

ANNA MARZEC

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych

ANALIZA ILOŚCIOWA  
WIELOSKŁADNIKOWYCH MIESZANIN W PODCZERWIENI

Analiza ilościowa w podczerwieni opiera się na prawie Lamberta-Beera:

$$\lg \frac{I_0}{I} = edc$$

$\lg \frac{I_0}{I}$  - wartość absorpcji,  $e$  - współczynnik absorpcji,  $d$  - grubość warstwy,  $c$  - stężenie substancji, powodującej absorpcję.

Specyfika pomiarów absorpcji w podczerwieni wymaga stosowania substancji wzorcowych do wyznaczenia współczynnika absorpcji  $e$  w warunkach pomiarowych jak najbardziej zbliżonych do tych, w których odbywa się pomiar absorpcji badanej mieszaniny. Dobór wzorca opiera się na znajomości składu mieszaniny badanej.

W chemii produktów naturalnych, w szczególności w chemii ropy naftowej, niejednokrotnie występuje konieczność badania takich mieszanin, których składu indywidualnego nie umiemy zbadać lub takich, dla których nie opłaca się przeprowadzać wyczerpującego badania zagadnienia, jakie indywidualia wchodzi w ich skład. Interesujący jest natomiast ich skład strukturalny, tj. proporcje w jakich występują w mieszaninie poszczególne elementy strukturalne - pierścienie naftenowe, aromatyczne, podstawniki alkilowe lub izoalkilowe.

Spektrofotometria w podczerwieni może dostarczyć informacji o zawartości grup  $-(CH_2)_n$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH$  w mieszani-

nach, w uzupełnieniu znanych metod, pozwalających jedynie oznaczyć sumaryczną zawartość tych trzech elementów strukturalnych.

Stosowana dotąd przez wielu autorów, metodyka oznaczania zawartości elementów strukturalnych w mieszaninach, za pośrednictwem podczerwieni, polega na wyborze jednej (lub kilku) substancji, spośród prawdopodobnych składników mieszaniny i traktowaniu jej jako wzorca. Taki sposób postępowania związany jest z następującymi niedogodnościami:

- a) dla mieszanin złożonych z wysokomolekularnych substancji trudno niejednokrotnie określić, jaka substancja powinna być wzorcem, spełniającym warunek równości współczynnika absorpcji oznaczanego elementu strukturalnego we wzorcu i w mieszaninie,
- b) nie wyjaśnione pozostaje zagadnienie, czy ewentualne oddziaływanie międzycząsteczkowe w mieszaninie, nie zmienia w sposób istotny wartości współczynnika absorpcji oznaczanego elementu strukturalnego.

Możliwość obliczenia współczynnika absorpcji elementu strukturalnego mieszaniny, związana jest z własnościami funkcji

$$\lg \frac{I_0}{I} = f(z) \quad (1)$$

$\lg \frac{I_0}{I}$  - wartość absorpcji przy długości fali  $\lambda$ , charakterystycznej dla oznaczanego elementu strukturalnego;

$z$  - zmiana stężenia oznaczanego elementu strukturalnego  $\phi$  w badanej mieszaninie, wywołana dodatkiem substancji, zawierającej taki sam element strukturalny.

Na podstawie prawa Lamberta-Beera i prawa addytywności absorpcji, stwierdzić można, że funkcja (1) będzie linią prostą jedynie wówczas, gdy współczynnik absorpcji mieszaniny  $e_m$  jest równy współczynnikowi absorpcji dodawanej substancji  $e_w$ .

Wówczas współczynnik kierunkowy  $k$  funkcji (1) będzie równy

$$k = e_m d \left(1 - \frac{a}{b}\right) \quad (2)$$

jeśli współczynniki absorpcji podłoża w mieszaninie  $e_{mp}$  i w substancji dodawanej  $e_{wp}$  - są równe 0. Ponieważ równocześnie spełniony jest warunek  $e_m = e_w$ , równanie (2) można napisać w następującej formie:

$$k = e_w d \left(1 - \frac{a}{b}\right) \quad (3)$$

przy czym  $a$  - stężenie oznaczanego elementu strukturalnego w badanej mieszaninie, zaś  $b$  - w substancji dodawanej. Równanie (3) pozwala obliczyć wartość  $a$ .

Jeśli współczynnik absorpcji podłoża  $e_{mp} = e_{wp} \neq 0$ , wówczas

$$k = (e_w d - e_{mp}(x)) \left(1 - \frac{a}{b}\right) \quad (4)$$

ponieważ równocześnie obowiązuje równanie:

$$\lg \frac{I_0}{I} = e_w d a + (100 - a)x e_{mp} d \quad (5)$$

mamy do dyspozycji układ dwu równań (4) i (5) o dwu niewiadomych  $a$  i  $e_{mp}$ , z którego można obliczyć interesującą nas wartość  $a$ .

Jeśli funkcja (1), tj.  $\lg \frac{I_0}{I} = f(z)$  ma charakter nie liniowy, należy zmienić substancję dodawaną, ponieważ jedną z przyczyn tego zjawiska może być fakt, że  $e_m \neq e_w$  lub  $e_{mp} \neq e_{wp}$

Diagnostyczne własności funkcji (1) polegają na możliwości uzyskania odpowiedzi na następujące pytania:

a) czy współczynnik absorpcji oznaczanej grupy strukturalnej mieszaniny równy jest współczynnikowi absorpcji substancji wzorcowej (tj. dodawanej w ilości  $\frac{z}{v}$ );

b) czy stężenie oznaczanej grupy strukturalnej w mieszaninie jest mniejsze od stężenia tejże grupy w substancji wzorcowej ( $k$  jest większe od 0) lub większe od stężenia w substancji wzorcowej ( $k$  jest mniejsze od 0);

c) czy linia podstawowa została wyznaczona w sposób eliminujący wpływ absorpcji podłoża na absorpcję przy analitycznej długości fali  $\lambda$ , w tym bowiem wypadku spełnione musi być równanie (3).

Celem stwierdzenia, czy funkcja (1) ma charakter liniowy, należy sporządzić 3 do 4 mieszanek badanej substancji z substancją wzorcową, wyznaczyć na podstawie spektrogramu wartość absorpcji  $\lg \frac{I_0}{I}$  przy analitycznej długości fali  $\lambda$  dla poszczególnych mieszanek. Wyniki należy podać w formie wykresu w układzie  $(\lg \frac{I_0}{I}, z)$ . Wartość

współczynnika  $k$  można wyznaczyć graficznie. Zawartość elementów strukturalnych w badanej mieszaninie oblicza się z równania (3) lub równania (4) i (5). Na podkreślenie zasługuje fakt, że proponowana metodyka nie wymaga wyznaczania grubości warstwy  $d$ , o ile wszystkie pomiary wartości absorpcji (również i dla substancji wzorcowej) wykonywane w tej samej kiuvecie.

Własności diagnostyczne funkcji (1) mogą być wykorzystane w analizie ilościowej nie tylko do oznaczania zawartości elementów strukturalnych, lecz także do oznaczania zawartości związków indywidualnych (o ile brak wzorca substancji oznaczanej), w wypadku, gdy są do dyspozycji wzorce o strukturze chemicznej podobnej do struktury związku oznaczanego.