

ARTYKUŁY – REPORTS

Hanna Jóźwiak*

WYKORZYSTANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI DO IDENTYFIKACJI WYROBÓW BUDOWLANYCH

Przedstawiono podstawy teoretyczne spektroskopii w podczerwieni oraz wyniki badania materiałów polimerowych stosowanych w budownictwie. Wykazano, że za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni można zidentyfikować bazę chemiczną składników polimerowych zastosowanych do wytwarzania wybranych grup wyrobów budowlanych. Dowiedziono, że celowe jest tworzenie w ITB biblioteki widm badanych wyrobów; pozytywny wynik porównania uzyskanego widma z widmami, jakimi dysponuje biblioteka, pozwala na sprawdzenie, czy zastosowano deklarowany materiał.

1. Podstawy teoretyczne spektroskopii w podczerwieni

Spektroskopowe metody absorpcyjne, do których należy spektroskopia IR, polegają na analizie promieniowania pochłanianego z przepuszczanej przez próbkę wiązki promieniowania elektromagnetycznego.

Zakres widma w podczerwieni obejmuje część widma elektromagnetycznego pomiędzy zakresem widzialnym a zakresem mikrofalowym. Jako jednostkę długości fali w spektroskopii w podczerwieni stosuje się liczbę falową (ν), której jednostką jest odwrotność centymetra (cm^{-1}).

Zakresowi energii leżącemu w obszarze podczerwieni odpowiadają drgania walencyjne i deformacyjne cząsteczki [1]. Drganie walencyjne jest rytmicznym ruchem wzdłuż osi wiązania, odbywającym się w taki sposób, że odległości między atomami zwiększają się i zmniejszają na przemian. Drganie deformacyjne może polegać na zmianie kątów między wiązaniami atomów lub na ruchu grupy atomów w stosunku do reszty cząsteczki, bez zmiany położenia atomów względem siebie w grupie. Tak na przykład drgania skręcające (ang. *twisting*), wahadłowe (ang. *rocking*) i torsyjne wywołują zmiany kątów wiązań w odniesieniu do układu współrzędnych w cząsteczce [2–3].

* mgr – st. specjalista bad.-techn. w Zakładzie Betonu ITB

Drgania walencyjne najczęściej występujących grup funkcyjnych przypadają w następujących obszarach:

CC, CO, CN-N	1300–800 cm^{-1}
C=C, C=O, C=N, N=O	1900–1500 cm^{-1}
C=C, C=N	2300–2000 cm^{-1}

Jakkolwiek widmo w podczerwieni charakteryzuje całą cząsteczkę, okazuje się jednak, że określone grupy atomów – niezależnie od budowy pozostałej części cząsteczki – powodują powstanie pasm o tej samej lub bliskiej częstotliwości. Obserwacja tych charakterystycznych, niezmiennie występujących pasm oraz porównanie ich z tablicami charakterystycznych częstotliwości grup pozwala na uzyskanie cennych informacji o budowie cząsteczki związku chemicznego [4].

Spektroskopia w podczerwieni stała się cennym narzędziem badawczym w chemii organicznej, gdyż analizując widma spektroskopowe, możemy zidentyfikować rodzaj i strukturę badanej substancji.

Spektrofotometr IR składa się z pięciu części: źródła promieniowania, komory, w której umieszcza się próbkę, fotometru, monochromatora i detektora. Układ optyczny spektrofotometru IR ma postać szeregu lusterek nadających właściwy bieg wiązce promieniowania. Jako monochromator stosowane są pryzmaty lub siatki dyfrakcyjne. Materiał pryzmatu musi być przepuszczalny względem promieniowania IR – najczęściej są stosowane kryształy chlorku sodowego NaCl lub bromku potasowego KBr.

Urządzenie w ITB ma przystawkę „Golden Gate” umożliwiającą pomiar techniką wewnętrznego wielokrotnego odbicia: *Frustrated Total Internal Reflectance* (FTIR) [2]. W metodzie FTIR badane substancje w postaci stałej, półpłynnej lub ciekłej mogą być naniesione bezpośrednio na powierzchnię kryształu o wysokiej gęstości optycznej, a promieniowanie podczerwone kieruje się na powierzchnię graniczną. Kąt padania musi być większy od kąta, w którym następuje całkowite odbicie. Zmiana długości fali powoduje zmiany współczynnika załamania oraz współczynnika absorpcji substancji badanej, co prowadzi do zmiany natężenia promieniowania odbitego. W odpowiednich warunkach rejestrowane widmo będzie odpowiadać widmu transmitancji substancji badanej.

