

CZU:

## **SPECTROSCOPIA FTIR PENTRU ANALIZA SUBSTANȚELOR ORGANICE ÎN DIVERSE STĂRI**

**Silvia Evtodiev**, masterand; **Gheorghe Golubenco**, conf.dr.  
(Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova)

În lucrare sunt cercetate spectrele FTIR de transmisie, reflexie optică ( $T$ ,  $R$ ) și reflexie difuză ( $RD$ ) ridicate la temperatura normală, în domeniul spectral  $7800\text{ cm}^{-1} \div 350\text{ cm}^{-1}$ , cu rezoluția de  $4\text{ cm}^{-1}$ , pentru eșantioane din polistiroil colorat și incolor, vopsele aplicate pe suprafața polistiroilului, eșantioane cristaline de diamant, pulberi micro și nanodimensionale, preparate din cristale semiconductoare de  $GaSe$  luate ca obiect de studiu.

### **Introducere**

Un rol important pentru analiza substanțelor în diverse stări revine astăzi spectroscopiei optice în general, și a Spectroscopiei Infraroșie (SIR), în particular. În lucrare sunt prezentate rezultate experimentale ale investigațiilor IR moderne, aplicative și sunt descrise unele posibilități analitice, axate pe direcția științei materialelor, compozitelor nanostructurate, care direct pot fi orientate asupra expetizelor judiciare, obiectelor de artă, arheologice ș.a. Structura moleculară și cristalină a unor compuși, precum și analiza cantitativă a amestecurilor de diferite compoziții sunt numai câteva dintre problemele din lucrare care pot fi soluționate cu ajutorul spectrometrului Jasco FT/IR-6300R din cadrul LCȘ „Fotonică și Metrologie Fizică” a Facultății de Fizică, USM.

### **Metodica experimentului**

În scopul identificării substanțelor sunt utilizate diverse librării electronice care includ peste 10000 spectre etalon.

În lucrare, în calitate de exemplu și ca obiect de studiu, au fost luate o serie de substanțe organice sub formă de pulberi cu dimensiuni micronice și submicronice, identificate cu ajutorul librăriilor electronice de spectre analitice. Utilizând pachetul software, a fost efectuată analiza spectrală pentru substanțe martor în formă de pulberi și construită biblioteca de spectre. Validarea, analiza cantitativă, căutarea în biblioteci de spectre, analiza după gruparea funcțională și alte operații analitice, necesare pentru identificarea substanțelor organice în diverse stări, se fac automat, în mod electronic, cu afișarea rezultatului în comparație cu minim de 50 spectre etalon.

Sunt investigate spectrele de transmisie și reflexie a radiației IR de la filme din vopsele depuse pe polisterol și de la pulberi organice nanostructurate cu dimensiuni de  $\sim 0,045 \div 250\text{ }\mu\text{m}$ . În lucrarea [1] sunt prezentate spectrele de absorbție, în domeniul  $2000\text{ cm}^{-1} \div 400\text{ cm}^{-1}$ , pentru filme de polistiroil alb cu vopsea gri, polistiroil alb și a vopselei gri identificate ca parte componentă a sacoșei „MARKET Nr 1” în scopul identificării vopselei Gri depuse pe polistiroilul alb prin inscripția „MARKET”.

### Rezultatele experimentale și interpretarea lor

În intervalul numerelor de undă  $500\div 7000\text{ cm}^{-1}$  se pun în evidență benzi de absorbție cauzate de prezența moleculelor ușoare, captate din atmosferă, pe suprafața eșantionului. Caracteristic unor spectre este banda  $3300\text{ cm}^{-1}$  ce corespunde vibrației legăturilor *O-H* ale moleculelor  $H_2O$ . Totodată, banda localizată la  $1560\text{ cm}^{-1}$  este condiționată de vibrația legăturilor în molecule ce conțin carbon (moleculele de metan), adsorbite pe suprafața eșantionului. De asemenea, cu prezența legăturilor oxigenului cu azotul sunt legate benzile de absorbție  $720\text{ cm}^{-1}$  și  $512\text{ cm}^{-1}$ .

