



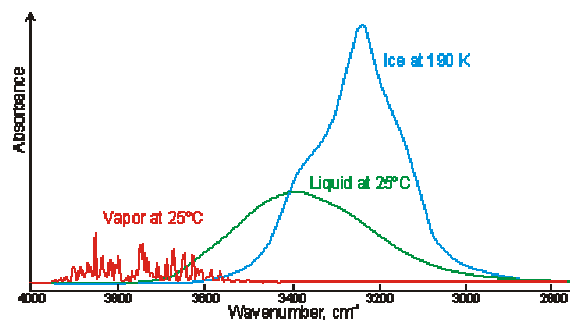
Τεχνική Αναφορά ΤΔ005.01

Το υπέρυθρο φάσμα υλικών που περιέχουν Νερό και Υδροξύλια

Το νερό, H_2O , σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση είναι το πίο συνηθισμένο μόριο στην Γή. Αποτελεί κύριο συστατικό των φυσικών υλικών (π.χ. βιολογικών και τροφίμων, ορυκτών κλπ) με καθοριστικό ρόλο στις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητές τους. Ταυτόχρονα, συναντάται σε πληθώρα συνθετικών υλικών ως ουσιώδες συστατικό ή πρόσμιξη (ανεκτή ή ανεπιθύμητη). Το νερό είναι πολικό μόριο, συμμετέχει σε δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδρά με άλλα μόρια, η/και αντιδρά με αυτά (π.χ. με δημιουργία υδροξυλίων, OH). Έτσι, ο χαρακτηρισμός των υλικών συχνά απαιτεί τον ποσοτικό αλλά και ποιοτικό χαρακτηρισμό του νερού σε αυτά.

Το δονητικό φάσμα του μοριακού νερού περιλαμβάνει τρεις κανονικούς τρόπους δόνησης: την συμμετρική και ασύμμετρη έκταση $O-H$ (ν_1 , ν_3) και την κάμψη $H-O-H$ (ν_2) οι οποίες, στην υγρή κατάσταση και σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι ενεργές περίπου στους 3280 , 3500 και 1640 cm^{-1} , αντίστοιχα. Στις συνθήκες αυτές, τα μόρια του νερού είναι ήδη ισχυρά συζευγμένα μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου, γεγονός που εξηγεί το σχετικά μεγάλο ευρος των ταινιών αυτών. Η μεταβολή των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων του νερού με την θερμοκρασία, την πίεση ή την συγκέντρωση συστατικών που διαλύονται σε αυτό, επιφέρουν χαρακτηριστικές μετατοπίσεις των ταινιών. Παράλληλα προκαλούν αλλαγή της έντασής τους λόγω μεταβολής των συντελεστών μοριακής απορρόφησης, ϵ . Ακραία, η μετάβαση στην στερεά κατάσταση προκαλεί ελάττωση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων έκτασης. Αντίστροφα, η μετάβαση στην αέρια φάση, προκαλεί σημαντική αύξηση των συχνοτήτων έκτασης (Σχήμα 1). Η χαρακτηριστική συχνότητα κάμψης (περ. 1640 cm^{-1}) παρουσιάζει αντίθετες, αλλά πολύ μικρότερες μετατοπίσεις. Εντονότερες μετατοπίσεις συχνά παρατηρούνται σε συστήματα όπου το νερό αλληλεπιδρά με διαφορετικά μόρια / επιφάνειες / κρυσταλλικά πλέγματα. Τέλος, στην ειδική περίπτωση όπου το νερό αντιδρά χημικά και σχηματίζει υδροξύλιο XOH , η δόνηση κάμψης $H-O-H$ εξαφανίζεται, ενώ αντίστοιχα

