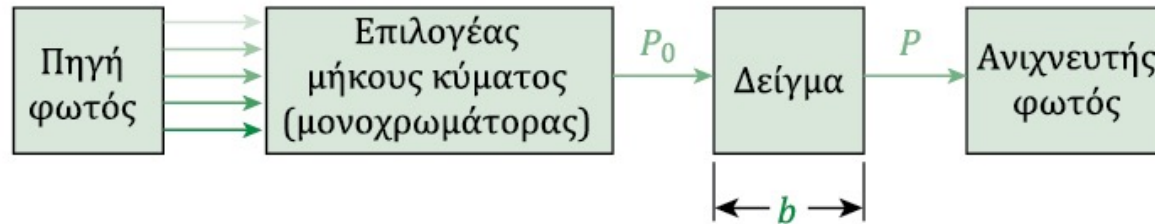
ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 14 Διασπορά από φράγμα περίθλασης. Το φράγμα περίθλασης διασπείρει το λευκό φως προς τα εμπρός. Τα διαφορετικά μήκη κύματος (χρώματα) συμβάλουν σε διαφορετικές γωνίες. Η τάξη περίθλασης n εμφανίζεται στην Εξίσωση 20-2. [GIPhotoStock/Science Source].



Το **μονοχρωματικό** φως (ακτινοβολία) αποτελείται από «ένα χρώμα» (ένα μήκος κύματος). Όσο καλύτερος είναι ο μονοχρωμάτορας τόσο στενότερο είναι το εύρος των μηκών κύματος της εξερχόμενης ακτίνας.

Συστατικά φασματομετρίας απορρόφησης

Η **Ισχύς ακτινοβολίας** είναι η ενέργεια ανά μονάδα χρόνου και μονάδα επιφανείας της ακτίνας φωτός (watts ανά τετραγωνικό μέτρο, W/m^2). Οι όροι «ένταση» και «ισχύς» ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται ως ταυτόσημοι.



ΕΙΚΟΝΑ 18-4 Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου μονής δέσμης. P_0 : ισχύς ακτινοβολίας που εισέρχεται στο δείγμα, P : ισχύς ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, b : μήκος οπτικής διαδρομής μέσω του δείγματος. Η λειτουργία και χρήση ενός φασματοφωτομέτρου μονής δέσμης παρουσιάζονται στο βίντεο στο www.youtube.com/watch?v=xHQM4BbR040.

P_0 = ισχύς ακτινοβολίας που εισέρχεται στο δείγμα

P = ισχύς ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα

Μέρος του φωτός μπορεί να απορροφηθεί από το δείγμα και επομένως $P \leq P_0$. Όταν δεν απορροφάται φως, τότε $P_0 = P$

Διαπερατότητα και απορρόφηση

- Ως **διαπερατότητα**, T , ορίζεται το κλάσμα του αρχικού φωτός που διέρχεται από το δείγμα

$$T = \frac{P}{P_0}$$

- Η T έχει εύρος από 0 έως 1. Η επί τοις εκατό διαπερατότητα ($= 100T$) κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100%.
- Ως **απορρόφηση** ορίζεται

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Όταν δεν απορροφάται φως, τότε $P = P_0$ και $A = 0$. Εάν το 90% του φωτός απορροφάται, το 10% διέρχεται του δείγματος και $P = P_0/10$. Ο λόγος αυτός δίνει $A = 1$.

Πώς υπολογίζεται η συγκέντρωση αναλυτέας ουσίας από την ακτινοβολία;

Νόμος του Beer

$$A = \epsilon b c$$

Η απορρόφηση δεν έχει μονάδες (είναι αδιάστατη), ορισμένοι όμως γράφουν «μονάδες απορρόφησης» μετά την τιμή της απορρόφησης.

b = μήκος οπτικής διαδρομής (cm)

C = συγκέντρωση

ϵ = γραμμομοριακή απορροφητικότητα. Είναι το χαρακτηριστικό της ουσίας που δηλώνει πόσο φως απορροφάται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και έχει μονάδες $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ώστε το γινόμενο $\epsilon b c$ να είναι αδιάστατο

Η απορρόφηση είναι πολύ σημαντική επειδή είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης, c , των χημικών σωματιδίων στο δείγμα που απορροφούν το φως



ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 15 Νόμος του Beer. Πρότυπα $\text{Fe}(\text{φαινανθρολίνη})_3^{2+}$ για φασματοφωτομετρική ανάλυση. Οι ογκομετρικές φιάλες περιέχουν $\text{Fe}(\text{φαινανθρολίνη})_3^{2+}$, με συγκεντρώσεις Fe που κυμαίνονται από 1 mg/L (αριστερά) ως 10 mg/L (δεξιά). Η απορρόφηση, όπως αποδεικνύεται από την ένταση του χρώματος, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του σιδήρου. [©Macmillan, Photo by Ken Karp].

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Απορρόφηση, διαπερατότητα και νόμος του Beer

Βρείτε την απορρόφηση και τη διαπερατότητα ενός διαλύματος συγκέντρωσης 0,00240 M μιας ουσίας με γραμμομοριακή απορροφητικότητα **313 M⁻¹ cm⁻¹** σε μία κυψελίδα με μήκος οπτικής διαδρομής 2,00 cm.

Λύση

Η Εξίσωση 18-6 μας δίνει την απορρόφηση.

$$A = \epsilon bc = (313 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(2.00 \text{ cm})(0.00240 \text{ M}) = 1.50$$

Η διαπερατότητα λαμβάνεται από την Εξίσωση 18-5

$$\log T = -A$$

$$T = 10^{\log T} = 10^{-A} = 10^{-1.50} = 0.0316$$

Μόνο το **3,2%** της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εξέρχεται από αυτό το διάλυμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Απορρόφηση, διαπερατότητα και νόμος του Beer

Βρείτε την απορρόφηση και τη διαπερατότητα ενός διαλύματος συγκέντρωσης 0,00240 M μιας ουσίας με γραμμομοριακή απορροφητικότητα **3,13 M⁻¹ cm⁻¹** σε μία κυψελίδα με μήκος οπτικής διαδρομής 2,00 cm.

Λύση

Η Εξίσωση 18-6 μας δίνει την απορρόφηση.

$$A = \epsilon bc = (3,13 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(2.00 \text{ cm})(0.00240 \text{ M}) = 0.015$$

Η διαπερατότητα λαμβάνεται από την Εξίσωση 18-5

$$\log T = -A$$

$$T = 10^{\log T} = 10^{-A} = 10^{-1.50} = 0.965$$

Το **96.5 %** της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εξέρχεται από αυτό το διάλυμα.

Γιατί υπάρχει λογαριθμική σχέση μεταξύ διαπερατότητας και συγκέντρωσης;

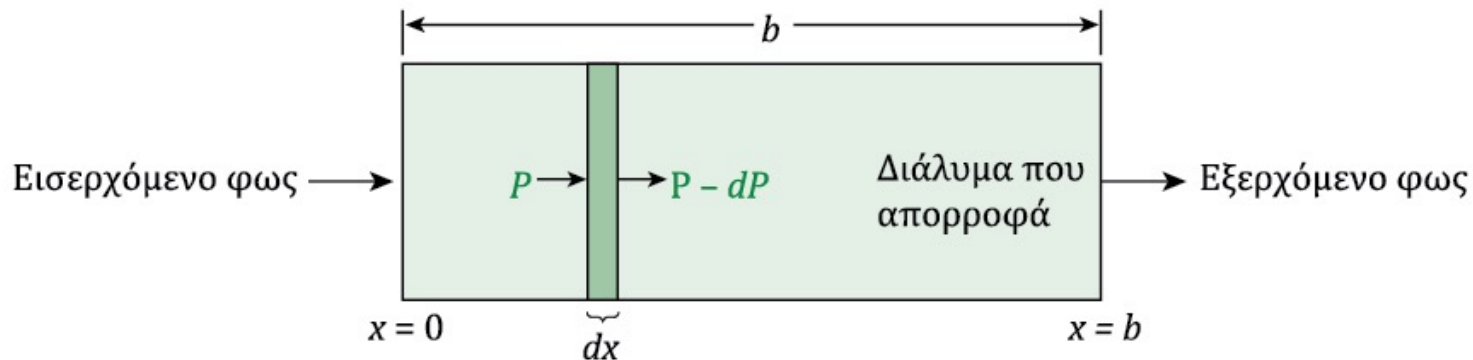
Μέσα από το απείρως λεπτό στρώμα η μείωση ισχύος (dP) πρέπει να είναι ανάλογη της προσπίπτουσας ισχύος (P), της συγκέντρωσης των χημικών ειδών που απορροφούν (c) και του πάχους του τμήματος (dx). β είναι μια σταθερά αναλογίας και το αρνητικό ορόσημο δείχνει τη μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας P :

$$dP = -\beta P c dx$$

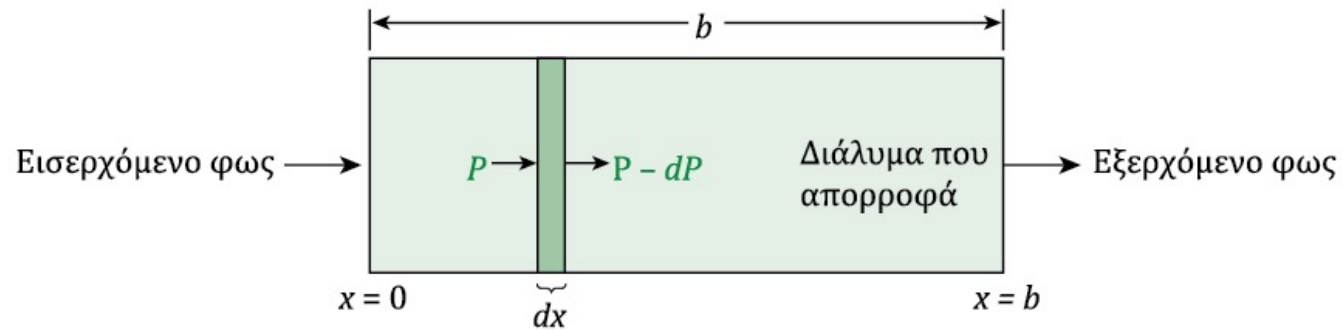
$$-\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = \beta c b$$

← Συγκρίνω →

$$-\log \left(\frac{P}{P_o} \right) = \varepsilon b c \quad \text{Νόμος του Beer}$$



ΠΛΑΙΣΙΟ 18-1 Γιατί υπάρχει λογαριθμική σχέση μεταξύ διαπερατότητας και συγκέντρωσης;



Καθώς το φως διέρχεται μέσα από ένα δείγμα, η μείωση της ισχύος σε κάθε επόμενο στρώμα μειώνεται επειδή λιγότερη προσπίπτουσα ισχύς φτάνει σε αυτό το επίπεδο.

Η γραμμομοριακή απορροφητικότητα, ϵ , κυμαίνεται από 0 (όταν η πιθανότητα απορρόφησης φωτονίων είναι 0) έως περίπου $10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (όταν η πιθανότητα απορρόφησης φωτονίων πλησιάζει τη μονάδα).

