

# Infravörös spektroszkópai analitikai módszerek

- Kémiai elemzések (min. és menny.) általános módszere:

## Jelképző folyamat keresése

M(inta) + R(eagens) → (köölcsönhatás, reakció) →

M(inta)' + R(eagens)' → változás(ok) mérése → ... →

→ Analitikai Jel:  $J = f(c_i)$ ,  $J = f(\underline{c})$ ,  $\underline{J} = f(c_i)$ ,  $\underline{J} = f(\underline{c})$

Reagens: anyag (reaktáns) avagy elektromágneses (EMS) hullám.

Infravörös spektroszkópai analitikai módszerek: R és/vagy R'=IR

a) R=IR és R'=IR', (köölcsönhatás során  $\lambda$ ,  $\nu$  állandó, abszorpció)

→ FTIR-spektroszkópai/FTIR-spektrometriás módszerek;

b) R és R' nem biztos, hogy IR (sőt  $\lambda$ ,  $\nu$  sem állandó), de megváltozásuk  $\Delta R = R' - R = \pm IR$  éppen beesik az IR-tartományba

→ Raman-spektroszkópia

- 0.lépés: Minőségi azonosítás, megbizonyosodás az adott komponens jelenlétéről

- 1.lépés: Kalibrációs görbe:  $J = f(c_{i, \text{ismert}})$  kimérése

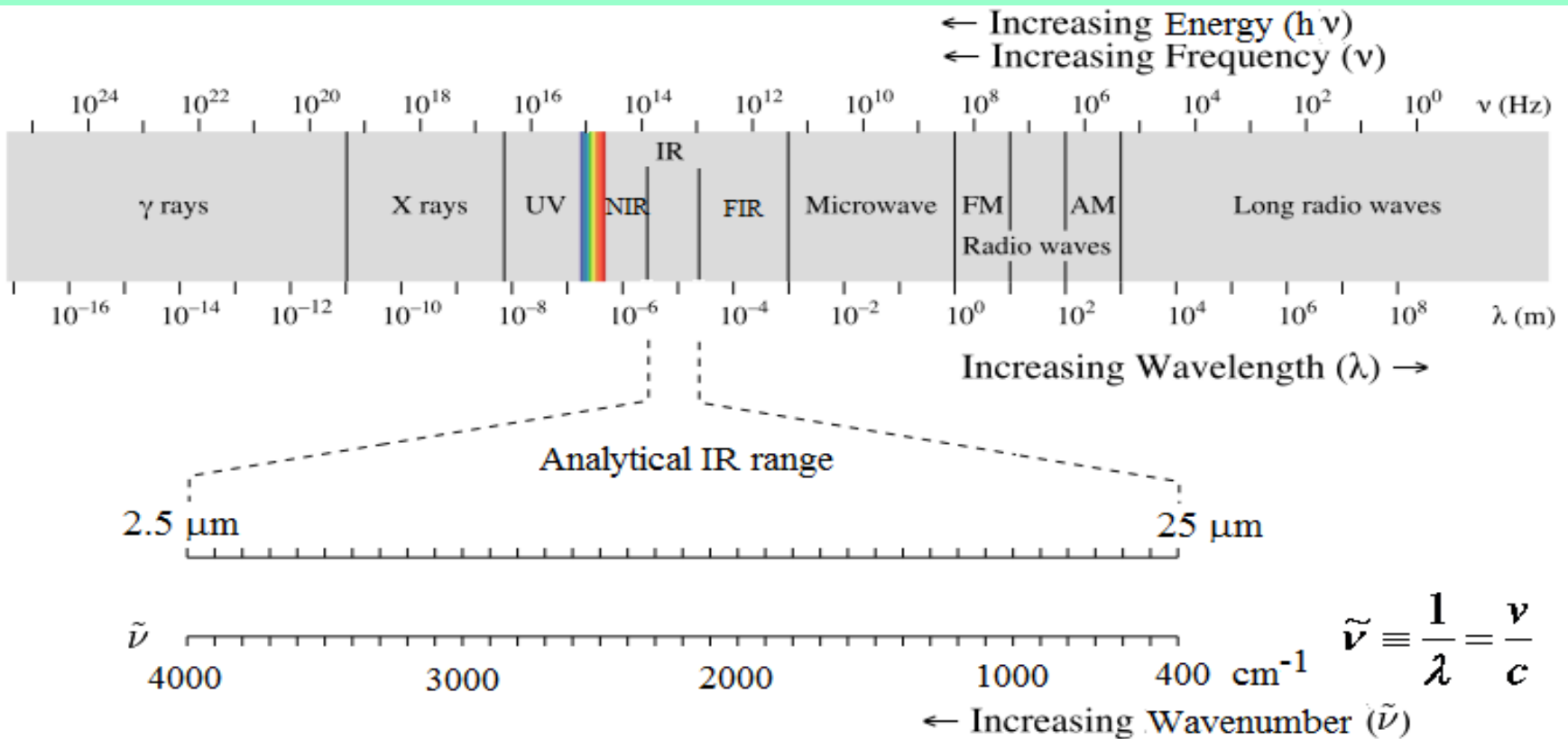
- 2.lépés: Mérés és visszakövetkeztetés (a kalibrációs görbe inverz használata)