Interpretacja widma w podczerwieni nie jest sprawą trudną, jeśli widmo ma prawidłowe natężenie i odznacza się odpowiednią rozdzielczością. Dla wstępnego badania widma duże znaczenie mają dwa zakresy: powyżej 1300 cm^{-1} oraz obszar 900–650 cm^{-1} . Krótkofalową część widma nazywa się zakresem grup funkcyjnych. Charakterystyczne częstotliwości walencyjne ważnych grup funkcyjnych, na przykład OH, NH i C=O, przypadają właśnie w tej części widma. Brak absorpcji w zakresach przypisanych różnym grupom funkcyjnym służy zazwyczaj jako dowód nieobecności tych grup w cząsteczce.

Środkowa część widma 1300–900 cm^{-1} nosi często nazwę „obszar daktyloskopowy” (ang. *fingerprint region*). Absorpcja w tym obszarze jest zazwyczaj złożona i zawiera pasma powstałe wskutek wzajemnego oddziaływania drgań grup funkcyjnych charakteryzujących najpełniej strukturę cząsteczki.

Nawet bardzo prosta cząsteczka może dać skomplikowane widmo. Tę złożoność wykorzystuje się do porównania widm między sobą. Korelacja wszystkich kolejnych

pasem jest doskonałym dowodem identyczności substancji chemicznych. Jest nieprawdopodobne, aby dwa różne związki dały identyczne widma w podczerwieni.

Najważniejsze ograniczenie występujące przy badaniu tą metodą to konieczność usunięcia z badanej substancji wody mającej silne pasma absorpcji w tym obszarze.

Metoda spektrometrii w podczerwieni została wprowadzona jako metoda normowa do badania identyfikacyjnego domieszek do betonu [5] oraz materiałów do napraw konstrukcji betonowych [6]. Metoda identyfikacji za pomocą widma w podczerwieni została także wprowadzona do niektórych ZUAT wydawanych przez ITB [7].

Celem prac prowadzonych w ramach działalności statutowej w Zakładzie Betonu ITB było rozszerzenie listy wyrobów budowlanych, które mogłyby być identyfikowane z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni, oraz opracowanie procedury przygotowania próbek do badań identyfikacyjnych dotyczących różnych grup wyrobów budowlanych.

2. Materiały polimerowe stosowane w budownictwie

Polimery są związkami wielkocząsteczkowymi złożonymi z jednakowych, powtarzających się prostych fragmentów. Dzielą się na naturalne, występujące w przyrodzie, i syntetyczne – wytworzone na drodze syntezy chemicznej w reakcjach poliaddycji lub polikondensacji. Przykład polimerów naturalnych, to stosowane zwykle po odpowiedniej modyfikacji: celuloza, skrobia, a także lateks naturalny.

Zastosowanie polimerów w budownictwie, zwłaszcza w postaci tworzyw sztucznych, jest bardzo szerokie – poczynając od podłóg, poprzez ściany, aż do materiałów stanowiących pokrycia dachowe [8]. Polimery to także znaczna część materiałów termoizolacyjnych, hydroizolacyjnych i uszczelniających. Polimery stanowią składnik kitów, klejów syntetycznych i materiałów malarskich; służą także jako dodatek do modyfikacji betonów i zapraw, często występują jako składnik materiałów polimerowo-cementowych, na przykład do klejenia i spoinowania płytek ceramicznych oraz do klejów i zapraw tynkarskich.