În Fig. 1 (a și b) sunt prezentate spectrele de absorbție, caracteristic pentru eșantionul confecționat din polistiroil incolor, la temperatura normală. În acest spectru se pun în evidență clar, benzile de absorbție fundamentale, localizate în domeniul spectral de la  $4000\text{ cm}^{-1}$  pînă la  $350\text{ cm}^{-1}$ .

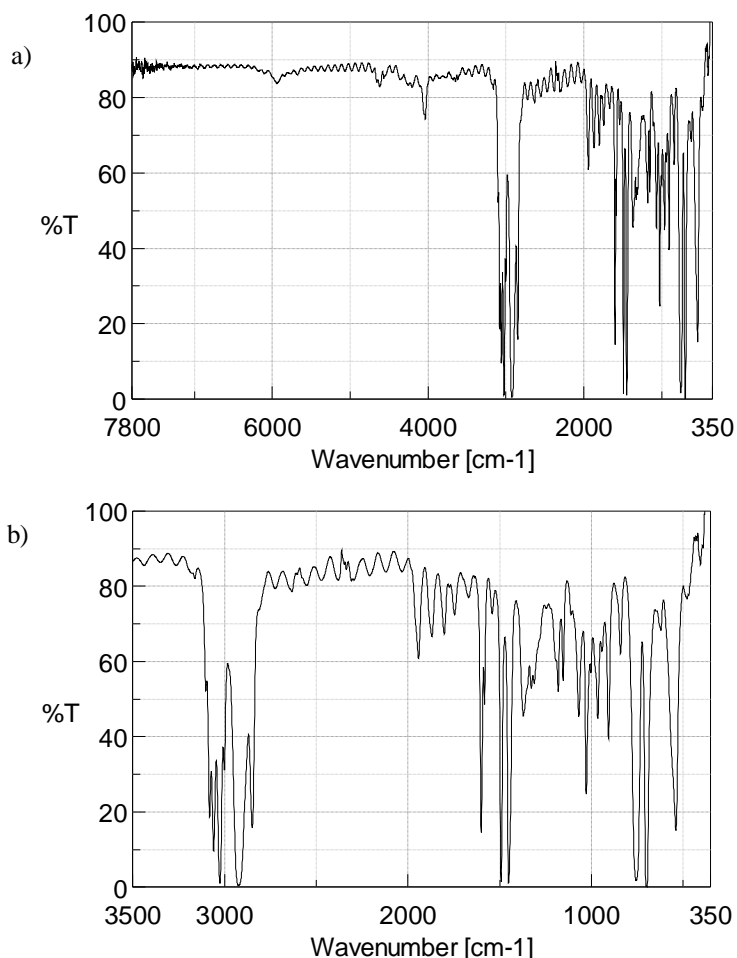


Fig.1. Spectrul de absorbție pentru polistiroilul incolor la temperatura  $T=293\text{ K}$

Pentru comparație, în fig. 2 sunt prezentate spectrele de transmisie FTIR pentru trei eșantioane din polistirol vopsit în culoare albă (curba 1), albă împreună cu gri (curba 2) și cu vopsea albă cu oranj (curba 3). Pentru a pune în evidență spectrele de absorbție a vopselelor au fost ridicate spectrele de transmisie prin excluderea suportului din polistirol.