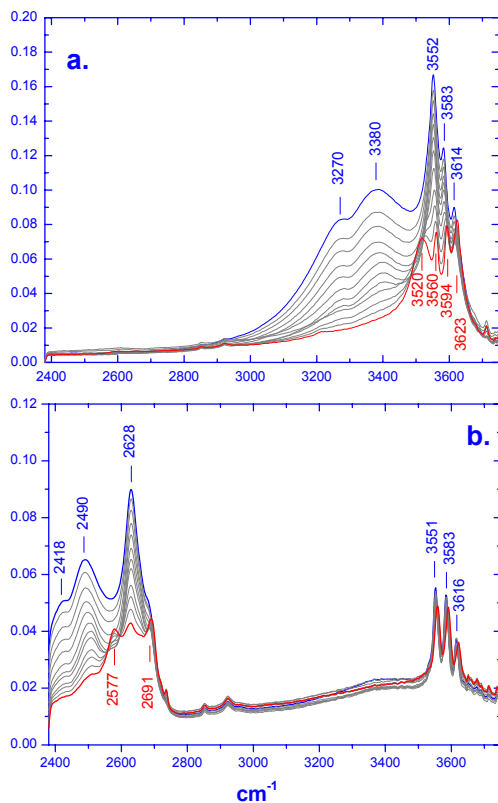
εμφανίζονται ταινίες κάμψης $X-O-H$ σε σημαντικά χαμηλότερες συχνότητες ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) που εξαρτώνται κυρίως από την φύση του X .



Σχήμα 1. Φάσμα δονήσεων έκτασης των δεσμών $O-H$ σε στερεό, υγρό και αέριο νερό. Οι ισχυρές μετατοπίσεις και αλλαγές της έντασης των ταινιών οφείλονται στην παρουσία και μεταβαλλόμενη ισχύ διαμοριακών δεσμών υδρογόνου $O-H \cdots O$. (www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html)

Είναι προφανές από τα παραπάνω ότι το δονητικό φάσμα του νερού σε ένα υλικό αποτελεί ευαίσθητο δείκτη της χημικής δομής (και των ιδιοτήτων) του υλικού. Από την άλλη μεριά, ο ποσοτικός προσδιορισμός του νερού ως συστατικού ενός υλικού καθίσταται σημαντικά δυσκολότερος.

Με εξαίρεση τις λίγες περιπτώσεις όπου η τεχνική της διαπερατότητας μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς προετοιμασία του δείγματος, η συλλογή φασμάτων μέσου υπέρυθρου από ένυδρα δοκίμια είναι αρκετά απαιτητική. Η αραίωση του δείγματος με την παρασκευή δισκίου KBr πρέπει να αποφεύγεται λόγω της υγροσκοπικότητας του KBr . Οι βέλτιστες τεχνικές είναι αυτές της εσωτερικής ανάκλασης (ATR, ΤΔ003). Στο Σχ. 2α φαίνονται τα φάσματα ATR στην περιοχή των εκτάσεων των δεσμών $O-H$ ενός φυλλοπυριτικού ορυκτού (πηλού) που περιέχει τόσο δομικά υδροξύλια ($-OH$) όσο και δύο είδη H_2O (ζεολιθικό και κρυσταλλικό). Η τεχνική επιτρέπει την συλλογή δεδομένων σε πραγματικό χρόνο κατά την διάρκεια διαδικασίας προοδευτικής αφυδάτωσης.



Σχήμα 2. **a.** Φάσματα απορρόφησης μέσω υπερύθρου (τεχνική ATR) πηλού που υφίσταται διαδικασία αφυδάτωσης. **b.** Η φασματική εξέλιξη της ίδιας διεργασίας, μετά από αρχική δευτερίωση του δείγματος.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος, ο πηλός είναι ενυδατωμένος και το φάσμα στην περιοχή $3000-3650\text{ cm}^{-1}$ περιλαμβάνει τουλάχιστον πέντε διακριτές ταινίες που αποδίδονται σε εκτάσεις δεσμών O-H (Σχ. 1^α). Η ακριβής απόδοση των συνιστωσών ταινιών σε δονήσεις μοριακού H₂O ή δομικών OH δεν είναι προφανής λόγω επικαλύψεων. Επιπλέον, ο αριθμός, η θέση και η σχετική ένταση των ταινιών μεταβάλλεται δραστικά όσο προχωρεί η διαδικασία αφυδάτωσης.