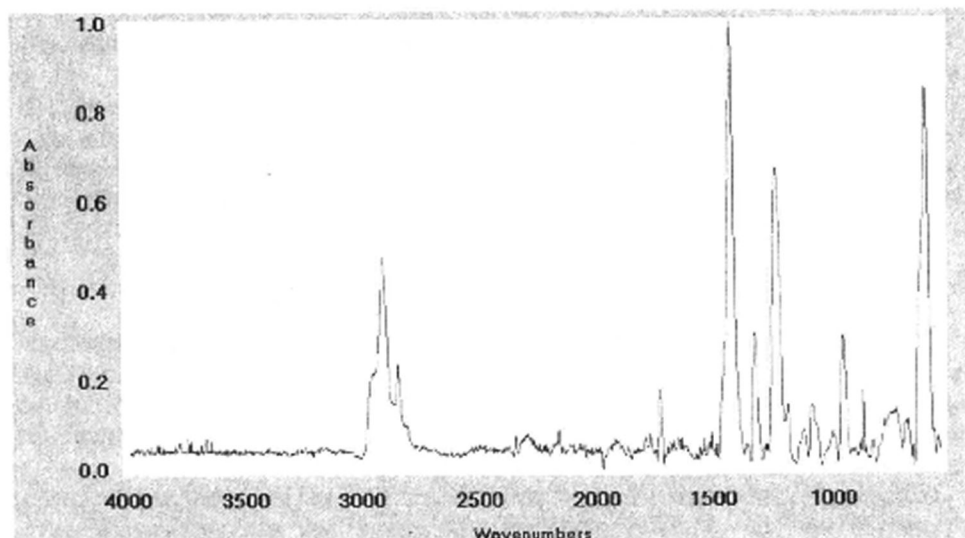
3. Badania wyrobów budowlanych z zastosowaniem spektroskopii IR

Spektrofotometria w podczerwieni jest niewątpliwie metodą przydatną do określenia bazy chemicznej substancji wchodzących w skład badanego materiału. Widmo IR stanowi cechę identyfikacyjną. W badaniach nie chodzi o określenie jakościowe i ilościowe składników wyrobu, a głównie o stwierdzenie, czy uzyskane widmo – w porównaniu z widmem próbki wzorcowej – posiada charakterystyczne pasma absorpcji o odpowiadających im absorpcjach względnych. Urządzenie w ITB ma specjalny program pozwalający na matematyczne porównanie widm między sobą. W przypadku gdy porównywane są widma tych samych substancji chemicznych, wynik porównania, *Spectral Comparison*, dla którego przyjęto nazwę „współczynnik zgodności”, jest bliski jedności.

Przy zapisie widma ważny jest sposób przygotowania próbki i metoda badania, dlatego jeśli to możliwe, widmo substancji badanej i wzorca powinno być otrzymane

w identycznych warunkach. Ważne jest też, aby zarejestrowane widma miały ostre, wyraźne pasma absorpcji.

Przedstawione na rysunku 1 widmo uzyskane podczas bezpośredniego badania kawałka rynny z PVC charakteryzuje się występowaniem ostrych, dobrze wydzielonych pasm absorpcji.

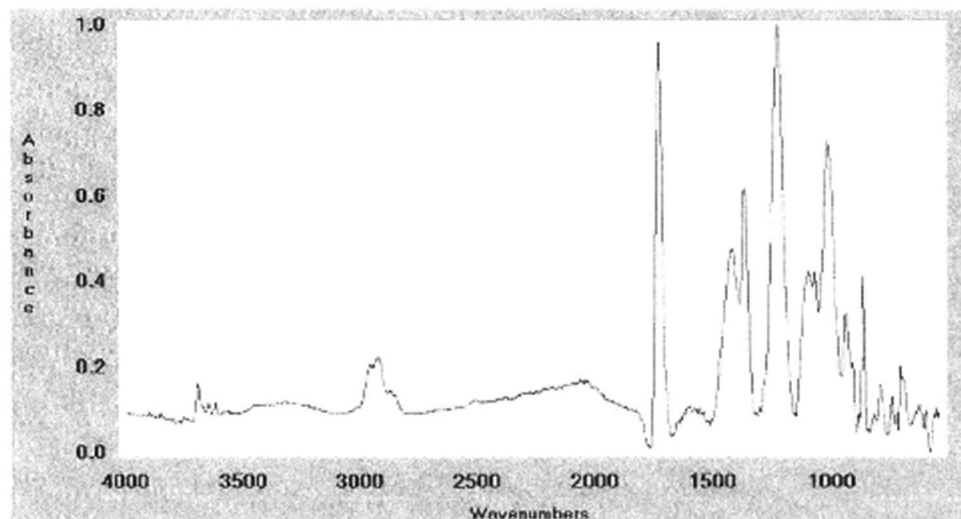


Rys. 1. Widmo polichlorku winylu uzyskane podczas badania bezpośredniego fragmentu rynny
Fig. 1. IR spectra of polyvinyl chloride obtained in direct test of gutter fragment