$c_i = f^{-1}(\underline{J})$ , az inverz-függvényképzés akkor és csak akkor lehetséges, ha a kalibrációs görbe szigorúan monoton függvénye a koncentráció(k)nak.

# (Fourier transzformációs) infravörös spektroszkópia (FTIR)

## IR-tartományok (mik gerjesztődnek, hullámszám-tartományok):

- közeli IR (NIR, kombinációk+felhangok):  $12820 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  (780 nm-2,5  $\mu\text{m}$ )
- analitikai IR (karakterisztikus rezgések) :  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (2,5 – 25  $\mu\text{m}$ )
- távoli IR (FIR, rácsrezgések):  $400 - 40 \text{ cm}^{-1}$  (25 – 250  $\mu\text{m}$ )



# (Fourier transzformációs) infravörös spektroszkópia (FTIR)

- Kölcsönhatás: elnyelés (abszorpció), a tükröződés, diffúz reflexió, szóródás, törés, teljes visszaverődés elhanyagolásával); az áteresztés, ami jól mérhető!
- Spektrum:  $\tilde{\nu}$  = hullámszám (wavenumber)

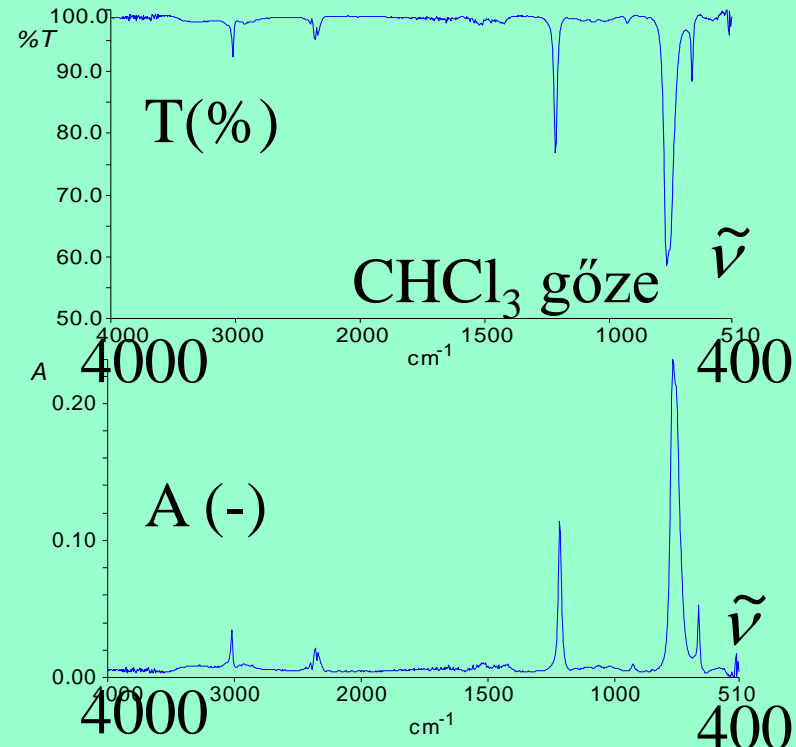
$$\tilde{\nu} \equiv 1/\lambda \text{ ill. } = \nu/c \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

(vele egyenesen arányos **fotonenergia** [E=h $\nu$ =hc/ $\lambda$ =hc $\tilde{\nu}$ ] és a **frekvencia**  $\nu$ , és fordítottan arányos a **hullámhossz**  $\lambda$ ).