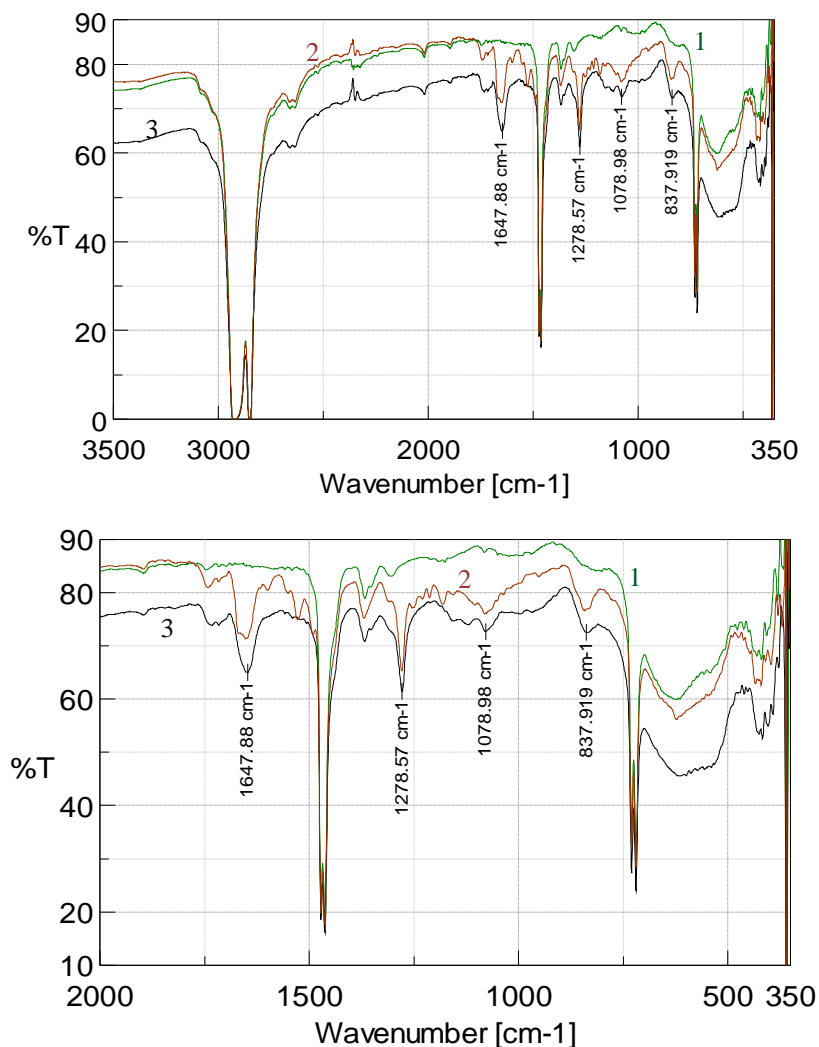


Fig. 2 Spectrele de transmisie FTIR pentru polistirol vopsit în culoare albă (curba 1), albă + gri (curba 2) și cu vopsea albă + oranj (curba 3). T=293 K.

În fig. 3 sunt expuse spectrele de transmisie FTIR pentru cele trei vopsele: de culoare albă (curba 1), albă împreună cu gri (curba 2) și cu vopsea albă cu oranj (curba 3). Se observă că pentru vopseaua albă cu gri, și respectiv, albă cu oranj se pun în evidență benzile de vibrație- rotație localizate la  $1647,88\text{ cm}^{-1}$ ,  $1278,57\text{ cm}^{-1}$ ,

1078,98  $\text{cm}^{-1}$  și continuum de la 837,919  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste benzi vibraționale pot servi drept reper calitativ pentru componenții constituenți în acești coloranți, și pot servi ca repere analitice pentru căutarea în biblioteca electronică de spectre a spectrometrului Jasco FT/IR-6300R.

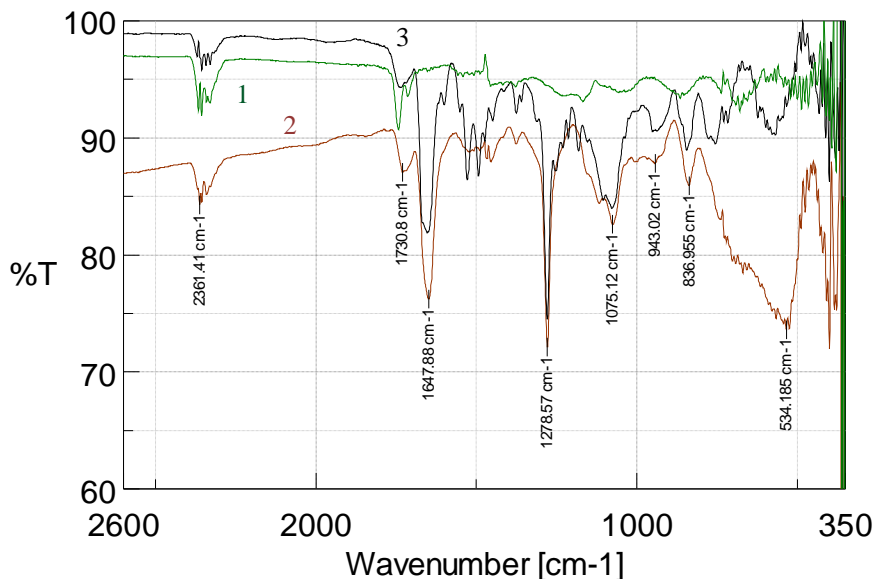


Fig. 3 Spectrele de transmisie FTIR pentru vopseaua aplicată pe polistirol. Culoarea vopselei: albă (curba 1), albă + gri (curba 2) și albă + oranj (curba 3). T=293 K