Το φάσμα και το χρώμα απορρόφησης

- Το τμήμα ενός μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση του φωτός ονομάζεται **χρωμοφόρο**.
- Κάθε ουσία που απορροφά στο ορατό εμφανίζεται έγχρωμη όταν το λευκό φως διέρχεται μέσω αυτής ή ανακλάται.
- Το λευκό φως περιέχει όλα τα χρώματα στο ορατό φάσμα.
- Τα μάτια μας ανιχνεύουν τα μήκη κύματος που δεν απορροφώνται.
- Το παρατηρούμενο χρώμα ονομάζεται συμπληρωματικό του απορροφούμενου χρώματος

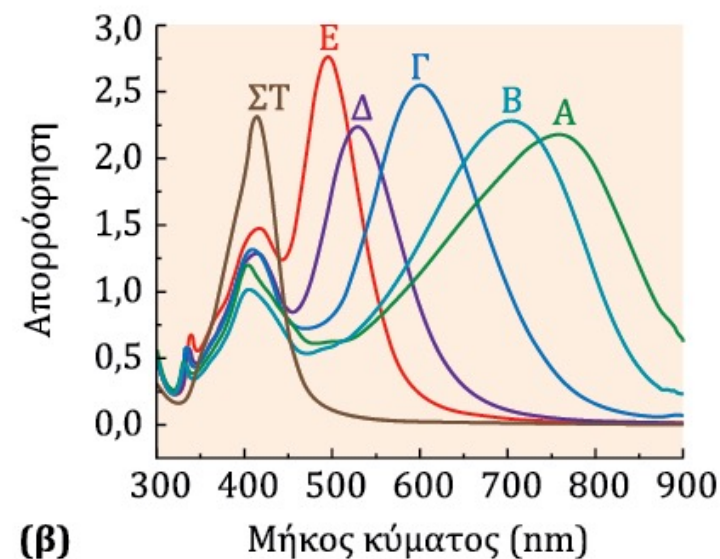
Το φάσμα και το χρώμα απορρόφησης (2 από 2)

ΠΙΝΑΚΑΣ 18-1 Χρώματα στο ορατό φως

Μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης (nm)	Χρώμα που απορροφάται	Χρώμα που παρατηρείται
380–420	Ιώδες	Πράσινο-κίτρινο
420–440	Ιώδες-μπλε	Κίτρινο
440–470	Μπλε	Πορτοκαλί
470–500	Μπλε-πράσινο	Κόκκινο
500–520	Πράσινο	Μωβ-κόκκινο
520–550	Κίτρινο-πράσινο	Ιώδες
550–580	Κίτρινο	Ιώδες-μπλε
580–620	Πορτοκαλί	Μπλε
620–680	Κόκκινο-πορτοκαλί	Μπλε-πράσινο
680–780	Κόκκινο	Πράσινο



(α) ΣΤ Ε Δ Γ Β Α

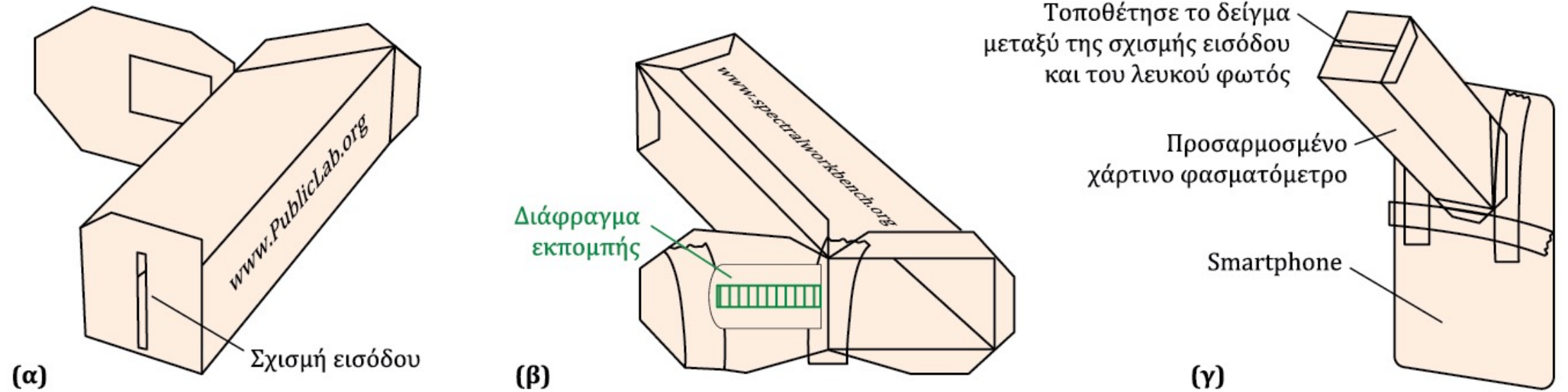


ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 17 Φάσματα απορρόφησης και χρώμα. (α) Οι ογκομετρικές φιάλες περιέχουν εναιώρημα νανοσωματιδίων αργύρου, του οποίου το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων. Τα σταθερά εναιωρήματα νανοσωματιδίων λέγονται κολλοειδή (Επίδειξη 27-1). [Ευγενική παραχώρηση J. M. Kelly and D. Ledwith, Trinity College, University of Dublin]. (β) Φάσμα απορρόφησης ορατού. [Αναδημοσίευση με άδεια από Royal Society of Chemistry, από D. M. Ledwith, A. M. Whelan, and J. M. Kelly, "A Rapid, Straight-Forward Method for Controlling the Morphology of Stable Silver Nano Particles," J. Mater. Chem. 2007, 17, 2459, Figure 1. Η άδεια μεταβιβάστηκε μέσω του Copyright Clearance Center, Inc.].

ΕΠΙΔΕΙΞΗ 18-1 Φάσματα απορρόφησης

Αναδιπλούμενο χάρτινο φασματόμετρο προσαρμοσμένο σ' ένα smartphone.

[Information from www.PublicLab.org]



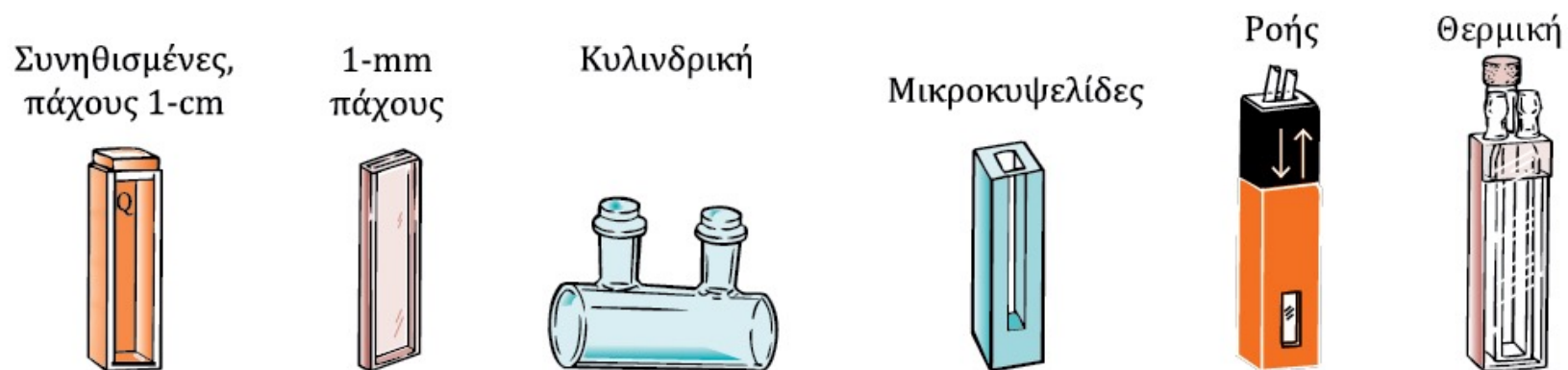
Αναδιπλούμενο χάρτινο φασματόμετρο: (α) μπροστινή όψη, (β) πίσω όψη με διάφραγμα εκπομπής φτιαγμένο από ένα DVD, (γ) προσαρμοσμένο σ' ένα smartphone. [Πληροφορία από www.PublicLab.org].

18-3 Μέτρηση απορρόφησης

Κοινές κυψελίδες για ορατή και υπεριώδη φασματοσκοπία

Για τη φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους, ένα υγρό δείγμα συνήθως περιέχεται σε ένα δοχείο που ονομάζεται **κυψελίδα** η οποία έχει επίπεδες επιφάνειες από τηγμένη πυριτία (SiO_2) (Εικόνα 18-5). Το γυαλί είναι κατάλληλο για τη φασματοσκοπία ορατού, αλλά όχι για την υπεριώδους καθώς απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία.

ΕΙΚΟΝΑ 18-5



ΕΙΚΟΝΑ 18-5 Κοινές κυψελίδες για την ορατή και υπεριώδη φασματοσκοπία. Οι μικροκυψελίδες χρησιμοποιούν μικρότερους όγκους διαλύματος. Οι κυψελίδες ροής επιτρέπουν τη συνεχή ροή διαλύματος μέσω της κυψελίδας. Στη θερμική κυψελίδα, υγρό από ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας ρέει μέσω των τοιχωμάτων της κυψελίδας για να διατηρηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. [Πληροφορίες από H. Thomas Co., Philadelphia, PA].

Χρήσιμες περιοχές μήκους κύματος και κόστος κυψελίδων

Επαναχρησιμοποιήσιμες Κυψελίδες

Υλικό	Εύρος μήκους κύματος (nm)	Κόστος
Γυαλί	340–2500	\$\$
Χαλαζίας	190–2500	\$\$\$

Κυψελίδες μιας χρήσης

Πολυστυρένιο	340–900	\$
Μεθακρυλικό	300–900	\$
Συμπολυμερές Κυκλικής Ολεφίνης	220–900	\$\$

* Η ένδειξη “UV” ή “Q” στο πάνω μέρος της κυψελίδας χαρακτηρίζει κυψελίδες κατάλληλες για την υπεριώδη ακτινοβολία.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για τη λήψη φασμάτων UV-VIS είναι να παρασκευασθεί ένα διάλυμα ουσίας σε κατάλληλο διαλύτη που δεν απορροφά στην ίδια θέση με την ουσία που μελετάται. Θα πρέπει όμως να γνωρίζουμε ότι η παρουσία διαλύτη ενδέχεται να επηρεάζει ελαφρά στη θέση της μεγίστης απορρόφησης. Σαν διαλύτες θα πρέπει να επιλέγουμε αυτούς που δεν απορροφούν σημαντικά στην εξεταζόμενη περιοχή του φάσματος (π.χ. H_2O , CH_3OH , εξάνιο). Για αυτό θα πρέπει να συμβουλευόμαστε τους πίνακες (όπως ο Πίνακας 5.5) που δείχνουν τα μήκη κύματος πάνω από τα οποία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους διαλύτες (UV Cutoff)

Πίνακας 5. 5. Παραδείγματα ορίων χρήσης διαλυτών για αναλύσεις UV-Vis

Διαλύτης	UV Cutoff (nm)
Acetonitrile	190
Pentane	190
Water	190
Hexane	195
Cyclopentane	198
Cyclohexane	200
Heptane	200
Isopropyl Alcohol	205
Methanol	205
Ethyl Alcohol	210
2-Methoxyethanol	210
Methyl <i>t</i> -Butyl Ether	210
<i>n</i> -Propyl Alcohol	210

Χρήσιμες περιοχές μήκους κύματος και κόστος κυψελίδων

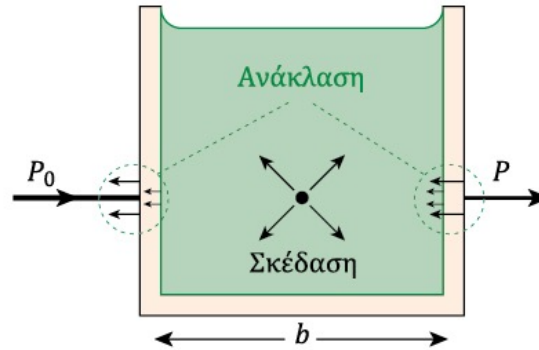
Περιοχή χρήσης συνηθισμένων παραθύρων **υπερύθρου**:

Υλικό	Εύρος αριθμού κυμάτων (cm^{-1})
NaCl	28 000–700
KBr	33 000–400
CsI	33 000–150
KRS-5	16 000–200
ZnSe	20 000–500
Διαμάντι	45 000–10
Ζαφείρι (Al_2O_3)	66 000–2 000
Πολυαιθυλένιο	600–10

- Τα υγρά δείγματα παρασκευάζονται σε διαλύτες, όπως διθειάνθρακα, τετραχλωράνθρακα και διχλωρομεθάνιο
- Το νερό και οι αλκοόλες απορροφούν έντονα στο υπέρυθρο και δεν είναι συμβατά με πολλά υλικά κυψελίδων
- Τα στερεά δείγματα, συνήθως, κονιορτοποιούνται σε μια λεπτόκοκκη σκόνη, η οποία μπορεί να προστεθεί σε ένα ορυκτέλαιο (ένας ιξώδης υδρογονάνθρακας που ονομάζεται και Nujol) για να δώσει αιώρημα το οποίο ονομάζεται πάστα και συμπιέζεται μεταξύ δύο πλακών KBr.
- Εναλλακτικά, ένα μείγμα του στερεού δείγματος 1% κ.β. σε KBr μπορεί να κονιορτοποιηθεί σε λεπτόκοκκη σκόνη και να συμπιεστεί σε έναν ημιδιαφανή δίσκο
- Οι πάστες και το KBr χρησιμοποιούνται κυρίως στην ποιοτική ανάλυση

Διαφορές μετάδοσης μεταξύ κυψελίδων

Μια άδεια γυάλινη κυψελίδα ανακλά το 13% της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Θα έχετε παρατηρήσει την ανάκλαση αυτή που προέρχεται από το γυαλί όταν βγάλατε φωτογραφία με φλας μέσω ενός παραθύρου.