Ενας τρόπος διάκρισης μεταξύ του φάσματος του νερού και των υδροξυλίων προϋποθέτει την φασματοσκοπική καταγραφή της ίδιας διεργασίας μετά από κορεσμό του πηλού σε ατμούς D₂O. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να δευτεριωθεί επιλεκτικά το H₂O αλλά όχι τα δομικά OH. Η δευτερίωση δεν επηρεάζει την χημική δομή του υλικού, αλλά προκαλεί μετατόπιση σε χαμηλότερους κυμαριθμούς της έκτασης όσων δεσμών O-H μετατρέπονται σε OD. Το μέγεθος της μετατόπισης προβλέπεται προσεγγιστικά μέσω της εξάρτησης της ιδιοσυχνότητας έκτασης διπόλου ν από την ανηγμένη μάζα του, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

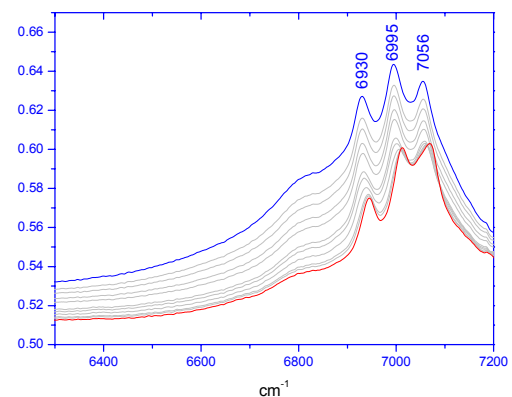
$$\nu = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2}$$

όπου k η σταθερά επαναφοράς του δεσμού. Ισχύει ότι $\mu(\text{OH}) = (16/17) = 0.94$, αλλά $\mu(\text{OD}) = (32/18) = 1.78$. Συνεπώς, $\nu(\text{OD})/\nu(\text{OH}) = 0.74$. Η πειραματική επαλήθευση φαίνεται στο Σχ. 2^β, όπου η δονητική υπογραφή του δευτεριωμένου H₂O εμφανίζεται μετατοπισμένη κάτω από τους 2800 cm^{-1} (π.χ. $3380/2490 = 0.74$), ενώ στην περιοχή $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ διακρίνονται εμφανώς τρία είδη δομικών υδροξυλίων ($3551, 3583, 3616\text{ cm}^{-1}$). Ταυτόχρονα είναι εμφανής η επίδραση της αφυδάτωσης στο φάσμα του νερού και των υδροξυλίων. Η απομάκρυνση του ζεολιθικού νερού ($2418, 2490\text{ cm}^{-1}$, Σχ. 2^β) προκαλεί την αναδιάταξη του κρυσταλλικού νερού (από 2628 cm^{-1} σε $2577, 2691\text{ cm}^{-1}$), με ταυτόχρονη αύξηση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων έκτασης των δομικών υδροξυλίων. Επισημαίνεται ότι η ισχυρή απορρόφηση στους 2628 cm^{-1} στο ένυδρο δευτεριωμένο δοκίμιο, Σχ. 2^β, αντιστοιχεί σε δόνηση H₂O στους 3552 cm^{-1} , Σχ. 2^α, η οποία υπερκαλύπτει την έκταση ενός από τα είδη των δομικών υδροξυλίων.

Ενας δεύτερος τρόπος φασματοσκοπικής διάκρισης του νερού από τα υδροξυλία, στηρίζεται στα φάσματα των υπερτόνων. Εξαιτίας της αναρμονικότητας των πραγματικών ταλαντωτών, οι υπερτόνοι (ν_{02}, ν_{03} κλπ) παρατηρούνται σε συχνότητες μικρότερες από τα αντίστοιχα αρμονικά πολλαπλάσια της συχνότητας της θεμελιώδους μετάπτωσης, ν_{01} :

$$\begin{aligned} \nu_{02} &= 2\nu_{01} - 2X, \\ \nu_{03} &= 3\nu_{01} - 3X \dots \end{aligned}$$