**y = transzmittancia:**  $T \equiv I/I_0$   
(T%=T x 100 (%))

**y = abszorbancia:**  $A \equiv -\lg T$

[közvetlenül lehet még **y = intenzitás I**,  
(sugárforrásé, mintáé, ‘referenciáé’) is megadható;  
ill. közvetve **y = moláris abszorpciós tényező,  $\epsilon$** ]

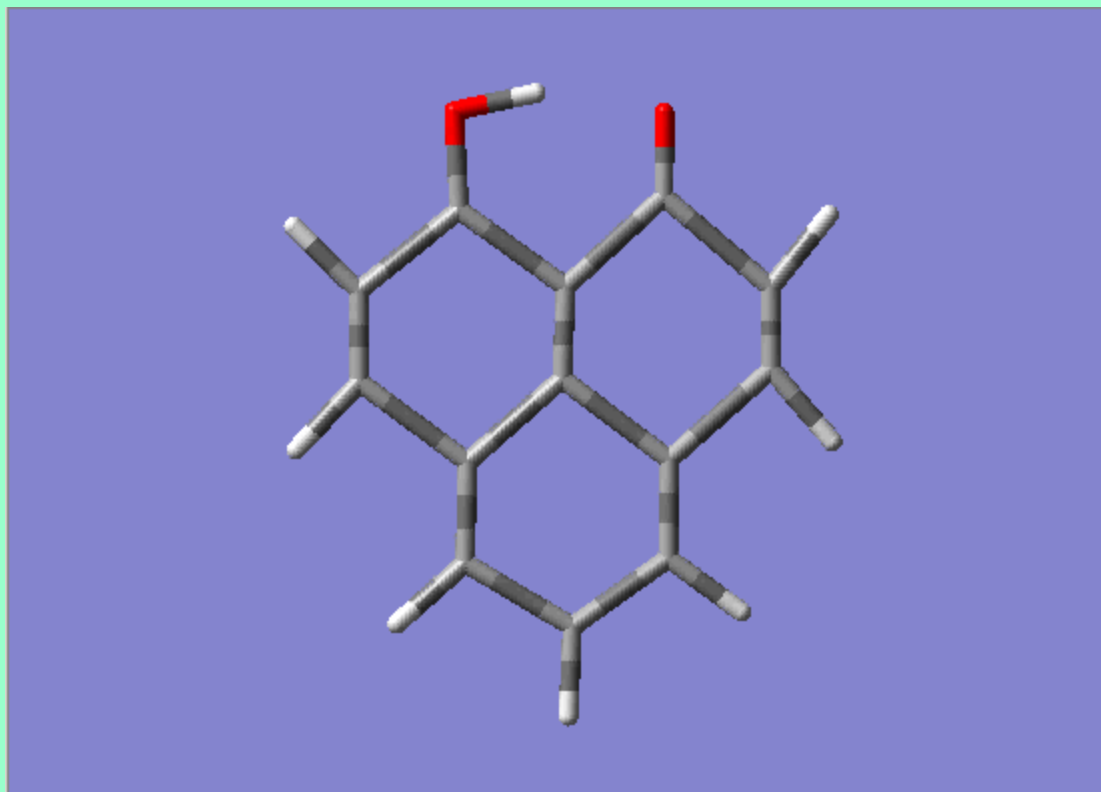


- Abszorpciós sávok = foton elnyelések: ilyenkor a kovalensen kötött egységek rezgései gerjesztődnek, a rezgési energiájuk (amplitúdójuk) nő!