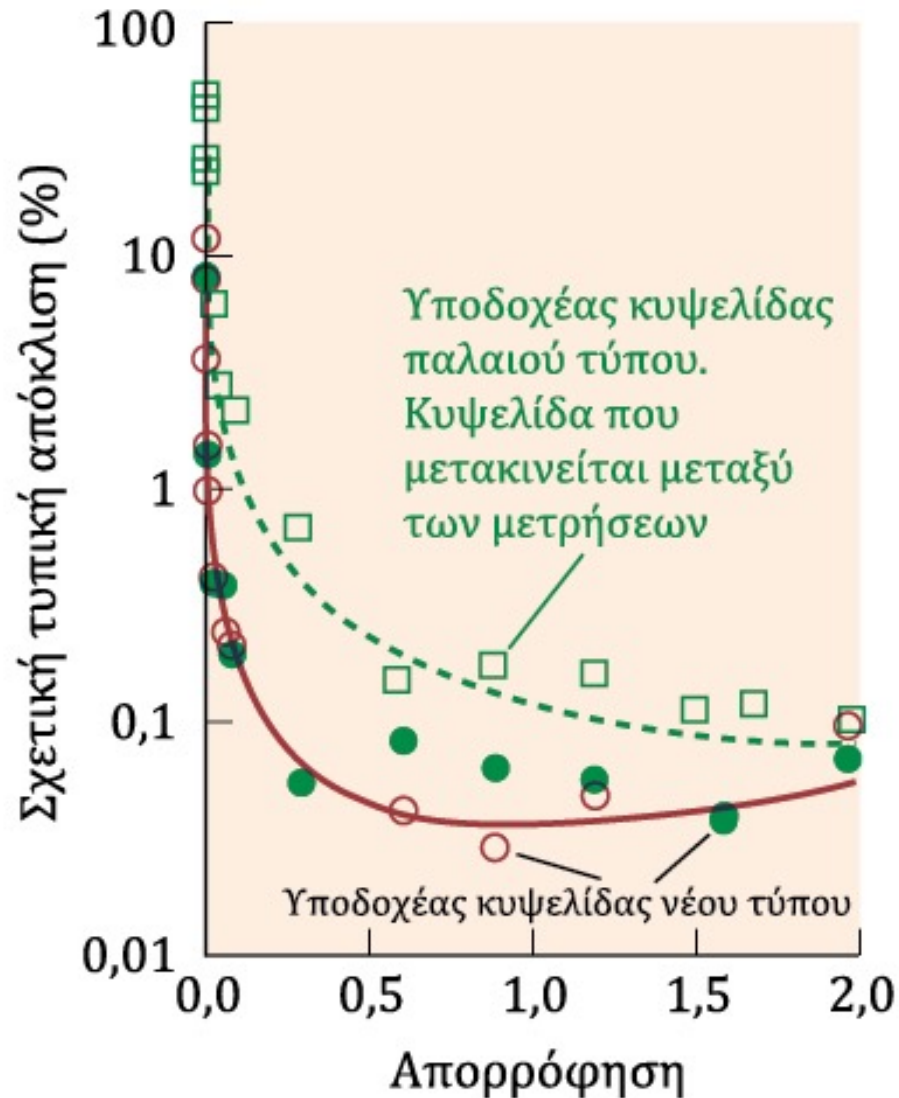


ΕΙΚΟΝΑ 18-6 Η ανάκλαση και η σκέδαση, επιπλέον της απορρόφησης, εξασθενούν το φως που διέρχεται μέσω μιας κυψελίδας.

Για την καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης, καταγράψτε πρώτα ένα φάσμα υποβάθρου με διαλύματα αναφοράς (καθαρός διαλύτης ή λευκό δείγμα) τόσο στην κυψελίδα δείγματος όσο και στην κυψελίδα αναφοράς

Μην αγγίζετε τις καθαρές πλευρές μιας κυψελίδας — τα δακτυλικά αποτυπώματα σκεδάζουν και απορροφούν το φως.

Τοποθέτηση Κυψελίδων



ΕΙΚΟΝΑ 18-7 Πιστότητα επαναλαμβανόμενων μετρήσεων απορρόφησης με ένα φασματόμετρο συστοιχίας διόδων στα 350 nm με διάλυμα διχρωμικών. Οι γεμάτοι κύκλοι προέρχονται από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις στις οποίες το δείγμα δεν αφαιρέθηκε από τον υποδοχέα της κυψελίδας μεταξύ των μετρήσεων. Οι ανοιχτοί κύκλοι προέρχονται από μετρήσεις στις οποίες το δείγμα αφαιρέθηκε και στη συνέχεια επανατοποθετήθηκε στον υποδοχέα της κυψελίδας μεταξύ των μετρήσεων. Η καλύτερη αναπαραγωγικότητα παρατηρείται σε ενδιάμεσες τιμές απορρόφησης ($A \approx 0,3-2$). Παρατηρήστε τη λογαριθμική κλίμακα της τεταγμένης. Οι γραμμές ταιριάζουν σε δεδομένα ελαχίστων τετραγώνων των θεωρητικών εξισώσεων. [Δεδομένα από J. Galbán, S. de Marcos, I. Sanz, C. Ubide, and J. Zuriarrain, "Uncertainty in Modern Spectrophotometers," *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4763].

18-4 Ο νόμος του Beer στη χημική ανάλυση

Ο νόμος του Beer στη χημική ανάλυση

Η φασματοφωτομετρική ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τέσσερις τρόπους:

1. **Άμεση μέτρηση:** Απευθείας σε έναν αναλύτη εάν απορροφά σε ένα μοναδικό μήκος κύματος
2. **Σχηματισμός προϊόντος απορρόφησης:** Μετά τη μετατροπή του αναλύτη σε ένα προϊόν που απορροφά σε ένα μοναδικό μήκος κύματος
3. Σε ένα μείγμα αναλυτών που διαθέτουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης μετρώντας την απορρόφηση σε πολλαπλά μήκη κύματος (Ενότητα 19-1)
4. Διαχωρίζοντας αναλύτες με παρόμοια συμπεριφορά απορρόφησης χρησιμοποιώντας μια τεχνική, όπως τη χρωματογραφία, έτσι ώστε η απορρόφηση κάθε αναλύτη να μπορεί να μετρηθεί ξεχωριστά.

Για ένα μείγμα αναλυτών η απορρόφηση σε οπουδήποτε μήκος κύματος είναι το άθροισμα των απορροφήσεων όλων των συστατικών σε αυτό το μήκος κύματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Άμεση μέτρηση βενζολίου σε εξάνιο

(α) Το καθαρό εξάνιο έχει αμελητέα απορρόφηση στο υπεριώδες πάνω από τα 200 nm. Ένα διάλυμα που παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση 25,8 mg βενζολίου (C_6H_6 , MW=78,11) σε εξάνιο και αραίωση στα 250,0 mL είχε μέγιστη απορρόφηση στα 256 nm με απορρόφηση 0,266 σε κυψελίδα 1,000 cm. Βρείτε τη γραμμομοριακή απορροφητικότητα του βενζολίου σε αυτό το μήκος κύματος.

Λύση:

Η συγκέντρωση του βενζολίου είναι

$$[C_6H_6] = \frac{(0.0258 \text{ g}) / (78.11 \text{ g/mol})}{0.2500 \text{ L}} = 1.32_1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Βρίσκουμε τη γραμμομοριακή απορροφητικότητα από τον νόμο του Beer:

$$\text{Γραμμομοριακή απορροφητικότητα} = \varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{(0.266)}{(1.000 \text{ cm})(1.32_1 \times 10^{-3} \text{ M})} = 201._4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Άμεση μέτρηση βενζολίου σε εξάνιο

(β) Ένα δείγμα εξανίου επιμολυσμένου με βενζόλιο είχε απορρόφηση 0,070 στα 256 nm σε κυψελίδα με μήκος οπτικής διαδρομής 5,000 cm. Βρείτε τη συγκέντρωση του βενζολίου σε mg/L.

Λύση:

Χρησιμοποιώντας το νόμο του Beer με τη γραμμομοριακή απορροφητικότητα από το σκέλος (α), βρίσκουμε:

$$[\text{C}_6\text{H}_6] = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.070}{(201.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5.000 \text{ cm})} = 6.9_5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

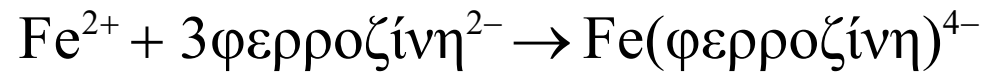
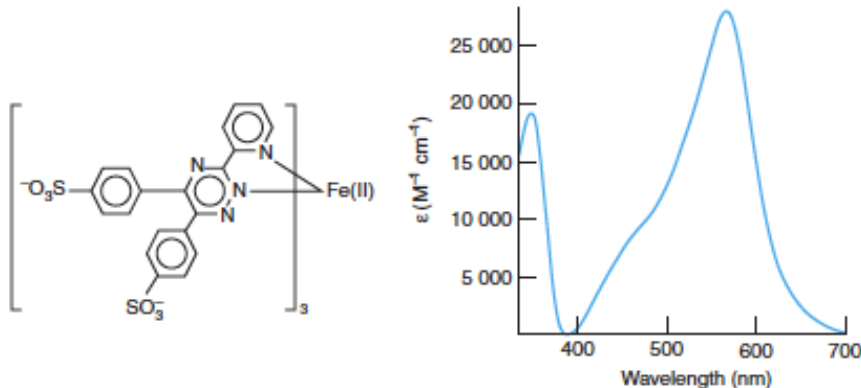
$$[\text{C}_6\text{H}_6] = \left(6.9_5 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \left(78.11 \times 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} \right) = 5.4 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Σχηματισμός προϊόντος απορρόφησης:

Προσδιορισμός σιδήρου στον ορό του αίματος

Ο προσδιορισμός σιδήρου στον ορό αποτελείται από τρία βήματα:

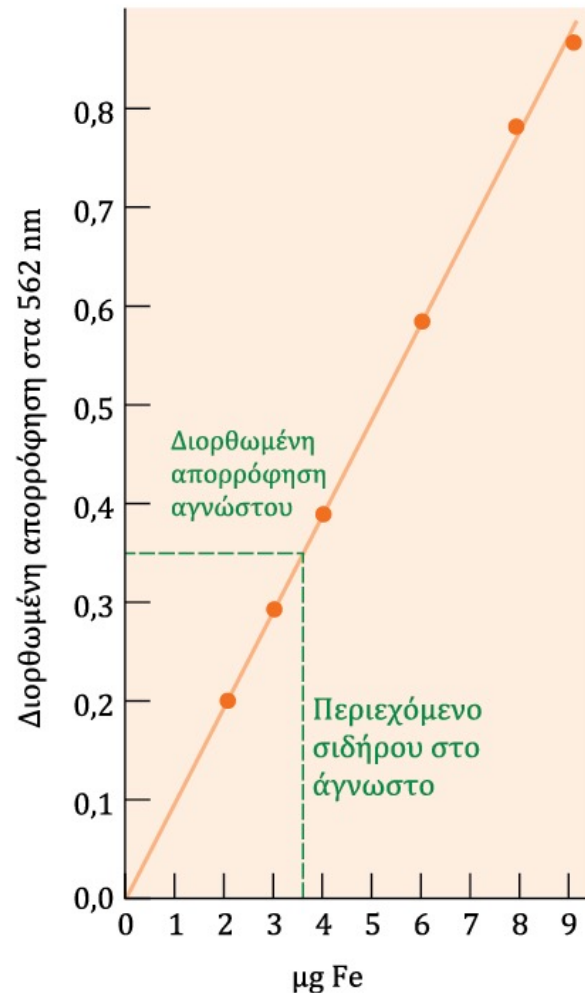
1. Ο Fe^{3+} στην τρανσφερρίνη ανάγεται σε Fe^{2+} , ο οποίος απελευθερώνεται από την πρωτεΐνη: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\text{CCH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+$
2. Προσθέστε τριχλωροξικό οξύ ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) για την καταβύθιση των πρωτεϊνών, αφήνοντας στο διάλυμα το Fe^{2+} .
3. Μεταφέρετε έναν συγκεκριμένο όγκο του υπερκείμενου υγρού από το βήμα 2 σε ένα νέο δοχείο. Προσθέστε ρυθμιστικό και περίσσεια φερροζίνης για να παραχθεί ένα ροζ σύμπλοκο. Μετρήστε την απορρόφηση στο μέγιστο, στα 562-nm.



$$\lambda_{\text{max}} = 562 \text{ nm}$$

FIGURE 17-8 Visible absorption spectrum of the complex (ferrozine)₃Fe(II) used in the colorimetric analysis of iron.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων



ΕΙΚΟΝΑ 18-9 Καμπύλη βαθμονόμησης που δείχνει την ισχύ του νόμου του Beer για το σύμπλοκο $\text{Fe(II)(φερροζίνη)}_3^{4-}$ το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό σιδήρου στον ορό αίματος. Κάθε δείγμα αραιώθηκε σε τελικό όγκο 5,00 mL. Συνεπώς, 1,00 µg σιδήρου ισοδυναμεί με συγκέντρωση $3,58 \times 10^{-6} \text{ M}$.