όπου X η αναρμονικότητα σε cm^{-1} . Τα δομικά υδροξυλία χαρακτηρίζονται από $X = 80-90\text{ cm}^{-1}$, ενώ στις αντίστοιχες δονήσεις του νερού η αναρμονικότητα X είναι πολύ μεγαλύτερη ($150-200\text{ cm}^{-1}$). Κατά συνέπεια, η καταγραφή των αντίστοιχων φασμάτων των υπερτόνων που είναι εφικτή με φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου, συνεπάγεται μικρότερη επικάλυψη της φασματικής υπογραφής του νερού και των υδροξυλίων (Σχ. 3).



Σχήμα 3. Φάσματα απορρόφησης εγγύς υπέρυθρου (NIR) πηλού που αντιστοιχούν στην διαδικασία αφυδάτωσης του Σχ. 2^α.

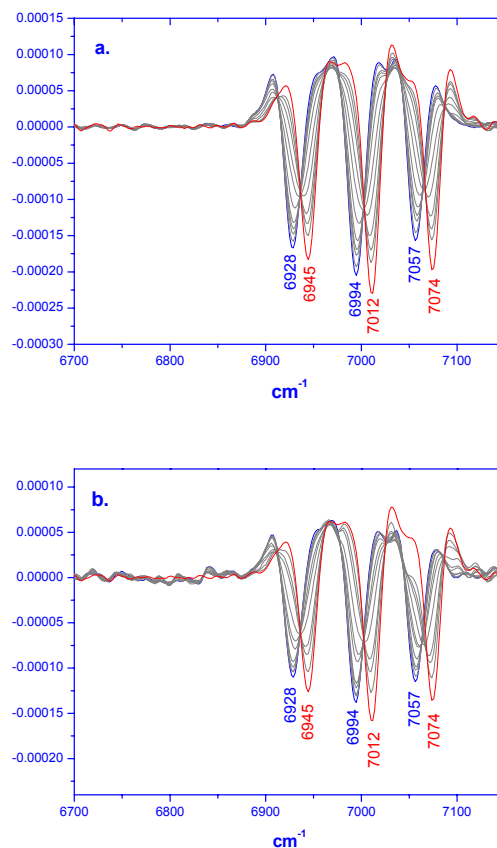
Η αύξηση της αναρμονικότητας προκαλεί την διεύρυνση των απορροφήσεων των υπερτόνων. Έτσι, οι ταινίες που οφείλονται στους υπερτόνους των εκτάσεων O-H του H₂O παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη διεύρυνση σε σχέση με τις αντίστοιχες θεμελιώδεις, απ' ό,τι οι υπέρτονοι των εκτάσεων O-H των δομικών υδροξυλίων. Για τον λόγο αυτό, η διάκριση των φασματικών υπογραφών H₂O και OH στο εγγύς υπέρυθρο βελτιώνεται ακόμα περισσότερο στο φάσμα της 2^{ης} παραγωγού της απορρόφησης. Στο Σχ 4^α οι ευρείες ταινίες υπερτόνων του H₂O εξαλείφονται σχεδόν τελείως, αφήνοντας ευδιάκριτες μόνο τις ταινίες των υδροξυλίων. Το Σχ. 4^β περιλαμβάνει τα αντίστοιχα φάσματα NIR 2^{ης} παραγωγού του δευτεριωμένου δείγματος. Το γεγονός ότι αυτά είναι πρακτικά ταυτόσημα με τα φάσματα του Σχ. 4^α αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της 2^{ης} παραγωγού στην απομόνωση των δονήσεων των δομικών υδροξυλίων.

Στο ίδιο Σχήμα φαίνεται ότι οι τελευταίες παρουσιάζουν κατά την αφυδάτωση χαρακτηριστική μετατόπιση 18 cm⁻¹. Σε συνδυασμό με τα προηγούμενα συμπεράσματα, η σύγχρονισμένη μετατόπιση των τριών ειδών των δομικών υδροξυλίων αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι αυτά αποκρίνονται στην ίδια δομική αλλαγή του υλικού που προκαλείται από την ζεολιθική αφυδάτωση του.