# Rezgések, rezgések gerjesztése és az IR-elnyelési sávok

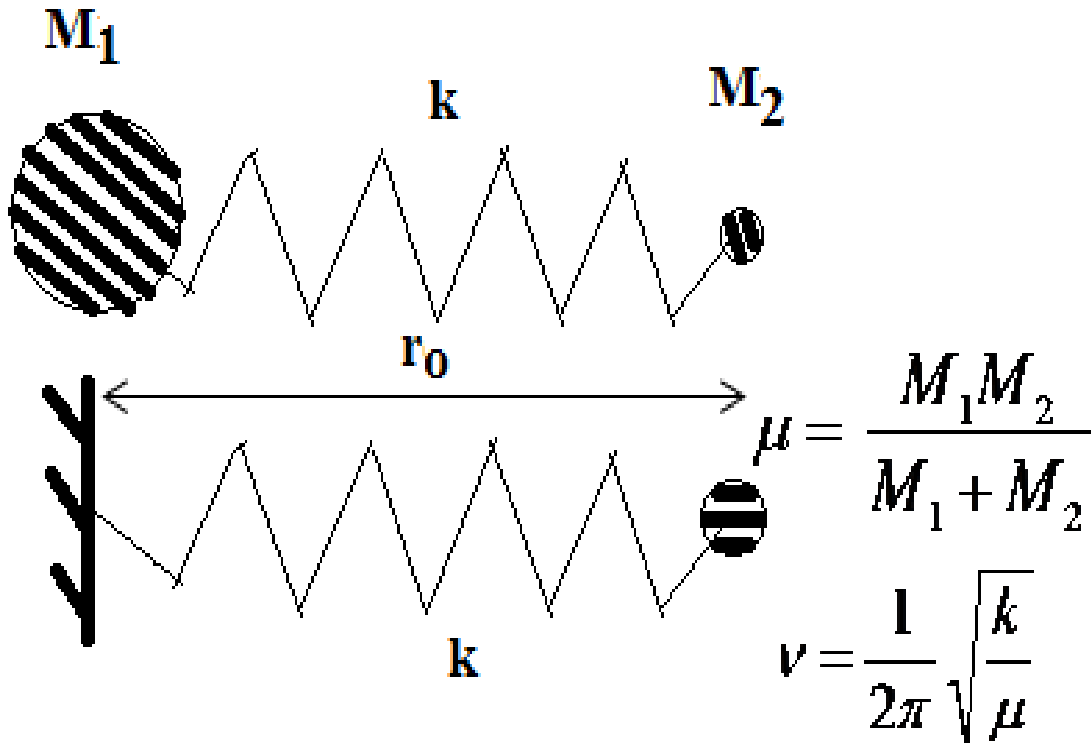
- Kovalens kötésű egységekké (molekulákká, összetett ionokká) összekapcsolódott – pontszerű testeknek tekintett – atomok ( $M_i$ , g/mol)
  - $k_i$  rugóállandójú rugókkal összekötve (adott kovalens kötés erősség, rendűség, mellett)
  - Hook-törvénye szerint
  - harmónikus rezgőmozgásokat végeznek.
- A kovalens kötésű egységeknek ún. saját rezgési (v. saját normál)frekvenciái vannak, és ezek száma  $3N-6$ , (ill.  $3N-5$  db lineáris molekulák esetén), ha  $N$  darab atom van az egységben.
- Normálrezgés esetén minden atom azonos frekvenciával azonos fázisban, azaz időbeli szinkronban harmónikusan rezeg) → ugyanilyen frekvenciájú fotonnal gerjeszthető magasabb energiaszintre, nagyobb amplitudóra
- Elnyelési sávok (a vonal kiszélesedések okai: gőz/gázokban a rotációs átmenetek szuperpozíciója; kondenzált állapotban másodlagos kötőerők befolyása)

# Rezgések, rezgések gerjesztése és az IR-elnyelési sávok



# Kétatomos bipoláros molekula rezgésének mechanikai modellje és energetikai leírása

Pontszerű testek, Hook törvénye, harmónikus rezgőmozgás



Saját frekvenciák száma:  
( $N=2$ , lineáris molekula)  
 $3 \times 2 - 5 = 1$  db

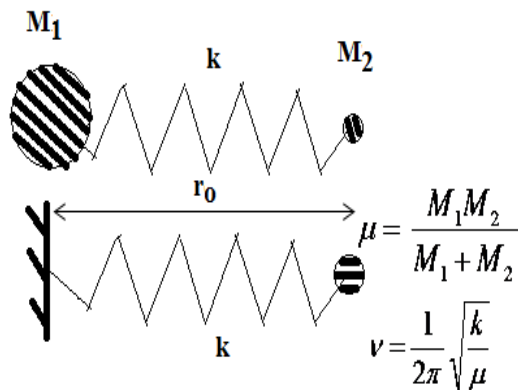
$k$  rugóállandó =  
kovalens kötés erőssége