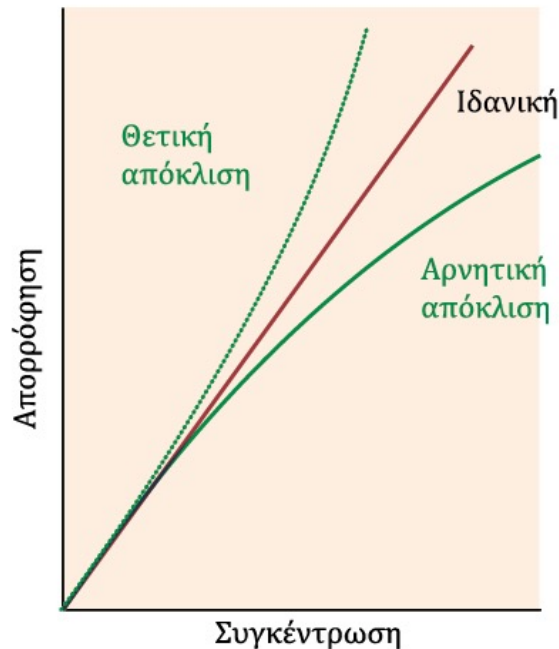
Όταν παύει να ισχύει ο νόμος του Beer

Ο νόμος του Beer ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία που διέρχεται μέσω ενός αραιού διαλύματος, στο οποίο τα απορροφούντα χημικά σωματίδια δεν συμμετέχουν σε ισορροπίες που εξαρτώνται από τη συγκέντρωση.

Θετική απόκλιση

Αιτίες απόκλισης από το νόμο του Beer:

χημικά φαινόμενα



Αρνητική απόκλιση

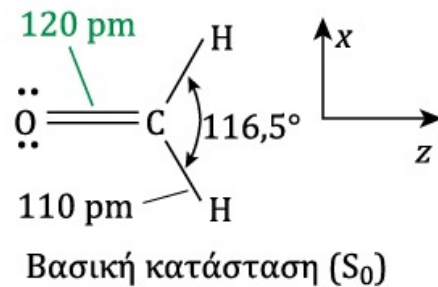
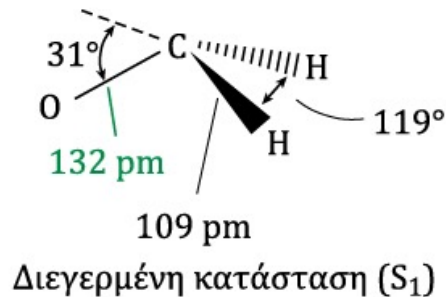
Αιτίες απόκλισης από το νόμο του Beer:

**χημικά φαινόμενα,
πολυχρωματικό φως,
παράσιτο φως.**

18-6 Τι συμβαίνει όταν ένα μόριο
απορροφά φως;

Η μοριακή δομή αλλάζει όταν ένα φωτόνιο απορροφάται ή εκπέμπεται

Όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο, το μόριο προωθείται σε μια πιο υψηλής ενέργειας διεγερμένη κατάσταση (Εικόνα 18-3). Αντίθετα, όταν το μόριο εκπέμπει ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου μειώνεται κατά μια ποσότητα ίση με την ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου. Για παράδειγμα, θεωρήστε τη φορμαλδεΐδη



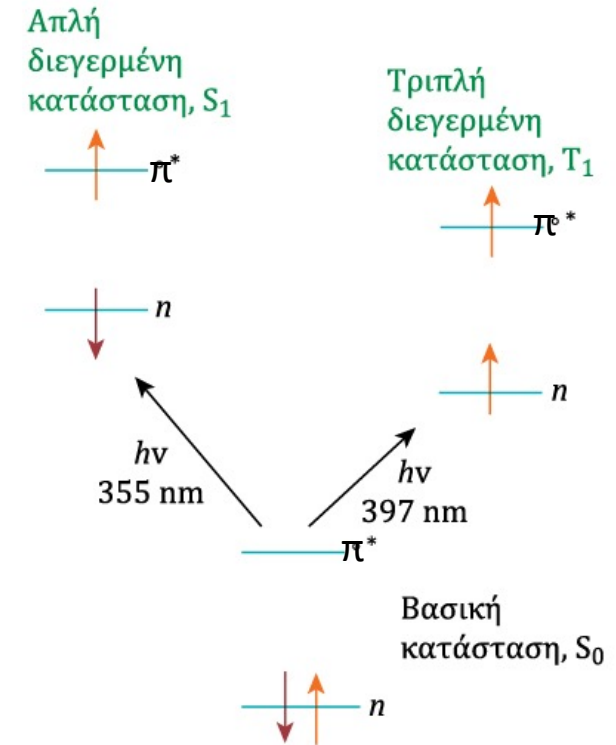
Ο διπλός δεσμός αποτελείται από έναν σίγμα (σ) δεσμό μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου, και έναν πι (π) δεσμό από τα ατομικά τροχιακά $2p_y$ (εκτός επιπέδου) του άνθρακα και του οξυγόνου.

ΕΙΚΟΝΑ 18-12 Γεωμετρία φορμαλδεΐδης στη βασική της κατάσταση S_0 και στη χαμηλότερη διεγερμένη απλή κατάσταση S_1 .

Διάγραμμα μεταβάσεων ηλεκτρονίων

Δύο πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που προκύπτουν από τη διέγερση $n \rightarrow \pi^*$.

- Η μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$ (S_1) συμβαίνει όταν απορροφάται υπεριώδης ακτινοβολία με μήκος κύματος 355 nm (υπεριώδες)
- Η μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$ (T_1) συμβαίνει όταν απορροφάται υπεριώδης ακτινοβολία με μήκος κύματος 397 nm (ορατό φως)



ΕΙΚΟΝΑ 18-14 Δύο πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που προκύπτουν από τη διέγερση $n \rightarrow \pi^*$. Οι όροι «απλή» και «τριπλή» κατάσταση χρησιμοποιούνται διότι η τριπλή κατάσταση χωρίζεται σε τρία ενεργειακά επίπεδα ελαφρώς διαφορετικά μεταξύ τους, όταν βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο, όχι όμως και η απλή η οποία δεν χωρίζεται.

Δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις της φορμαλδεΐδης

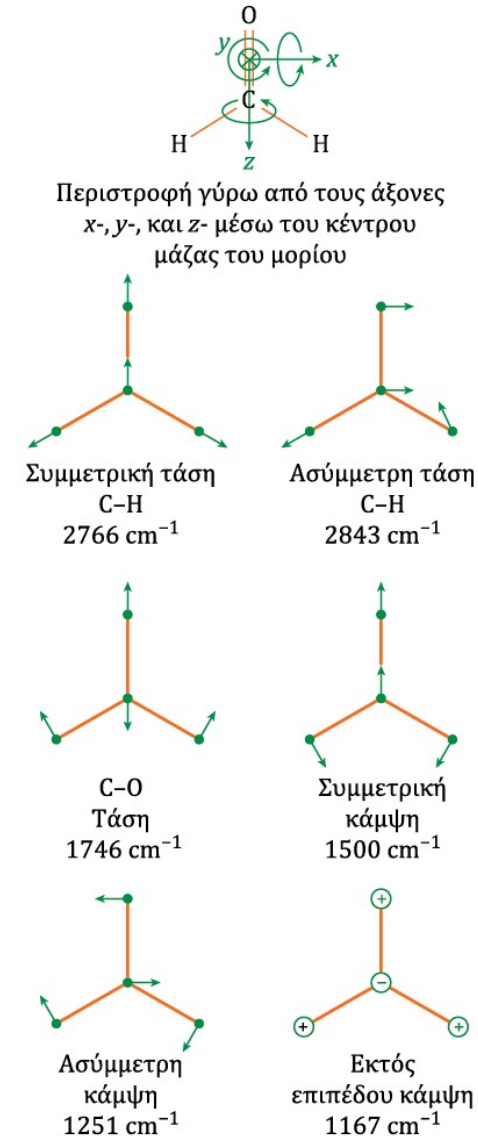
Καθένα από τα τέσσερα άτομα της φορμαλδεΐδης μπορεί να κινηθεί κατά μήκος τριών αξόνων στον χώρο, ώστε ολόκληρο το μόριο να μπορεί να κινηθεί με $4 \times 3 = 12$ διαφορετικούς τρόπους

Εάν το μόριο είναι γραμμικό:

Τρεις από αυτές τις κινήσεις αντιστοιχούν στην μετακίνηση του μορίου στις κατευθύνσεις x , y και z .

Άλλες τρεις κινήσεις αντιστοιχούν σε περιστροφή γύρω από τους άξονες x , y και z που τοποθετούνται στο κέντρο μάζας του μορίου

Ένα μη γραμμικό μόριο με n άτομα διαθέτει $3n - 6$ τρόπους δόνησης και τρεις περιστροφές. Ένα γραμμικό μόριο μπορεί να περιστρέφεται γύρω από δύο άξονες. Συνεπώς, διαθέτει $3n - 5$ τρόπους δόνησης και δύο περιστροφές.



ΕΙΚΟΝΑ 8-15 Οι έξι τρόποι δόνησης της φορμαλδεΐδης. Ο κυματαριθμός της υπέρυθρης ακτινοβολίας που απαιτείται για τη διέγερση κάθε κίνησης δίνεται σε μονάδες $1/\text{cm}$, cm^{-1} . Το μόριο περιστρέφεται γύρω από τους άξονες x , y , και z που βρίσκονται στο κέντρο βάρους, περίπου στο μέσο του δεσμού C=O bond.

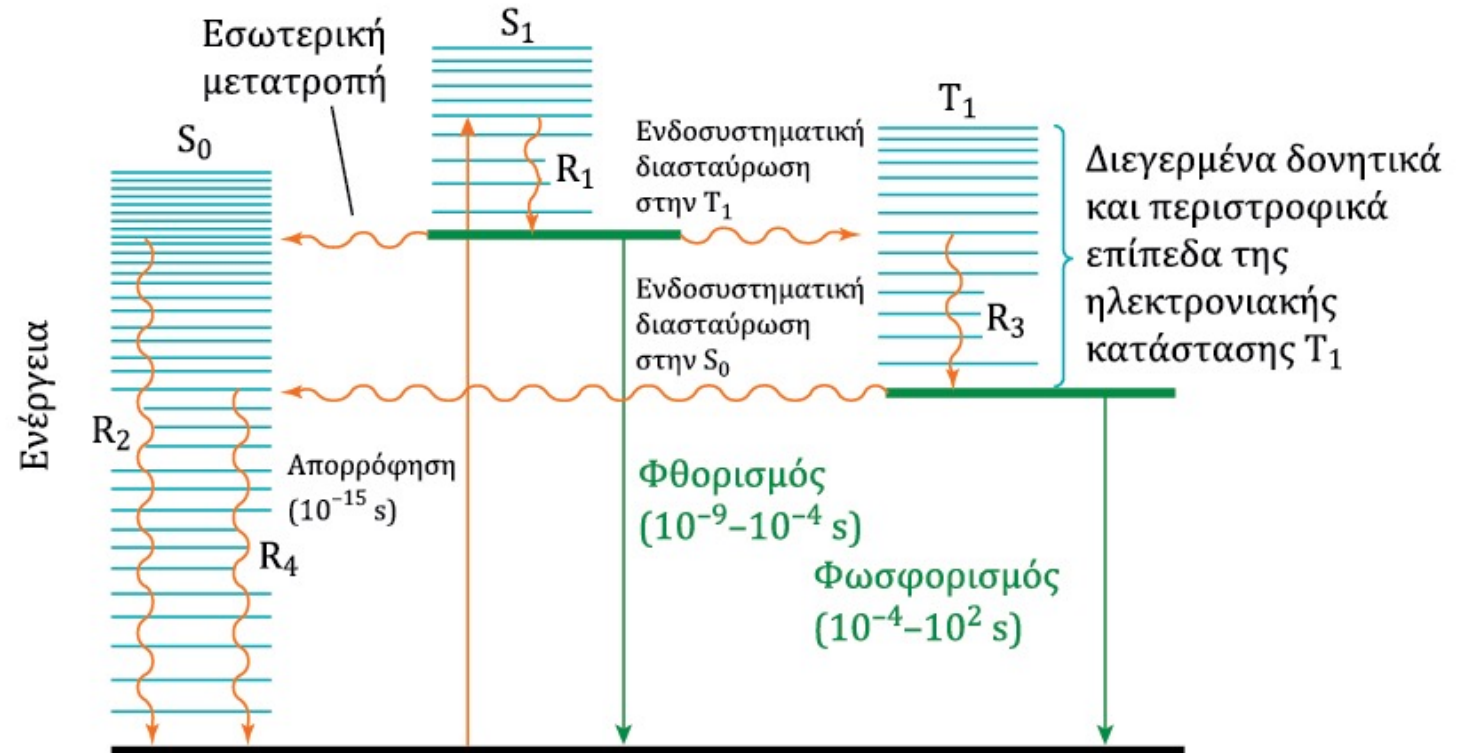
Συνδυασμένες ηλεκτρονικές, δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις

Εσωτερική μετατροπή είναι μία μη ακτινοβολούσα μετάβαση μεταξύ καταστάσεων με το ίδιο spin (π.χ. $S_1 \rightarrow S_0$).