Συμπερασματικά, ο πλήρης ποιοτικός χαρακτηρισμός του νερού και των υδροξυλίων που απαντώνται σε υλικά απαιτεί παράλληλη φασματοσκοπική μελέτη με τεχνικές μέσου και εγγύς υπέρυθρου σε συνδυασμό με διεργασίες αφυδάτωσης η/και δευτερίωσης. Σε αρκετές περιπτώσεις ο ποιοτικός χαρακτηρισμός πρέπει να προηγηθεί της προσπάθειας κατάστρωσης ποσοτικών μεθοδολογιών.

Ειδικά οι τεχνικές εγγύς υπέρυθρου (NIR) με υπολογισμό της 2^{ης} παραγωγού των φασμάτων παρουσιάζουν τα πλεονεκτήματα της απλούστερης και ταχύτερης συλλογής

δεδομένων με υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο, χωρίς φυσική ή χημική τροποποίηση του υλικού. Συνδυάζονται εξαιρετικά με μεθοδολογίες χημειομετρικής ανάλυσης (δες TΔ002) και γι αυτό προτιμώνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, ιδίως αν αυτές αφορούν το χαρακτηρισμό αντιδρώντων, ενδιάμεσων και προϊόντων σε πραγματικό χρόνο, π.χ. στην γραμμή παραγωγής.



Σχήμα 4. **α.** Φάσματα 2^{ης} παραγωγού της απορρόφησης στο εγγύς υπέρυθρο (NIR) της διεργασίας αφυδάτωσης του Σχ. 3. **β.** Η φασματική εξέλιξη της ίδιας διεργασίας, μετά από αρχική δευτερίωση του δείγματος

Το Εργαστήριο Φασματοσκοπικών Εφαρμογών του ΙΘΦΧ/ΕΙΕ παρέχει ερευνητικές υπηρεσίες σε βιομηχανικούς φορείς που περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων: τον χαρακτηρισμό (ταυτοποίηση, conformity) πρώτων υλών, ενδιάμεσων και προϊόντων με γρήγορο και μη καταστρεπτικό τρόπο, ανά παρτίδα, ακόμα και ανά περιέκτη, την ανάπτυξη ειδικών μεθοδολογιών ποιοτικού & ποσοτικού ελέγχου που στηρίζονται σε φασματοσκοπικές τεχνικές (συνήθως φασματοσκοπία NIR) και χημειομετρία, καθώς και τον σχεδιασμό έμπειρων αυτοματοποιημένων συστημάτων για την on line παρακολούθηση της παραγωγής. Επίσης παρέχει συμβουλευτικές υπηρεσίες για την διείσδυση σε νέες αγορές μέσω της ανάπτυξης προϊόντων και διεργασιών υψηλής προστιθέμενης αξίας, συμμετέχει σε δράσεις τεχνομετείας, εκπαίδευσης και κατάρτισης προσωπικού, και αναλαμβάνει συμβουλευτικό ρόλο στην αξιολόγηση νέων τεχνολογιών ή αποτελεσμάτων τρίτων. Για τις υπηρεσίες αυτές το Εργαστήριο αναζητεί, και σε πολλές περιπτώσεις δημιουργεί, την ζήτηση της αγοράς μέσω των συστηματικών επαφών με στελέχη του βιομηχανικού R & D, της υλοποίησης διερευνητικών έργων, της ανάληψης έργων μεσοπρόθεσμης διάρκειας και, τέλος, της ανάληψης υπεργολαβιών μακροχρόνιας συνεργασίας.

Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις βιομηχανικές εφαρμογές της δονητικής φασματοσκοπίας επισκεφθείτε την ιστοσελίδα <http://www.eie.gr/nhrf/institutes/tpci/researchteams/mspc/mspc-asl-gr.html> ή επικοινωνήστε με τους ερευνητές του ΕΙΕ Β. Γκιώνη (210-7273820, vgionis@eie.gr) ή Γ. Χρυσικό (210-7273819, gdcchriss@eie.gr)