Ca exemplu analitic pentru cristale, în scopul identificării substanțelor, informație importantă oferă și spectrul de transmisie FTIR ridicat de la cristalul de diamant la temperatura normală. În Fig. 4 se prezintă spectrele de transmisie și absorbție pentru eșantionul de diamant, care au fost obținute cu o rezoluție optică de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectrometrul Jasco 6300R este echipat și cu un accesoriu pentru reflexie difuză cu ajutorul căruia pot fi cercetate substanțe în formă de pulberi micronice și submicronice destinate atât pentru expertiza lor, cât și în scopuri științifice, referitor la știința materialelor. În calitate de exemplu în Fig. 5 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză de la pulberi preparate din cristale stratificate de monoseleniură de galiu.

Vom analiza în continuare influența dimensiunii particulelor asupra structurii spectrului de reflexie FTIR, în intervalul 7800÷100  $\text{cm}^{-1}$ , ridicat de la pulberi cristaline de monoseleniură de galiu. În Fig. 5 este prezentat spectrul  $R(\tilde{n})$  de la particule de *GaSe* cu dimensiunile medii de la ~ 60  $\mu\text{m}$  până la ~ 0,1  $\mu\text{m}$ .

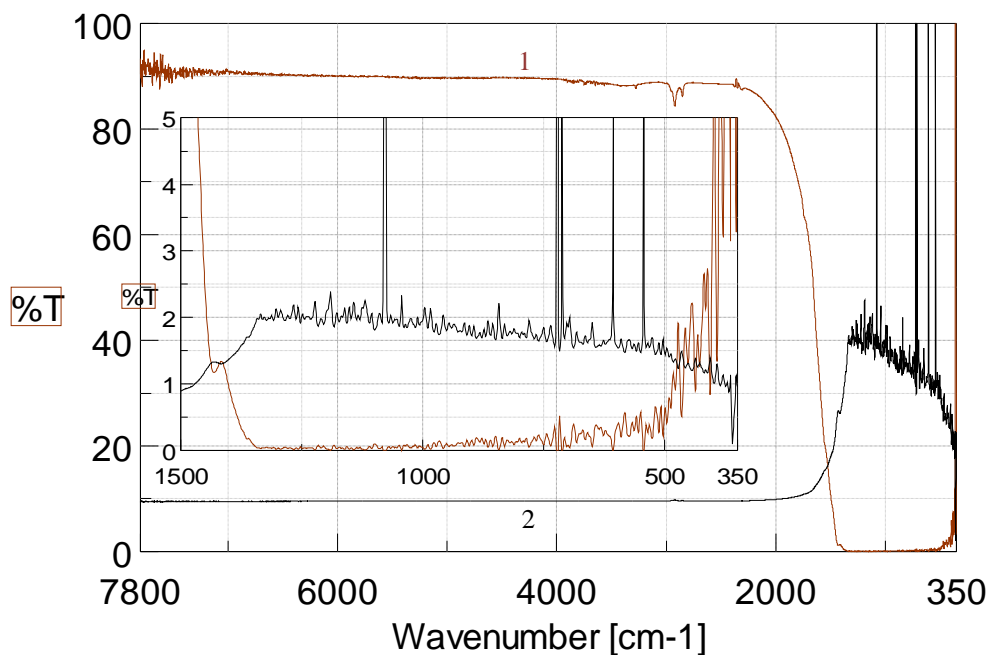


Fig.4. Spectrul de transmisie (curba 1) și absorbție (curba 2) FTIR pentru cristalul de diamant la temperatura normală. Rezoluția optică este de  $4\text{ cm}^{-1}$