Ενδοσυστηματική διασταύρωση είναι μία μη ακτινοβολούσα μετάβαση μεταξύ καταστάσεων με διαφορετικό spin (π.χ. $T_1 \rightarrow S_0$).

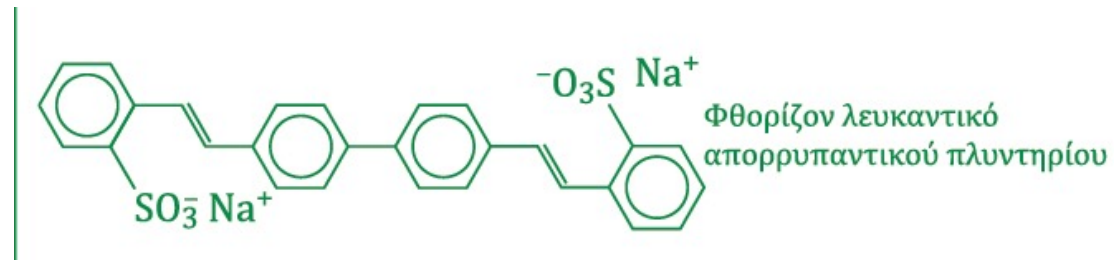
Η ακτινοβολούσα μετάπτωση $S_1 \rightarrow S_0$ ονομάζεται **φθορισμός**.

Η ακτινοβολούσα μετάπτωση $T_1 \rightarrow S_0$ ονομάζεται **φωσφορισμός**.



Φθορισμός παντού γύρω μας

- Τα περισσότερα λευκά υφάσματα φθορίζουν



- Το νερό tonic, το μπαχαρικό κουρκούμη και το μελάνι επισήμανσης κειμένου είναι μεταξύ άλλων καθημερινά αντικείμενα που φθορίζουν
- Τα παιχνίδια Glow-in-the-Dark παρουσιάζουν φωσφορισμό.

Συνδυασμένες ηλεκτρονικές, δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις

- Η ενέργεια του φωσφορισμού είναι μικρότερη από την ενέργεια του φθορισμού. Έτσι, ο φωσφορισμός εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από τον φθορισμό.
- Η διάρκεια ζωής του φθορισμού είναι 10^{-9} έως 10^{-4} s.
- Η διάρκεια ζωής του φωσφορισμού είναι μεγαλύτερη (10^{-4} έως 10^2 s)
- Μερικά υλικά, όπως το αργλικό στρόντιο με επιμόλυνση (doped) με ευρώπιο και δυσπρόσιο ($\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu:Dy}$), φωσφορίζουν για ώρες μετά την έκθεση στο φως.

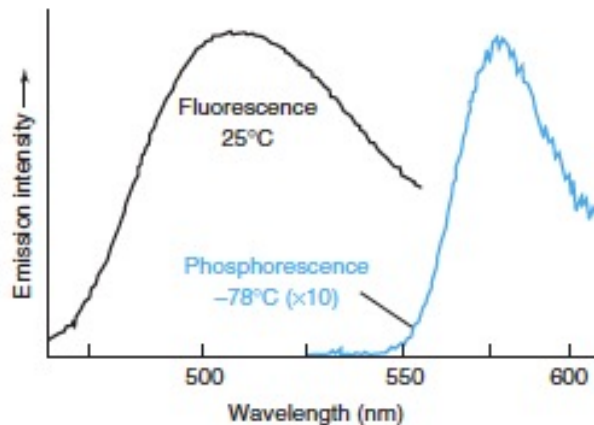
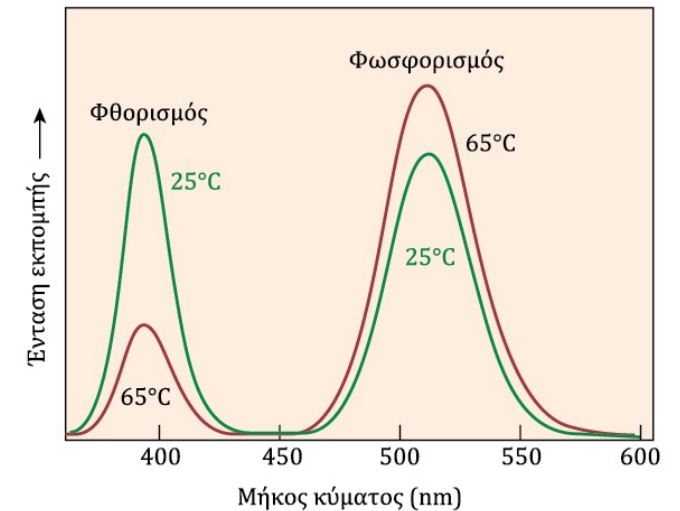


FIGURE 17-16 Emission spectra showing that phosphorescence comes at lower energy than fluorescence from the same molecule. The phosphorescence is ~10 times weaker than the fluorescence and is only observed when the sample is cooled. [Data from J. C. Fister, III, J. M. Harris, D. Rank, and W. Wacholtz, "Molecular Photophysics of Acridine Yellow Studied by Phosphorescence and Delayed Fluorescence," *J. Chem. Ed.* 1997, 74, 1208.]



ΕΙΚΟΝΑ 18-17 Φάσματα εκπομπής που δείχνουν ότι ο φωσφορισμός εκδηλώνεται σε χαμηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερο μήκος κύματος) απ' ό,τι ο φθορισμός από το ίδιο μόριο. Η ενδοσυστηματική διασταύρωση από το S_1 στο T_1 είναι αργή. Η αύξηση της θερμοκρασίας στην περίπτωση αυτή οδηγεί σε πιο γρήγορη ενδοσυστηματική διασταύρωση και μεγαλύτερο φωσφορισμό. [Δεδομένα από A. C. Durrell, G. E. Keller, Y.-C. Lam, J. Sýkora, A. Vlček, Jr., and H. B. Gray, "Structural Control of $^1A_{2u}$ -to- $^3A_{2u}$ Inter-system Crossing in Diplatinum(II,II) Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14201].

18-7 Φωταύγεια

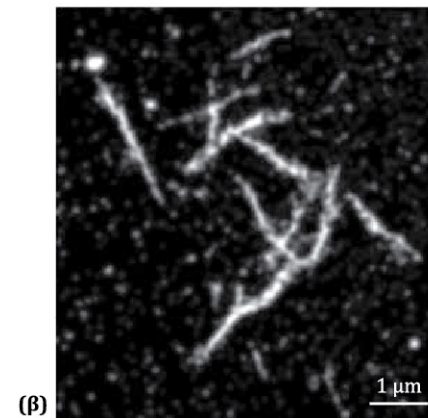
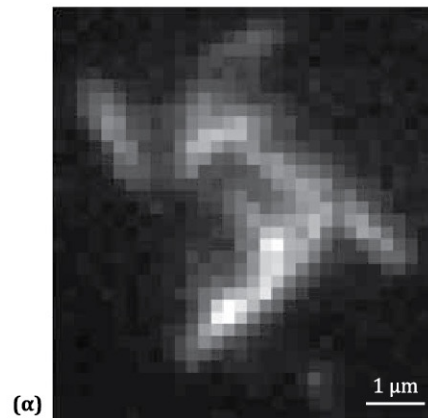
Φωταύγεια

- Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός είναι παραδείγματα **φωταύγειας**, δηλαδή εκπομπής φωτός από τη διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου
- Η φωταύγεια είναι αρκετά ευαίσθητη ώστε να μπορεί να παρακολουθεί ακόμα και ένα μόνο μόριο.

Μικροσκοπία
περιορισμένης
περίθλασης

Μικροσκοπία φθορισμού
υπερυψηλής
διαχωριστικής ικανότητας.

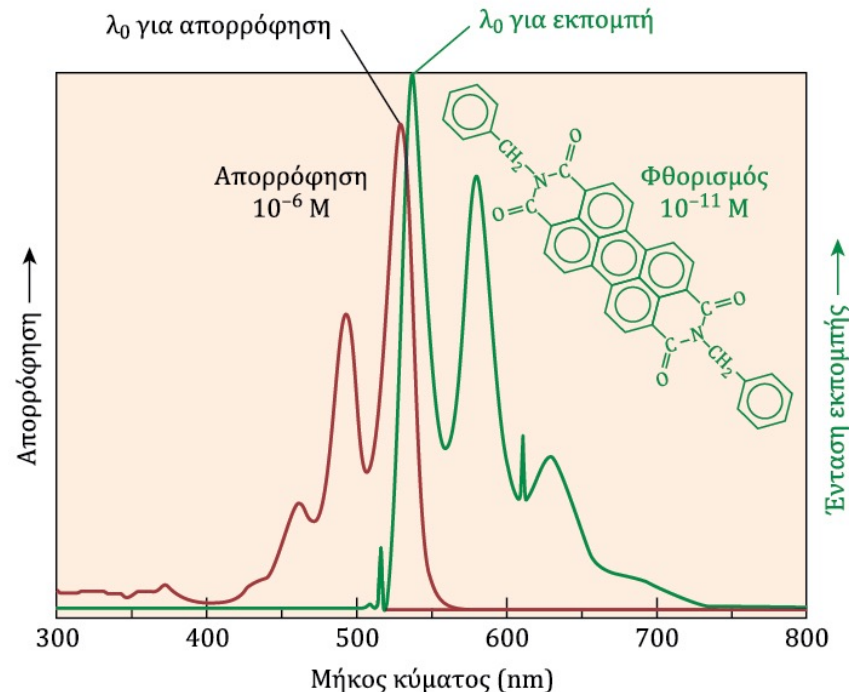
ΕΙΚΟΝΑ 18-18 Συσσωματώματα της πρωτεΐνης huntingtin η οποία σχετίζεται με τη νόσο του Huntington, παρατηρούμενη με: (α) μικροσκοπία περιορισμένης περίθλασης και (β) μικροσκοπία φθορισμού υπερυψηλής διαχωριστικής ικανότητας. Η επισήμανση της huntingtin με το υψηλού φθορισμού Alexa Fluor 647 καθιστά δυνατή τη μικροσκοπία. [Παραχώρηση από Whitney C. Duim, University of California, Davis, data from W. C. Duim, Y. Jiang, K. Shen, J. Frydman, and W. E. Moerner, "Super-Resolution Fluorescence of Huntingtin Reveals Growth of Globular Species into Short Fibers and Coexistence of Distinct Aggregates." *ACS Chem. Biol.* **2014**, 9, 2767–2778].



Οι μεταλλάξεις στο γονίδιο huntingtin οδηγούν σε ανώμαλα αναδιπλωμένα πρωτεΐνη, της οποίας η συσσωμάτωση προκαλεί τη νόσο του Huntington.