Redukált tömeg:  $\mu$

Rezgési saját-  
(normál) frekvencia

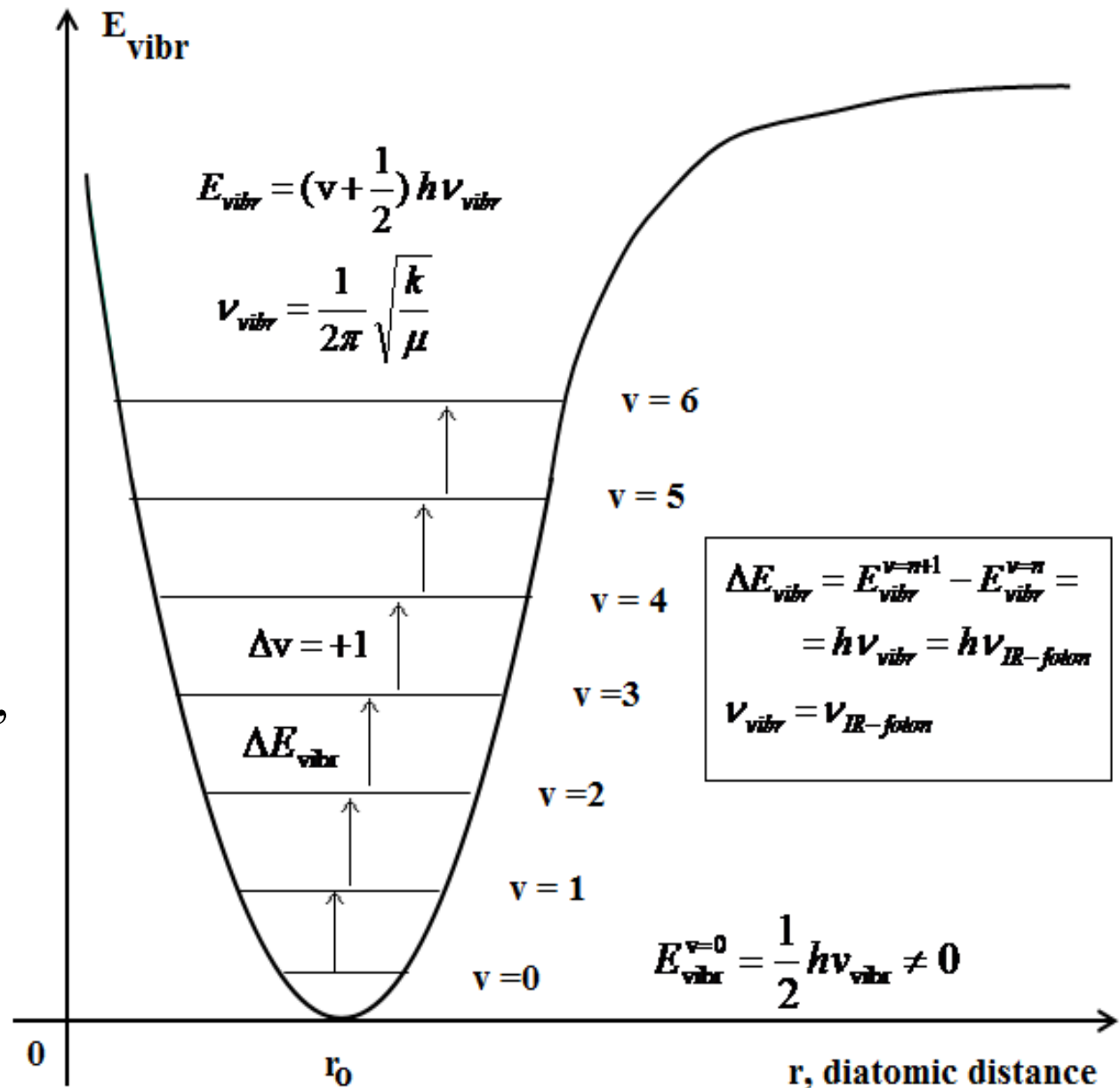
$$E_{\text{rezg}} = \frac{1}{2} k A^2$$

# Kétatomos bipoláros molekula rezgésének kvantummechanikai modellje és energetikai leírása



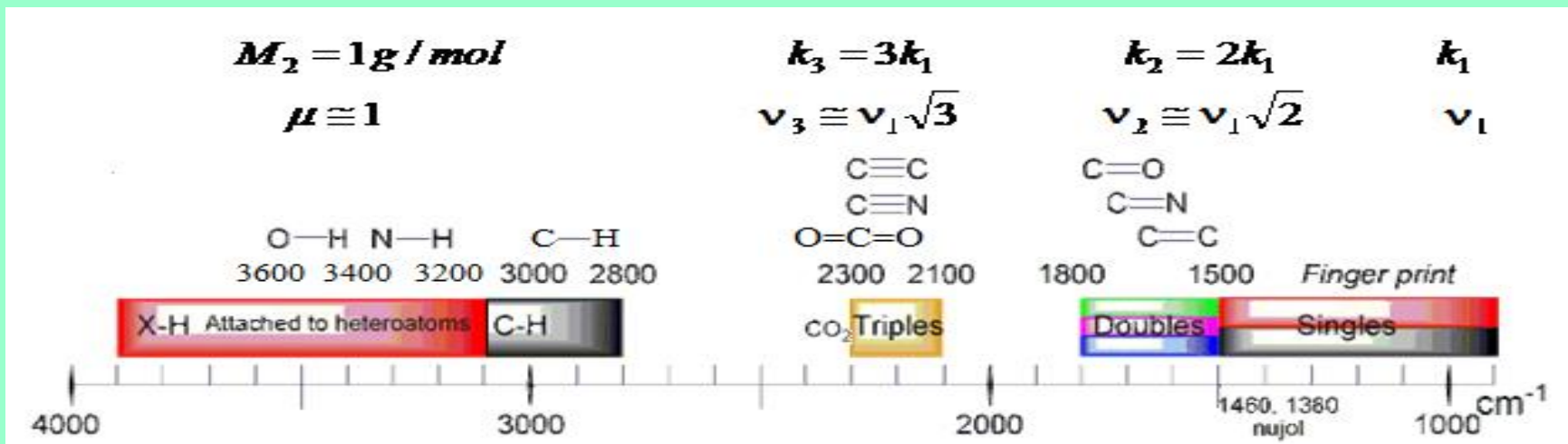
Rezgési energiaszintek, rezgési kvantumszám változása:  $\Delta v = +1$ , azaz rezonanciás a fotonabszorpció:

$$\nu_{\text{rezgés}} = \nu_{\text{IR-foton}}$$



# Rezgések, rezgések gerjesztése és az IR-elnyelési sávok

- Egyes kötések, funkciós csoportok **karakterisztikus rezgéseiről** akkor beszélhetünk, ha egy rezgés esetén pl. az egyik kötés mentén észlelhető amplitudóhoz képest az összes többi kötés amplitudója elhanyagolható (kétatomos-modellszerű), vagyis a rezgés jellegzetes geometriai képet mutat és/vagy jellegzetes (típusosnak tekinthető) hullámszám-tartományba esik:
  - jellegzetes **vegyértékirányú (v. kötésnyújtási) rezgés**, (' $\nu$ ' ált. nagyobb hullámszámú);
  - jellegzetes **deformációs, vagyis kötésszög változási rezgések**, pl. síkban (kaszáló, ollózó), ill. síkra merőlegesen (bólogató, torziós), ' $\delta$ ', kisebb hullámszám jellemzi);
 Ahol ilyen egyszerűsödés nem igazán teljesül, de a rezgések hullámszámai mégis egyediek, úgyhogy ujjlenyomat-tartománybelinek nevezzük őket (ca. 1500, ill. 1000  $\text{cm}^{-1}$  alattinak, FIR):
- Anharmonicitás  $\rightarrow$  **kísérő (szatelit-) sávok**. Más egyidejűleg, ill. némelykor kvantáltan nagyobb energiával bekövetkező gerjesztések  $\rightarrow$  **felhangok, kombinációs sávok**: alaprezgések többszörösei, összeadódásai; Szimmetria miatt eltűnő, egybeeső, vagy is **degenerált rezgések**;
- Sávintenzitás**: átmeneti/gerjesztési valószínűségtől, a rezgés során bekövetkező dipólusmomentum változástól függ. **Karbonil  $\nu(\text{C}=\text{O})$  sávok általában igen intenzívek!**