Na rysunku 2 przedstawiono widmo kleju dyspersyjnego do wykładzin podłogowych. Badaniom spektroskopowym poddano próbkę po odparowaniu rozpuszczalników. W otrzymanym widmie występują ostre, wyraźnie zaznaczone pasma absorpcji. Widmo to może służyć do identyfikacji badanego wyrobu.

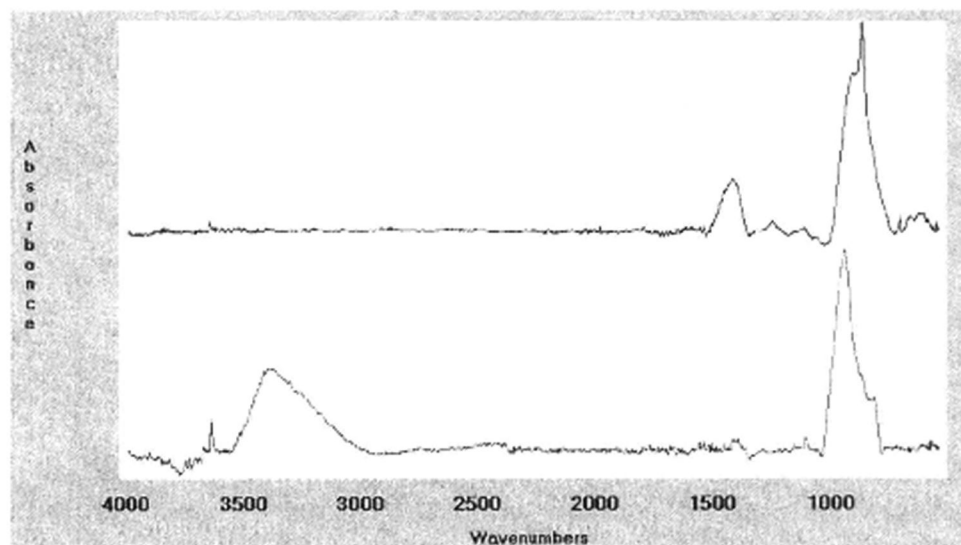
Zdecydowanie inaczej wyglądają widma uzyskane metodą bezpośrednią w przypadku wyrobów zawierających cement. Przykłady takich widm, dotyczących zmielonych, stwardniałych próbek zaprawy naprawczej i zaczynu cementowego zamieszczono na rysunku 3. W tych widmach dominują pasma w obszarze $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ i pozostałe pasma są słabo zaznaczone.

Konieczność specjalnej procedury przygotowania próbek do badań spektroskopowych materiałów polimerowo-cementowych potwierdzają widma zamieszczone na rysunku 4. Widma te uzyskano w badaniach zaprawy do spoinowania. Widmo dolne dotyczy zaprawy badanej bezpośrednio (próbka stwardniałej zaprawy zmielona), widmo górne przedstawia widmo wysuszonej substancji z wyciągu uzyskanego podczas ekstrakcji próbki proszkowej rozpuszczalnikiem organicznym. W widmie dolnym dominują pasma pochodzące od produktów hydratacji cementu, widmo górne charakteryzuje składnik organiczny wyrobu.