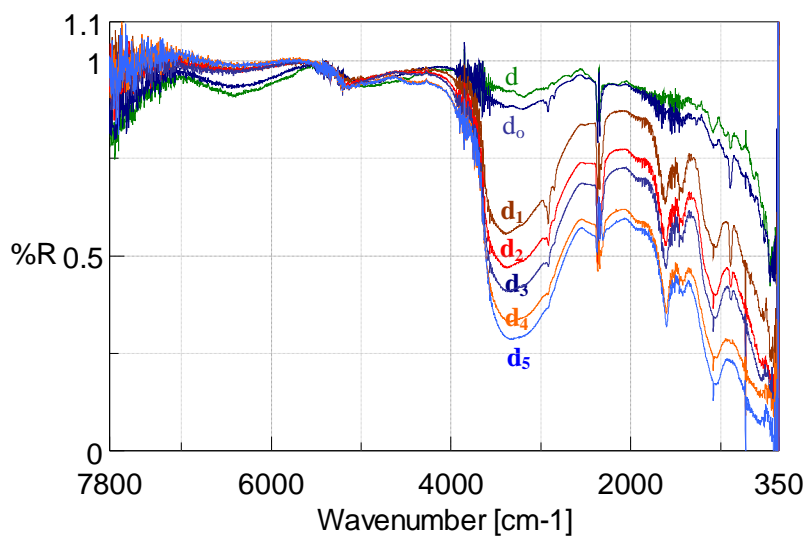


Fig. 5. Spectrul  $R(\tilde{\nu})$  de la monocristal de *GaSe* (d), cristal deformat mecanic ( $d_0$ ) și particule de *GaSe* cu dimensiunile medii de la  $d_1=60\ \mu\text{m}$  pînă la  $\sim d_5=0,1\ \mu\text{m}$ .

După cum se poate constata din analiza spectrelor 1 și 2, în intervalul numerelor de undă  $7800 \text{ cm}^{-1} < \tilde{n} < 7250 \text{ cm}^{-1}$ , benzile de absorbție a pulberilor cu diametru diferit, coincid cu a acestora oxidate la temperatură înaltă ( $680 \div 770$ )°C. Aceste benzi de absorbție sunt determinate de prezența moleculelor  $H_2O$ ,  $CO_2$  și  $CO$  adsorbite pe suprafață și intercalate în straturile de  $GaSe$  și  $GaSe$ -oxid propriu ( $Ga_2O_3$ ). Intensitatea benzilor de absorbție a vaporilor  $H_2O$  ( $2900 \div 3600$ )  $\text{cm}^{-1}$ ,  $1637 \text{ cm}^{-1}$  este în creștere odată cu micșorarea dimensiunii particulelor reflectante de la  $d_1=60 \mu\text{m}$  pînă la  $d_5=0,1 \mu\text{m}$ .

Întrucît, pe măsura micșorării dimensiunii particulelor raportul dintre aria medie și volum este în creștere, putem conchide că vaporii de apă îndeosebi se adsorb pe suprafața particulelor. Totodată din Fig. 5 intensitatea modelor de vibrație- rotație  $\tilde{n}_1$  și  $\tilde{n}_3$  ale moleculelor  $CO_2$  inițial este în creștere de la  $60 \mu\text{m}$  pînă la  $\sim 10 \div 15 \mu\text{m}$  și în continuare intensitatea acestor benzi descrește rapid odată cu dimensiunea particulelor. Această dinamică a benzilor de absorbție poate fi interpretată numai dacă admitem că în ansamblu moleculele de  $CO_2$  se intercalează în straturile de  $GaSe$ .  $CO_2$  este o moleculă liniară cu lungimea de  $\sim 2,2 \text{ \AA}$ . Prezența în spectrul  $R(\tilde{n})$  a benzilor de absorbție determinată de vibrațiile  $\tilde{n}_1$  și  $\tilde{n}_3$  indică că aceste molecule sunt localizate în spațiul dintre împachetările stratificate și sunt orientate perpendicular pe suprafața împachetării. În această regiune a spectrului se formează o nouă bandă cu maxim pronunțat la  $\tilde{n} = 1079,94 \text{ cm}^{-1}$  conturul specific al acestei benzi de vibrație rotație (banda de vibrație rotație PQR) cu banda Q intensă (picul central) sunt criterii a apartenenței acesteia la vibrație a moleculei neliniare. Întrucît, în intervalul numerelor de undă ( $800 \div 1400$ )  $\text{cm}^{-1}$ , de obicei sunt localizate modele de vibrație a scheletelor macromoleculelor putem admite că moleculele de  $CO_2$  sunt intercalate în  $GaSe$ .