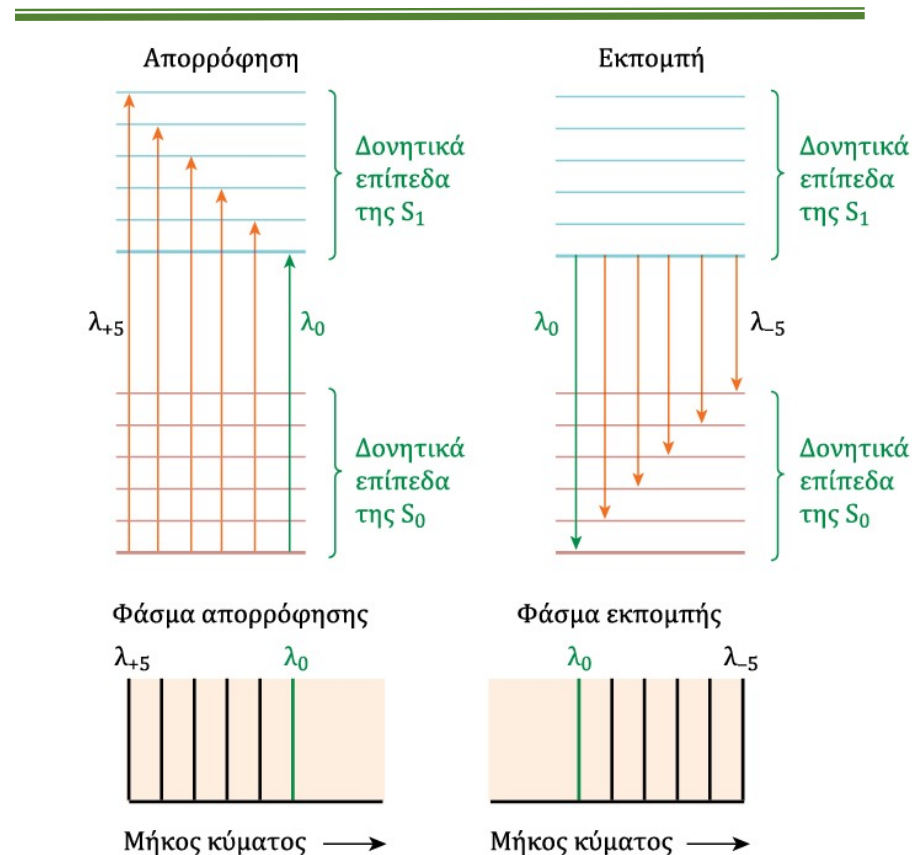
Σχετικά Διαγράμματα και φάσματα ενεργειακού επιπέδου

EIKONA 18-19 Απορρόφηση και εκπομπή (έγχρωμη γραμμή) διαλύματος του δι(βενζυλιμιδο)περυλενίου σε διχλωρομεθάνιο που εμφανίζει, προσεγγιστικά, σχέση ειδώλου-αντικειμένου μεταξύ απορρόφησης και εκπομπής. Το διάλυμα 10^{-11} M που χρησιμοποιήθηκε, περιείχε κατά μέσον όρο 10 μόρια του αναλύτη στον όγκο που προσπίπτει το λέιζερ διέγερσης στα 514 nm. [Δεδομένα από P. J. G. Goulet, N. P. W. Pieczonka, and R. F. Aroca, "Overtones and Combinations in Single-Molecule Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Spectra," *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1918. P. J. G. Goulet and N. P. W. Pieczonka were undergraduate researchers].



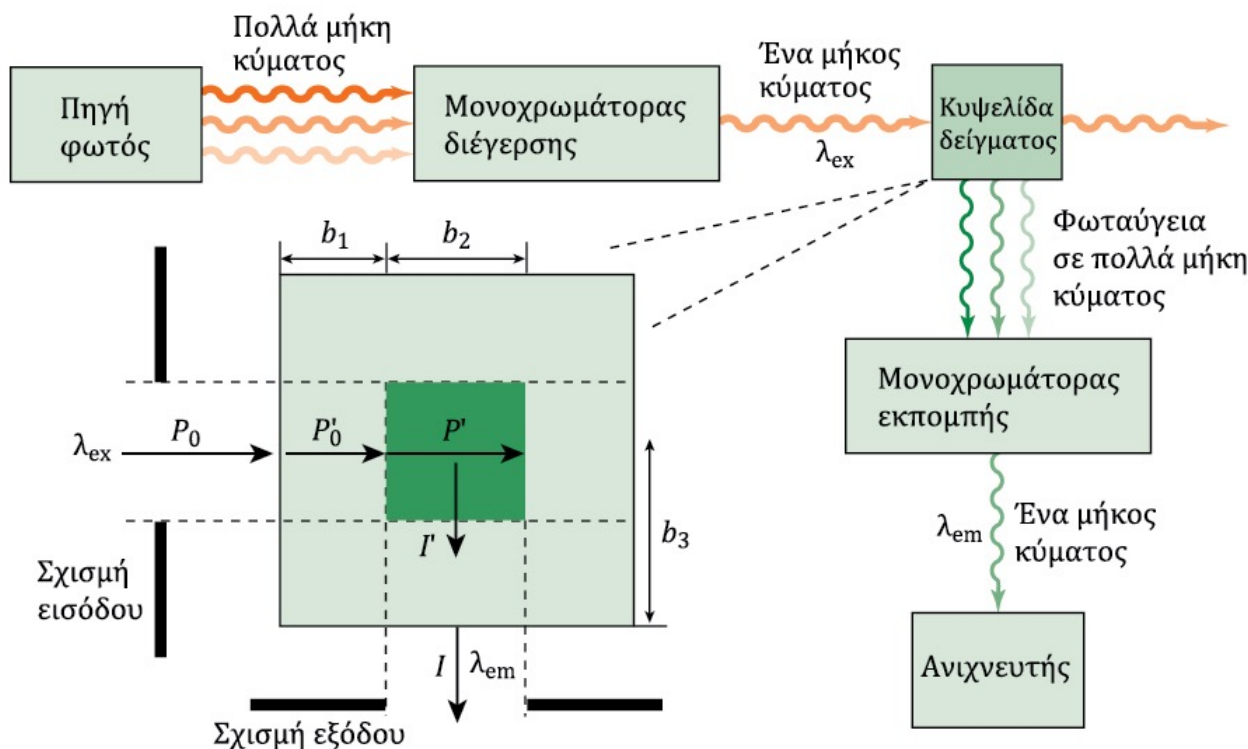
Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες ενέργειες από την απορρόφηση (ενέργεια διέγερσης):

- Τα μόρια εκπέμπουν ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από την ακτινοβολία που απορροφούν
- Το φάσμα εκπομπής είναι προσεγγιστικά το οπτικό είδωλο του φάσματος απορρόφησης



EIKONA 18-20 Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που δείχνει γιατί η δονητική δομή φαίνεται στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής, και γιατί τα φάσματα αυτά έχουν, προσεγγιστικά, σχέση ειδώλου-αντικειμένου μεταξύ τους. Κατά την απορρόφηση, το μήκος κύματος λ₀ αντιστοιχεί σε χαμηλότερη ενέργεια και το λ₊₅ σε υψηλότερη ενέργεια. Κατά την εκπομπή, το μήκος κύματος λ₀ αντιστοιχεί σε υψηλότερη ενέργεια και το λ₋₅ σε χαμηλότερη ενέργεια. 48

Το Φασματομέτρο Φθορισμού



Το μήκος κύματος διέγερσης (λ_{ex}) επιλέγεται από έναν μονοχρωμάτορα και κατευθύνεται στο δείγμα. Η εκπομπή λαμβάνει χώρα σε όλες τις γωνίες σε σχέση με τη δέσμη διέγερσης. Η φωταύγεια παρακολουθείται μέσω ενός δεύτερου μονοχρωμάτορα, τοποθετημένου, συνήθως, σε γωνία 90° ως προς το προσπίπτον φως

Φάσμα εκπομπής: σταθερό λ_{ex} και μεταβλητό λ_{em} .

Φάσμα διέγερσης: μεταβλητό λ_{ex} και σταθερό λ_{em} .

Ισχύς ακτινοβολίας που προσπίπτει στην κεντρική περιοχή

$$P'_0 = P_0 \cdot 10^{-\epsilon_{ex} b_1 c}$$

όπου ϵ_{ex} είναι η γραμμομοριακή απορροφητικότητα στο μήκος κύματος λ_{ex} και c είναι η συγκέντρωση του αναλύτη

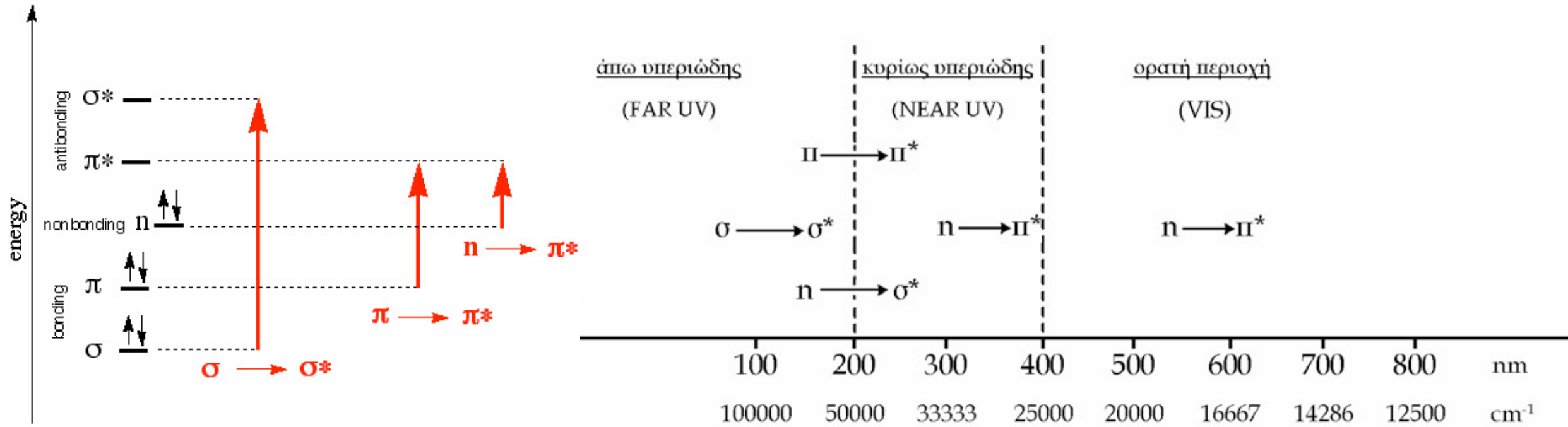
Ένταση εκπομπής I είναι ανάλογη της ισχύος της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε στο κεντρικό μέρος της κυψελίδας:

$$I' = k' \Phi (P_0 - P')$$

όπου το k' είναι μια σταθερά αναλογίας και Φ είναι η **κβαντική απόδοση**

Τα φάσματα UV-VIS και FTIR (εκτός βιβλίου)

