

TP 5 - Spectroscopie Moyen Infrarouge

L'infrarouge analytique regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosages non destructifs basés sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm . Cette bande spectrale est elle-même divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5 μm), en moyen infrarouge (de 2,5 à 25 μm) et en infrarouge lointain au delà. La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge. Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et de déduire des détails de leur structure.

L'infrarouge, avant de trouver son essor actuel comme méthode de dosage, a toujours été utilisé comme méthode semi-empirique d'analyse structurale. Empiriquement il avait été observé qu'il existait une corrélation entre la position des maxima d'absorptions de certaines bandes et la présence de fonctions organiques ou de l'existence de particularités de squelette dans les molécules étudiées. par contre en dessous de 1500 cm^{-1} , les bandes d'absorption sont nombreuses et diffèrent avec chaque composé. Ce sont les vibrations de déformation des liaisons et de squelette qu'il est rare de pouvoir toutes interpréter. Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation et de déformation angulaires dans et hors du plan.

La spectrométrie de moyen infrarouge a débuté commercialement dans les années 40 avec des instruments de type simple faisceau, permettant le tracé manuel du spectre en transmission, point après point. Les spectromètres actuels se répartissent en deux catégories : les appareils dispersifs, qui fonctionnent suivant un mode séquentiel, et les appareils à transformée de Fourier, qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques.

Toutes sortes d'échantillons peuvent maintenant faire l'objet d'études dans le moyen infrarouge. De nombreux dispositifs ont été imaginés pour répondre à un grand nombre d'applications qualitatives et quantitatives. Les techniques d'examen peuvent être classées en procédés par transmission et en procédés par réflexion.

Manipulation

PARTIE I :

Dosage d'un mélange hexane-cyclohexane

La préparation des solutions et le remplissage de la cuve doivent se faire sous la hotte aspirante. Bien boucher les flacons et les fioles au fur et à mesure de leur utilisation.

1/ Enregistrer le spectre de la cuve vide, préalablement nettoyée et séchée, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Rappeler les caractéristiques de ses faces et déterminer son épaisseur et son incertitude après avoir zoomé une zone conséquente de franges d'interférences. (référence = l'air)

2/ Préparer les solutions suivantes :

Fiole N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_{hexane} (mL)	0	3	0	0,5	1	1,5	2	2,5	V_{inc} 3 mL
$V_{\text{cyclohexane}}$ (mL)	0	0	3	2,5	2	1,5	1	0,5	
$V_{\text{C}_2\text{Cl}_4}$ (mL)	QSP 10 mL								

a- Enregistrer le spectre de la fiole N° 1. (référence = la cuve vide)

b- Enregistrer les spectres des fioles N°s 2 et 3. (référence = la solution de la fiole N° 1, soit le solvant)

⇒ superposer les trois spectres, ajuster la ligne de base si nécessaire, et attribuer les bandes d'absorptions de chacun des trois composés. En identifier deux permettant d'effectuer le dosage d'un mélange hexane-cyclohexane (une par composé).

3/ Enregistrer les spectres des solutions des fioles 4 à 9. (référence = la solution de la fiole N° 1)

⇒ déterminer les absorbances des bandes choisies (ne pas oublier les solutions 2 et 3) et, après analyse statistique adaptée, en déduire la composition, en % v/v, du mélange inconnu à l'aide de chacune des deux bandes d'absorption sélectionnées.

4/ A partir des absorbances de ces bandes obtenues avec la solution de la fiole N° 6, déterminer les coefficients d'extinction molaire et leur incertitude.

Comparer avec les valeurs déduites de l'analyse faite en 3/. (Rappel : la pente des droites vaut ϵl ; attention à l'éventuelle conversion d'unités).

PARTIE II :

Pastillage

Le pastillage est l'une des techniques possibles pour l'analyse qualitative de composés organiques ou inorganique. Elle ne permet pas la quantification.

Le support matriciel le plus couramment utilisé est le KBr, et le composé à analyser y sera incorporé à raison de 1% environ, en masse/masse. L'ensemble sera finement broyé dans un mortier de façon à obtenir une poudre fine et homogène, qui sera pressée pour former une pastille.

1/ Pourquoi utilise-t-on du KBr ? Pourquoi une analyse quantitative par pastillage n'est pas possible de manière courante ?

2/ Réaliser le spectre ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) d'une pastille neutre de 200 à 300mg de KBr et interpréter ce que vous voyez.

3/ Réaliser le spectre ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), en pastilles de KBr, des composés qui vous sont fournis et identifier les bandes de vibrations caractéristiques (présence ou absence) vous permettant de les identifier parmi les composés suivants :

- 2,4-dichlorophénol (1)

- alcyne mPEG5K (4)

- benzophénone (2)

- 2,4-dichlorophénol-D3 (5)

- L-cystine (3)