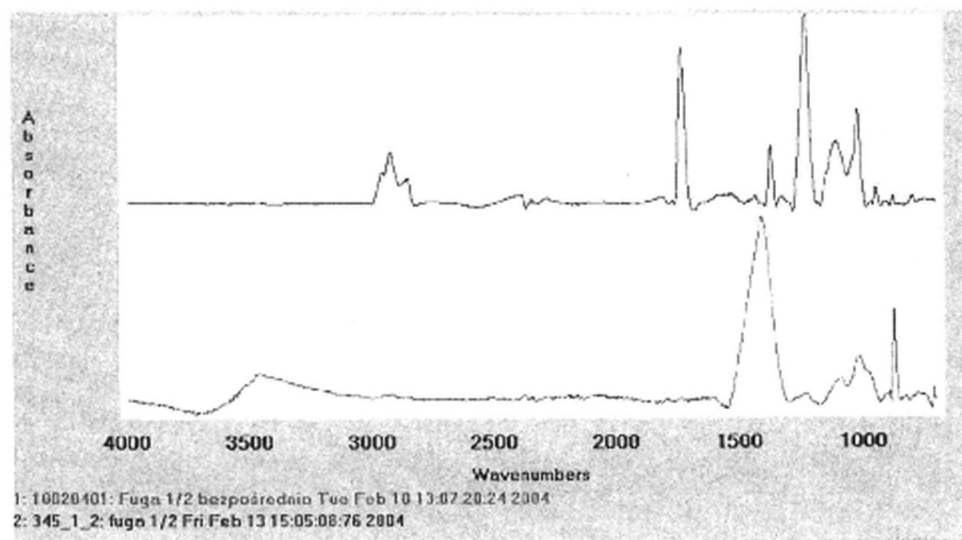
Rys. 2. Widmo kleju dyspersyjnego do wykładzin podłogowych – badanie bezpośrednie pozostałości po odparowaniu rozpuszczalników

Fig. 2. IR spectra of floor polymer dispersion adhesive. Direct test of residue after solvents evaporation



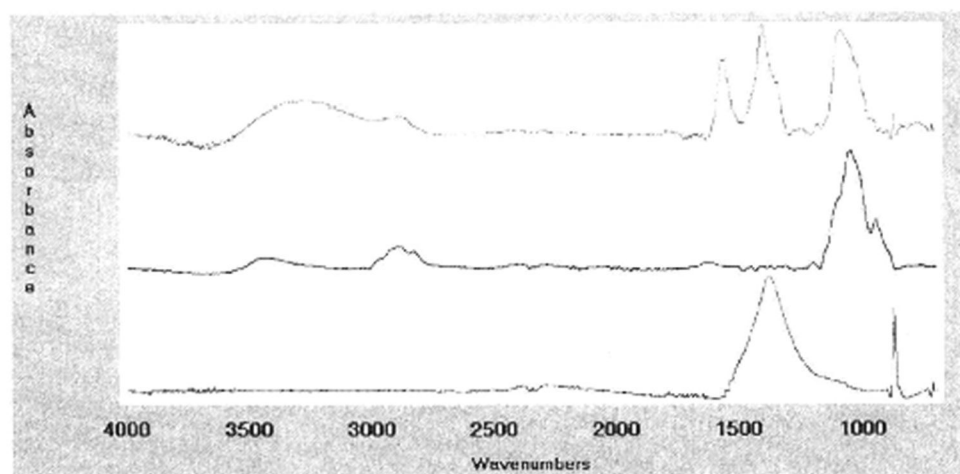
Rys. 3. Widma: zaprawy naprawczej (górne) i stwardniałego zaczynu cementowego – badanie bezpośrednie zmieszanych próbek

Fig. 3. IR spectra of ground samples in direct tests: upper – repair mortar, lower – hardened cement paste



Rys. 4. Widma zaprawy do spoinowania; na dole – widmo uzyskane bezpośrednio, u góry – widmo wyciągu uzyskanego przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym

Fig. 4. IR spectra of grouts for tile; lower – spectra obtained directly, upper – spectra of organic solvent extract



Rys. 5. Porównanie widma wyciągu wodnego z zaprawy klejowej (u góry) z widmem wyciągu wodnego z czystego cementu (na dole) i widmem karboksymetylocelulozy (widmo środkowe)