UV-VIS

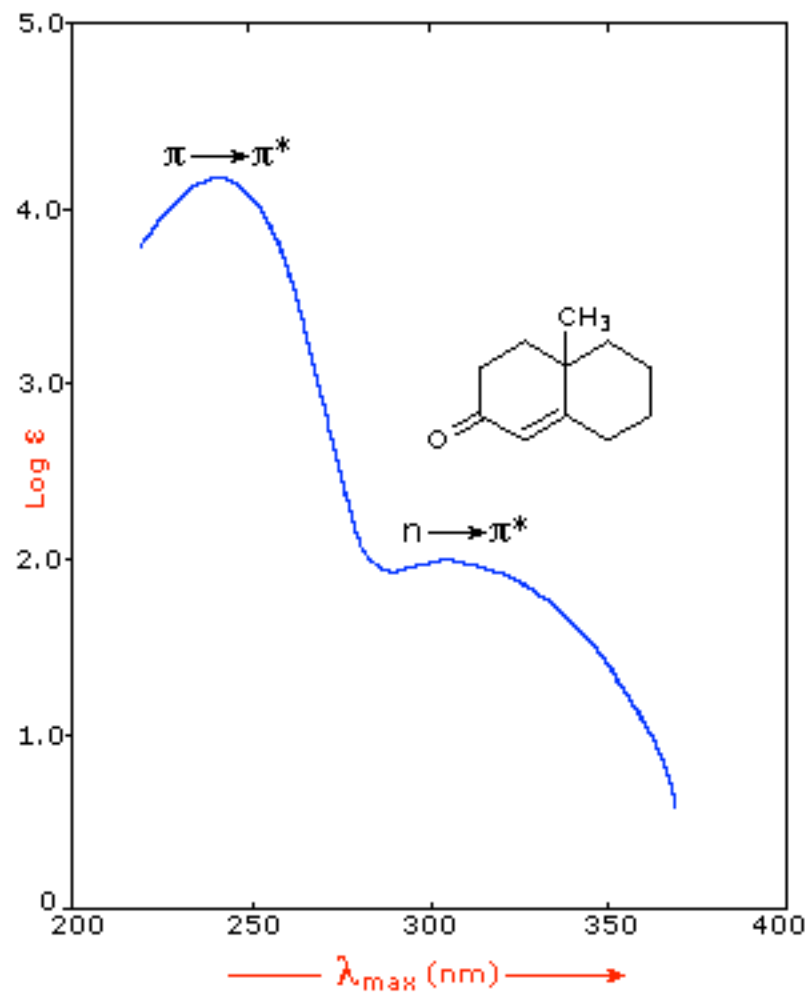
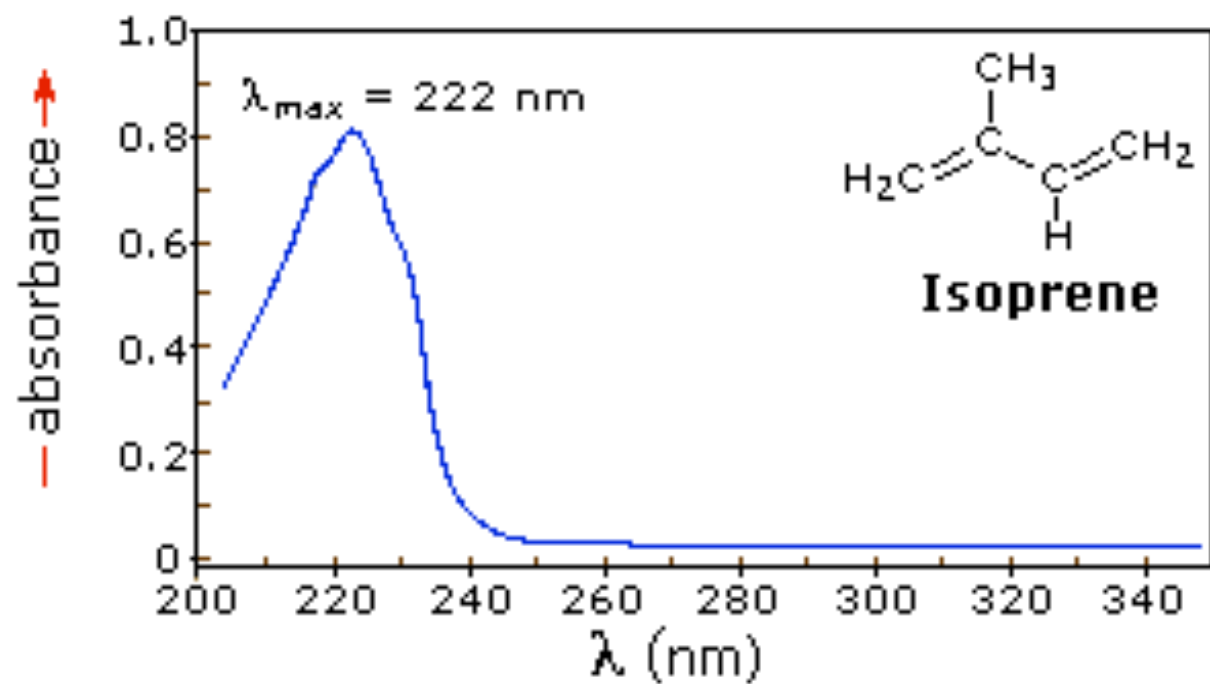


Σπουδαιότεροι τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων για τα οργανικά μόρια και οι μεταβάσεις αυτές στην φασματοσκοπία UV-Vis.

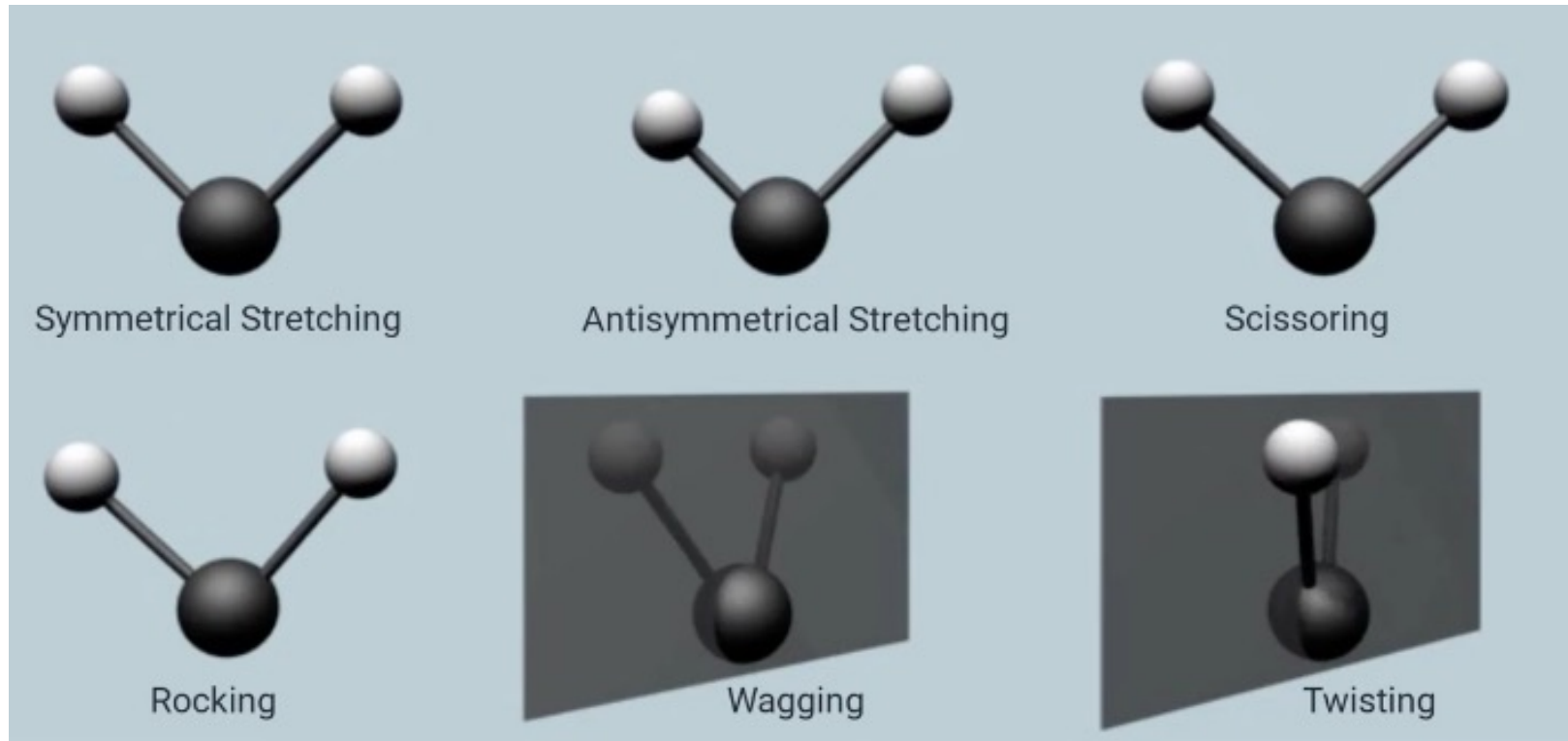
UV-VIS

Πίνακας 5. 4. Παραδείγματα απορρόφησης διάφορων δομικών ομάδων υπεύθυνες για την απορρόφηση ακτινοβολίας (χρωμοφόρες), τύποι διέγερσης και χαρακτηριστικά μήκη κύματος αυτών.

Χρωμοφόρα ομάδα	Παράδειγμα	Διέγερση	$\lambda_{\max}$, nm	ϵ	Διαλύτης
C=C	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	hexane
C $\equiv$ C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	hexane
N=O	Nitromethane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	ethanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5,000	ethanol
C-X (X=Br,I)	Methyl bromide	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane
	Methyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360	hexane

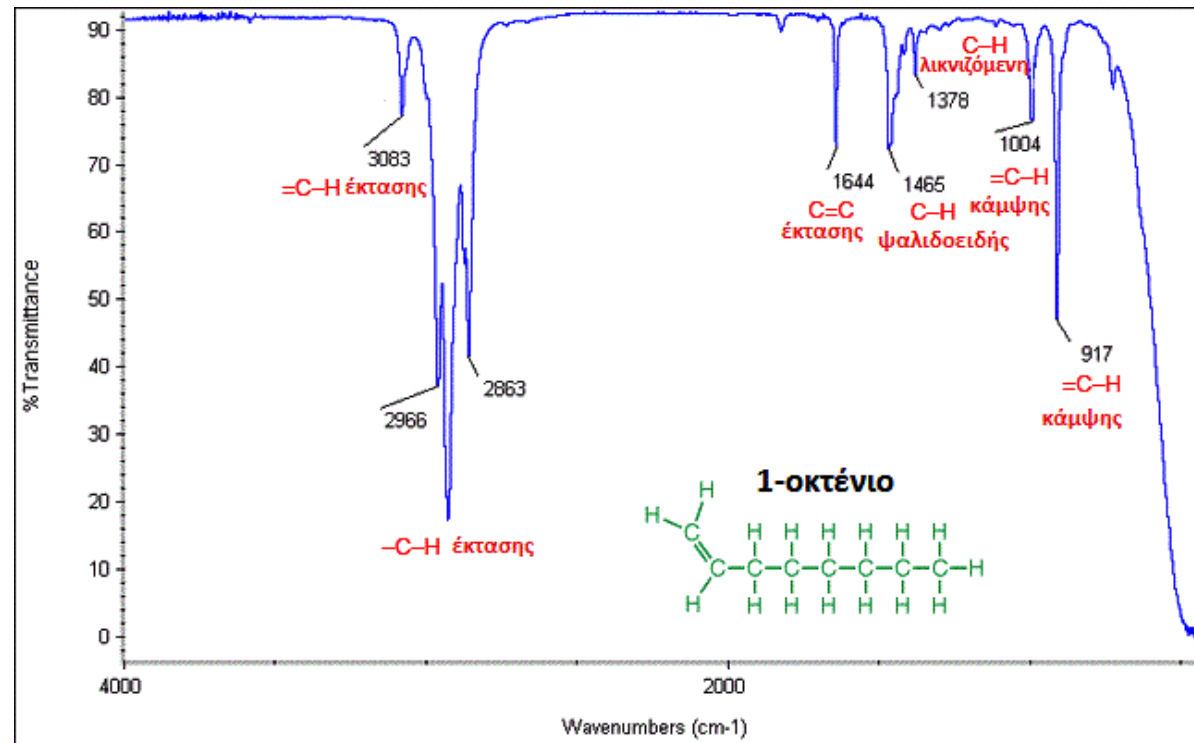


FT-IR



FT-IR

Γραφική Απεικόνιση Φάσματος IR-Παράδειγμα 1-οκτενίου



FT-IR

Πίνακας συχνοτήτων οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων

Λεσμός	Είδος ένωσης	Εύρος συχνοτήτων, cm^{-1}	Ένταση
C-H	Αλκάνια	2850-2970 1340-1470	Ισχυρή Ισχυρή
C-H	Αλκένια $\left(>C=C\left(\begin{smallmatrix} H \\ \end{smallmatrix} \right) \right)$	3010-3095 675-995	Μέτρια Ισχυρή
C-H	Αλκίνια ($-C\equiv C-H$)	3300	Ισχυρή
C-H	Αρωματικοί δακτύλιοι	3010-3100 690-900	Μέτρια Ισχυρή
O-H	Μονομερείς αλκοόλες, φαινόλες	3590-3650	Κυμαινόμενη
	Αλκοόλες, φαινόλες με δεσμούς υδρογόνου	3200-3600	Κυμαινόμενη, μερικές φορές πλατιά
	Μονομερή καρβοξυλικά οξέα	3500-3650	Μέτρια
	Καρβοξυλικά οξέα με δεσμούς υδρογόνου	2500-2700	Πλατιά
N-H	Αμίνες, αμίδια	3300-3500	Μέτρια
C=C	Αλκένια	1610-1680	Κυμαινόμενη
C=C	Αρωματικοί δακτύλιοι	1500-1600	Κυμαινόμενη
C $\equiv$ C	Αλκίνια	2100-2260	Κυμαινόμενη
C-N	Αμίνες, αμίδια	1180-1360	Ισχυρή
C $\equiv$ N	Νιτρίλια	2210-2280	Ισχυρή
C-O	Αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1050-1300	Ισχυρή
C=O	Αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1690-1760	Ισχυρή
NO ₂	Νιτροενώσεις	1500-1570 1300-1370	Ισχυρή Ισχυρή