La dimensiuni mari ale particulelor lipsesc legăturile carbonului cu moleculele vecine și în spectrul  $R(\tilde{n})$  sunt prezente vibrațiile caracteristice pentru legăturile liniare  $O = C = O$ . La dimensiuni mici a particulelor capacitatea de intercalare a moleculelor de  $CO_2$  din atmosferă crește, și ca rezultat, se formează legături noi ale carbonului. Aceste formațiuni noi natural conduc la mărirea dimensiunii parametrului  $c$  ale rețelei cristaline, fapt pus în evidență în roentgenogramele înregistrate de la pulberile de  $GaSe$ .

În intervalul spectral  $1400 \text{ cm}^{-1}$  se evidențiază dinamica la trei benzi de vibrație ( $\tilde{n}_a = 420,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{n}_b = 720,3 \text{ cm}^{-1}$  și  $\tilde{n}_c = 859,0 \text{ cm}^{-1}$ ). Banda  $\tilde{n}_a$  după cum se vede din Fig. 5 este pronunțată la dimensiuni de zeci de micrometri și se atenuează odată cu micșorarea dimensiunilor cristalitelor. Întrucît în această regiune spectrală nu sunt prezente modurile de vibrație ale rețelei în politipii monoseleniurii de  $Ga$ , prezența acestora poate fi legată cu vibrația atomilor

metalului (*Ga*) din interiorul împachetării stratificate și oxigenul din moleculele de  $CO_2$  intercalate în spațiul dintre împachetări. De asemenea, cu modele de vibrație longitudinale ale legăturilor *Ga-O-C* este legată prezența benzii  $\tilde{\nu}_c$ . Ținând seama că în procesul de dispersare a cristalitelor de *GaSe* acestea se despică în fragmente de filme subțiri, și că moleculele de  $CO_2$  se intercalează în spațiul dintre împachetări, odată cu micșorarea volumului particulelor (îndeosebi a grosimii) se micșorează concentrația legăturilor *Ga-O-C* și respectiv intensitatea benzii  $\tilde{\nu}_c$ .

### Concluzii

- Moleculele de  $CO_2$ , se adsorb preponderent, atât pe suprafața exterioară a eșantioanelor, cât și se intercalează în acestea odată cu micșorarea dimensiunilor structurale, iar în cele din urmă spectrele de vibrație a moleculelor de  $CO_2$  pot servi drept indicator pentru analize.
- Faptul că intensitatea benzii cu maxim la  $3423,9\text{ cm}^{-1}$  se manifestă după intensitate, ne permite să conchidem că moleculele de  $H_2O$  se adsorb preponderent pe suprafața exterioară a particulelor de *GaSe*. Vibrațiile legăturii *Se* de la suprafața împachetării stratificate și suprafața exterioară a particulei de *GaSe* cu hidrogenul din stratul de  $H_2O$  de pe suprafață formează banda de vibrație- rotație (ramurile P și R) cu maxime la  $2855$  și  $2921,6\text{ cm}^{-1}$ .

### Referințe

1. Evtodiev, S., Golubenco, Gh. Expertiza în Spectroscopie Infraroșie cu Transformare Fourier (FTIR), Conferința științifică a magistranzilor și doctoranzilor. Cercetare și inovare - perspective de evoluție și integrare europeană, 23 septembrie 2009.

CZU:

## **SPECTROSCOPIA FTIR PENTRU ANALIZA SUBSTANȚELOR ORGANICE ÎN DIVERSE STĂRI**

**Silvia Evtodiev**, masterand; **Gheorghe Golubenco**, conf.dr.  
(Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova)

În lucrare sunt cercetate spectrele FTIR de transmisie, reflexie optică (*T*, *R*) și reflexie difuză (*RD*) ridicate la temperatura normală, în domeniul spectral  $7800\text{ cm}^{-1}$ - $350\text{ cm}^{-1}$ , cu rezoluția de  $4\text{ cm}^{-1}$ , pentru eșantioane din polistiroil colorat și incolor, vopsele aplicate pe suprafața polistiroilului, eșantioane cristaline de diamant, pulberi micro și nanodimensionale, preparate din cristale semiconductoare de *GaSe* luate ca obiect de studiu.

Prezentat la redacție la 17.10.09