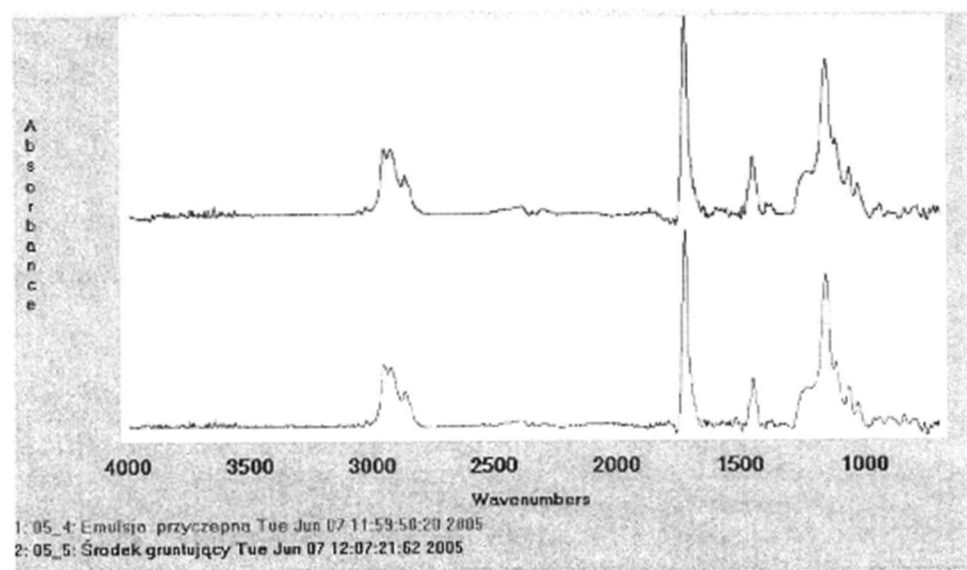
Fig. 5. Spectral comparison of adhesive mortar water extract, pure cement water extract and carboxy methyl cellulose

Składnikiem materiałów polimerowo-cementowych mogą też być rozpuszczalne w wodzie polimery organiczne, na przykład karboksymetyloceluloza. Składnik ten udało się zidentyfikować w wyciągu wodnym z zapraw tynkarskich i klejów z zestawów do ociepleń.

Na rysunku 5 przedstawiono widma: od góry – wysuszonego wyciągu wodnego z zaprawy klejowej, karboksymetylocelulozy i wyciągu wodnego z zaprawy cementowej. W widmie wyciągu wodnego z zaprawy klejowej można zauważyć występowanie zarówno pasm absorpcji pochodzących z czystej zaprawy, jak i pasm świadczących o obecności karboksymetylocelulozy. Do identyfikacji składników wyrobów polimerowo-cementowych mogą więc służyć oprócz badań substancji wyekstrahowanych rozpuszczalnikami organicznymi także badania wyciągów wodnych.

4. Zastosowanie badań spektroskopowych

Przykładem identyczności widm są przedstawione na rysunku 6 widma dwóch wyrobów oferowanych przez tego samego producenta. Wyroby te to „emulsja przyczepna” i „środek gruntujący”. Uzyskane widma rejestrowano po odparowaniu rozpuszczalników. Dodac należy, że wyroby charakteryzowały się różnym zabarwieniem. Porównanie przedstawionych widm wskazuje na identyczność polimeru stosowanego do ich wytwarzania (współczynnik zgodności obydwu widm wynosi 0,9921).