Functional group	Type of vibration	Characteristic absorptions (cm^{-1})	Intensity
Alcohol			
O-H	Stretch, H-bonded	3200-3600	Strong, broad
O-H	Stretch, free	3500-3700	Strong, sharp
C-O	Stretch	1050-1150	Strong
Alkane			
C-H	Stretch	2850-3000	Strong
-C-H	Bending	1350-1480	Variable
Alkene			
=C-H	Stretch	3010-3100	Medium
=C-H	Bending	675-1000	Strong
C=C	Stretch	1620-1680	Variable
Alkyl halide			
C-F	Stretch	1000-1400	Strong
C-Cl	Stretch	600-800	Strong
C-Br	Stretch	500-600	Strong
C-I	Stretch	500	Strong
Alkyne			
C-H	Stretch	3300	Strong, sharp
C=C	Stretch	2100-2260	Variable, not present in symmetrical alkynes
Amine			
N-H	Stretch	3300-3500	Medium (primary amines have two bands; secondary have one band, often very weak)
C-N	Stretch	1080-1360	Medium-weak
N-H	Bending	1600	Medium
Aromatic			
C-H	Stretch	3000-3100	Medium
C=C	Stretch	1400-1600	Medium-weak, multiple bands
Analysis of C-H out-of-plane bending can often distinguish substitution patterns:			
Carbonyl			
C=O	Stretch	1670-1820	Strong (conjugation moves absorptions to lower wave numbers)
Ether			
C-O	Stretch	1000-1300 (1070-1150)	Strong
Nitrile			
C-N	Stretch	2210-2260	Medium
Nitro			
N-O	Stretch	1515-1560 and 1345-1385	Strong, two bands

FT-IR

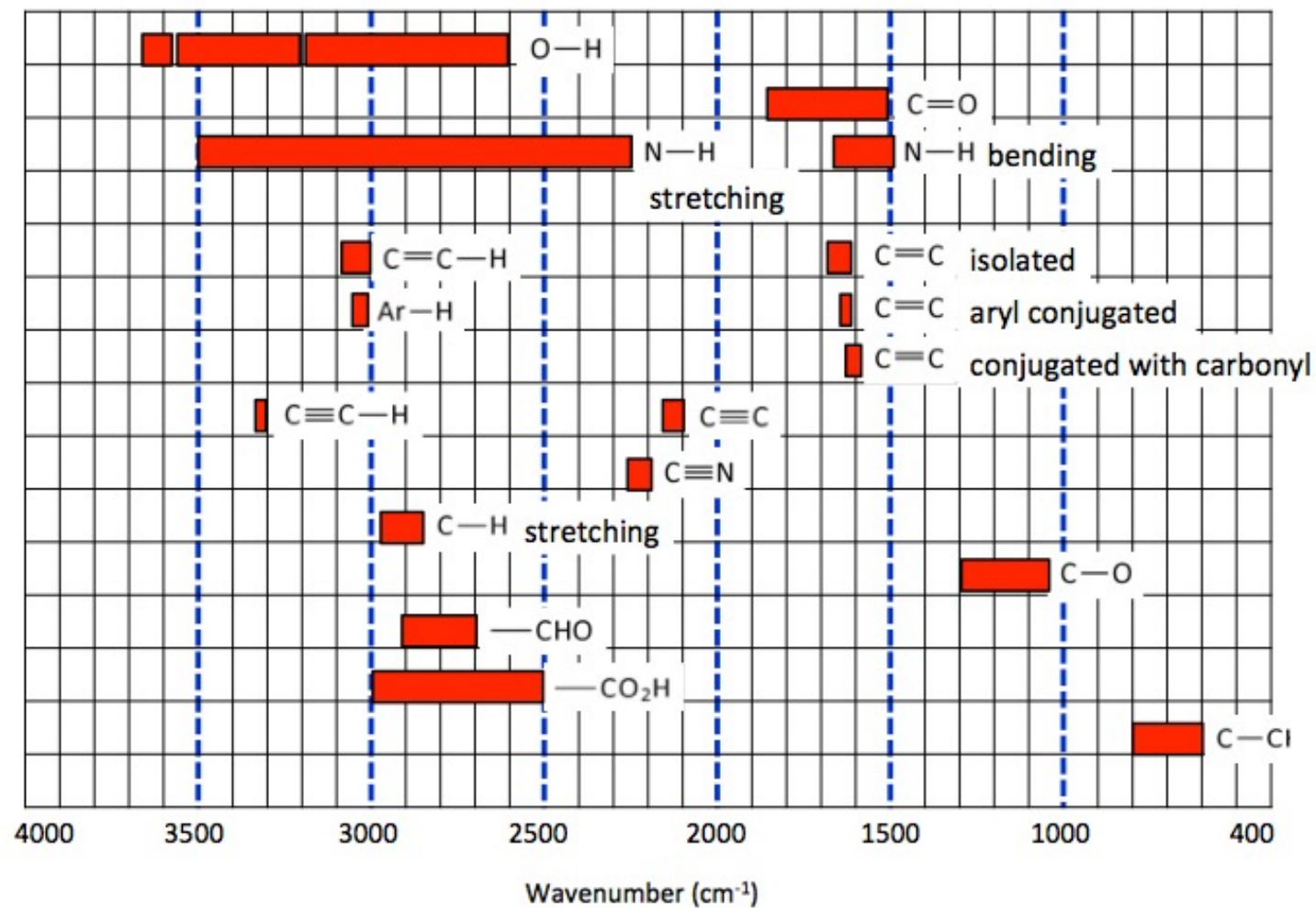
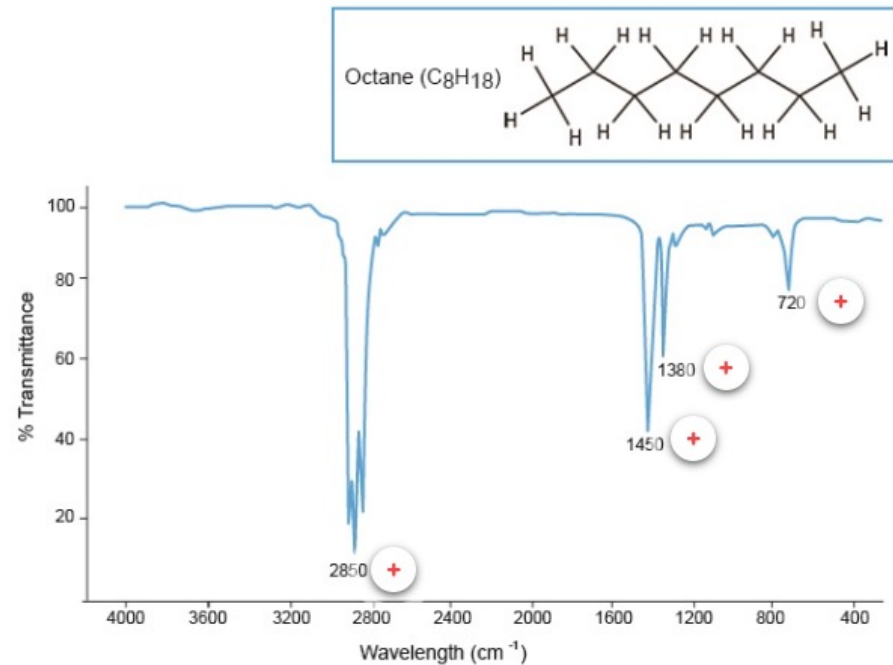


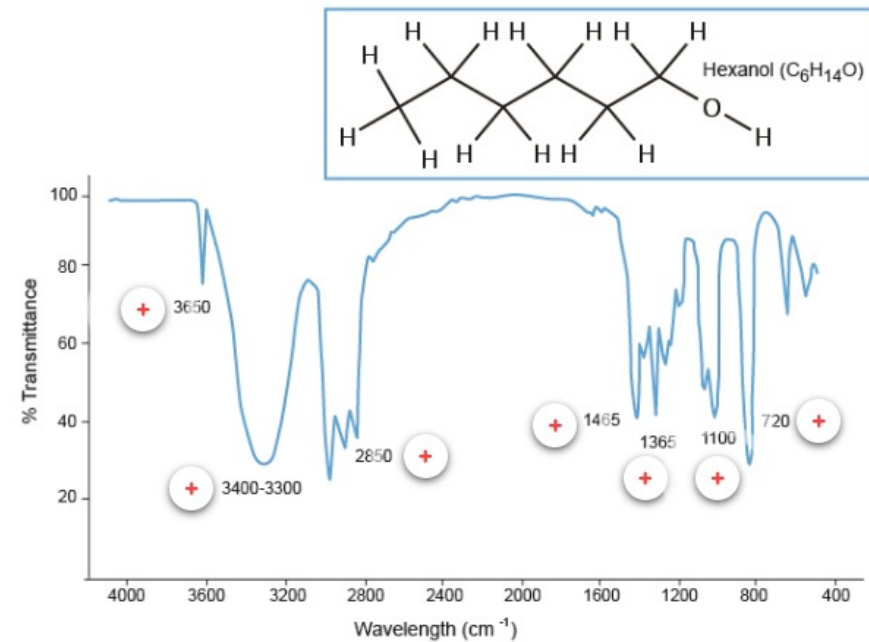
Figure 1: Infrared frequencies of selected functional groups.¹⁻²

FT-IR

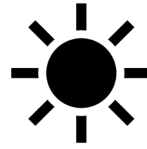
Alkanes



Alcohols



FT-IR



UV chamber

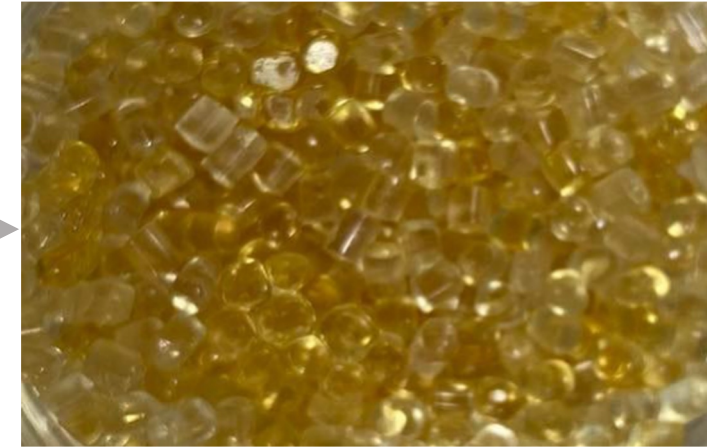
Illuminance: $3 \cdot 10^6$ Lux

4 months

microplastics (MPs, <5 mm)

Pristine PS beads

Aged PS beads



Pristine PS pellets

Weight **$0,0085 \pm 0,0008$** gr

Length **$3,05 \pm 0,08$** mm

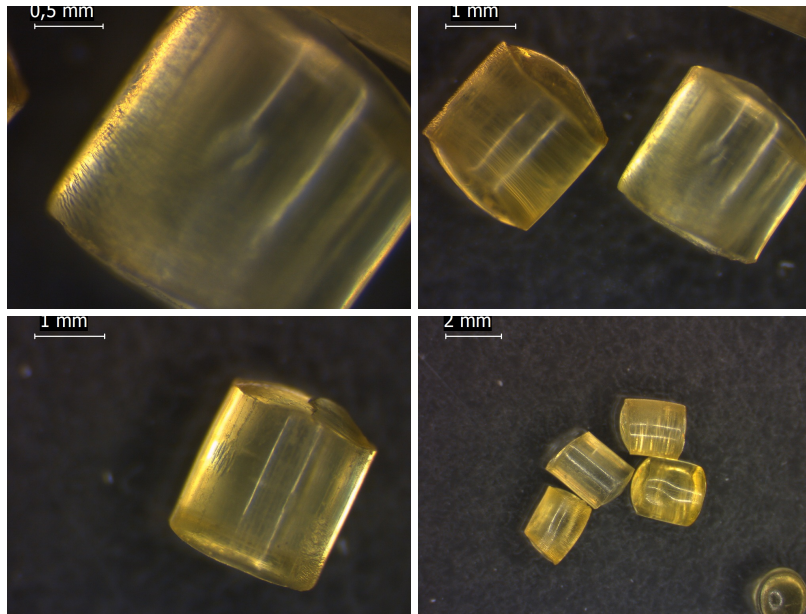
Diameter **$1,72 \pm 0,15$** mm

Aged PS pellets

Weight **$0,0079 \pm 0,0011$** gr

Length **$2,36 \pm 0,14$** mm

Diameter **$2,10 \pm 0,11$** mm



Aging procedure of PS pellets

FT-IR