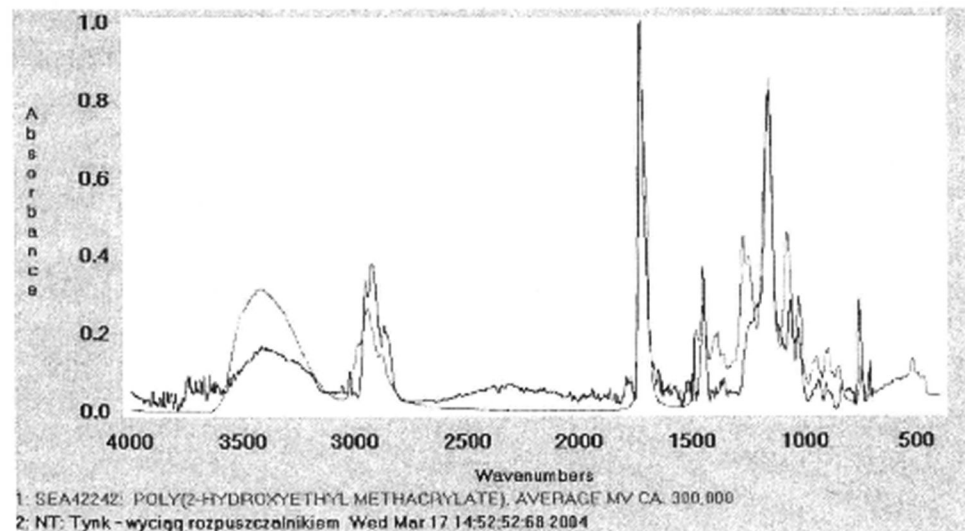


Rys. 6. Widma dwóch wyrobów w postaci emulsji polimerowych oferowanych przez tego samego producenta; badanie po odparowaniu rozpuszczalników

Fig. 6. Spectra of two polymer emulsion products offered by the same producer; test after solvents evaporation

Na rysunku 7 zamieszczono widmo polimeru wyekstrahowanego rozpuszczalnikiem organicznym ze stwardniałej zaprawy tynkarskiej. Próbka tej zaprawy została dostarczona do ITB celem potwierdzenia, czy położony tynk jest rzeczywiście tynkiem akrylowym. Na rysunku przedstawiono też widmo polimeru akrylowego z posiadanej biblioteki widm. Z porównania widm wynika, że w widmie występują znaczne podobieństwa w położeniu i intensywności występujących pasm absorpcji.

Porównanie byłoby pełniejsze, gdyby można było uzyskać widmo zestawień ze znajdującymi się w bibliotece widmami ekstraktów z konkretnych zapraw tynkarskich.



Rys. 7. Porównanie widma wyciągu z zaprawy tynkarskiej z widmem polimeru akrylowego z biblioteki

Fig. 7. Comparison of extract from plaster mortar spectra with acrylic polymer spectra from library

5. Podsumowanie

Wykonane badania wykazały, że:

- Za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni można zidentyfikować bazę chemiczną składników polimerowych zastosowanych do wytwarzania wybranych grup wyrobów budowlanych. Wyroby z tworzyw sztucznych mogą być badane bezpośrednio z zastosowaniem metody FTIR, wyroby typu emulsji polimerowych i zawierające znaczną część polimeru, jak na przykład kleje dyspersyjne, warstwy szpachlowe, wymagają odparowania rozpuszczalników.

- W celu pełnej identyfikacji materiałów polimerowo-cementowych należy wykonywać pomiary widma suchych pozostałości z wyciągu wodnego i wyciągu z zastosowaniem rozpuszczalnika organicznego.

Przy okazji badań aprobacyjnych należy tworzyć bibliotekę widm badanych wyrobów; pozytywny wynik porównania uzyskanego widma z widmami posiadanymi w bibliotece pozwala na sprawdzenie, czy zastosowano deklarowany materiał.

Bibliografia

- [1] Silverstein R. M., Bassler G. C.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. PWN, Warszawa 1970
- [2] Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, t. 3: Analiza instrumentalna. PWN, Warszawa 1980
- [3] Metody spektroskopii oscylacyjnej. Praca zbiorowa pod redakcją L. Sobczyka. PWN, Warszawa 1979
- [4] Noël P. G. Roeges: A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures. John Wiley & Sons, 1998
- [5] PN-EN 480-6:1999 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Metody badań. Analiza w podczerwieni
- [6] PN-EN 1767:2002 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Metody badań. Analiza w podczerwieni
- [7] ZUAT-15/VI.11 Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji wyrobów budowlanych. ITB, Warszawa
- [8] Osiecka E.: Materiały budowlane. Tworzywa sztuczne. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005

APPLICATION OF IR SPECTROSCOPY FOR IDENTIFICATION OF BUILDING MATERIALS

Summary

This paper contains the basic information concerning the IR spectroscopy and test results of polymer based building materials. It is shown, that infrared spectroscopy allows for identification of polymer components used for manufacturing of selected groups of building products. It is proved, that creation of spectra library basing on materials tested in ITB is advisable. Comparison of IR spectra of tested sample with IR spectras beeing in library disposal allows to check if declared component was used in the product. Building in ITB the library with spectra of testing material is very advisable. Spectral comparison between obtained and hold in the library allows to check if declared material was used.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 II 2006