# Az IR-spektroszkópia alkalmazásai

- Minőségi analízis: azonosítás, elemzés
  - minden vegyületnek, de még a kristályos polimorf módosulatoknak is, (eltérő kristályszimmetriák, kristálytani pozíciók, kristályrácsbeli környezetek/erőtérek miatt) kissé más lehet az IR spektruma: pl.  $\text{CaCO}_3$  (aragonit, kalcit);  $\text{TiO}_2$  (anatáz, rutil);
  - Szerkezetmegállapítás, -megerősítés, szerkezeti elemzés: a funkciós csoportok jellemző sávjai (csoportrezgések) alapján

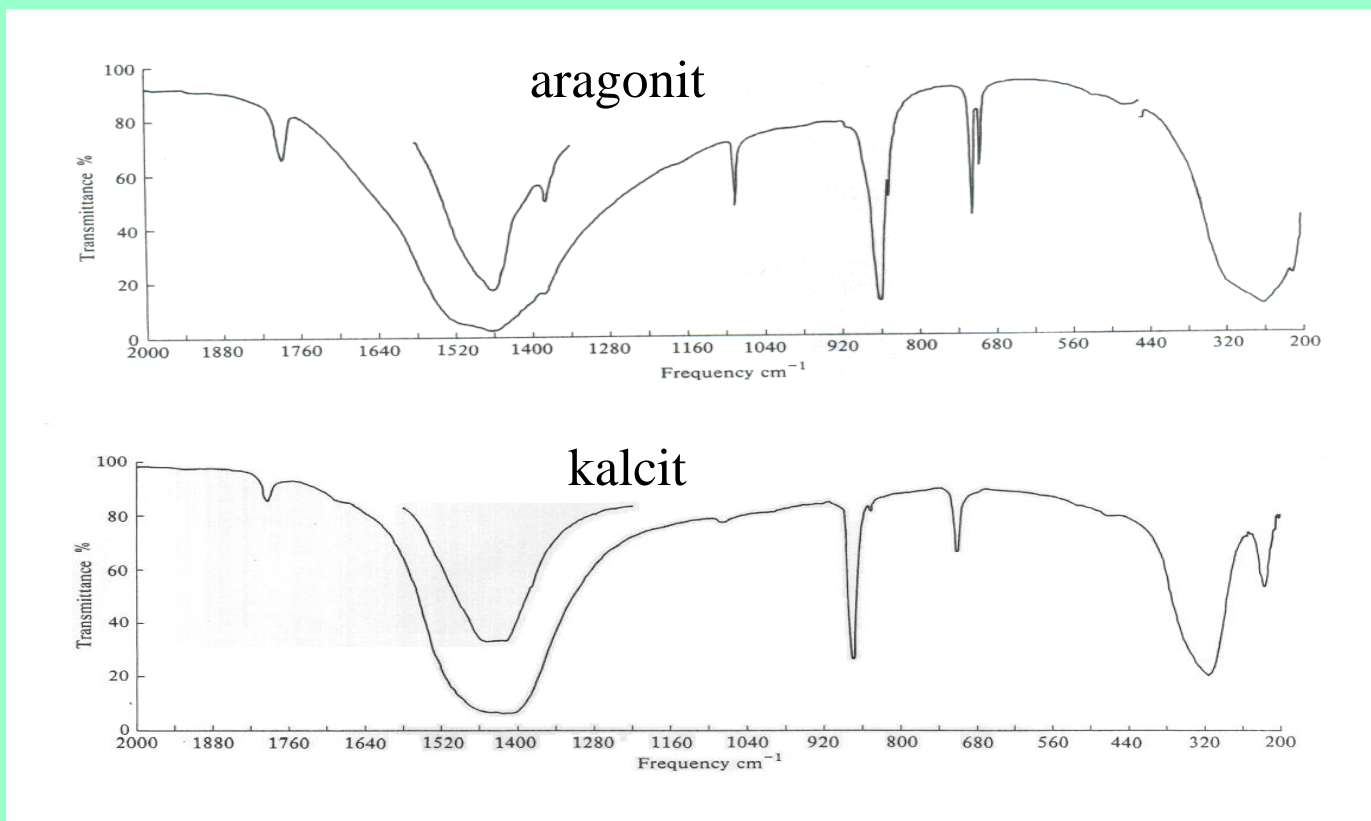
- Mennyiségi analízis

Lambert-Beer törvény alapján:

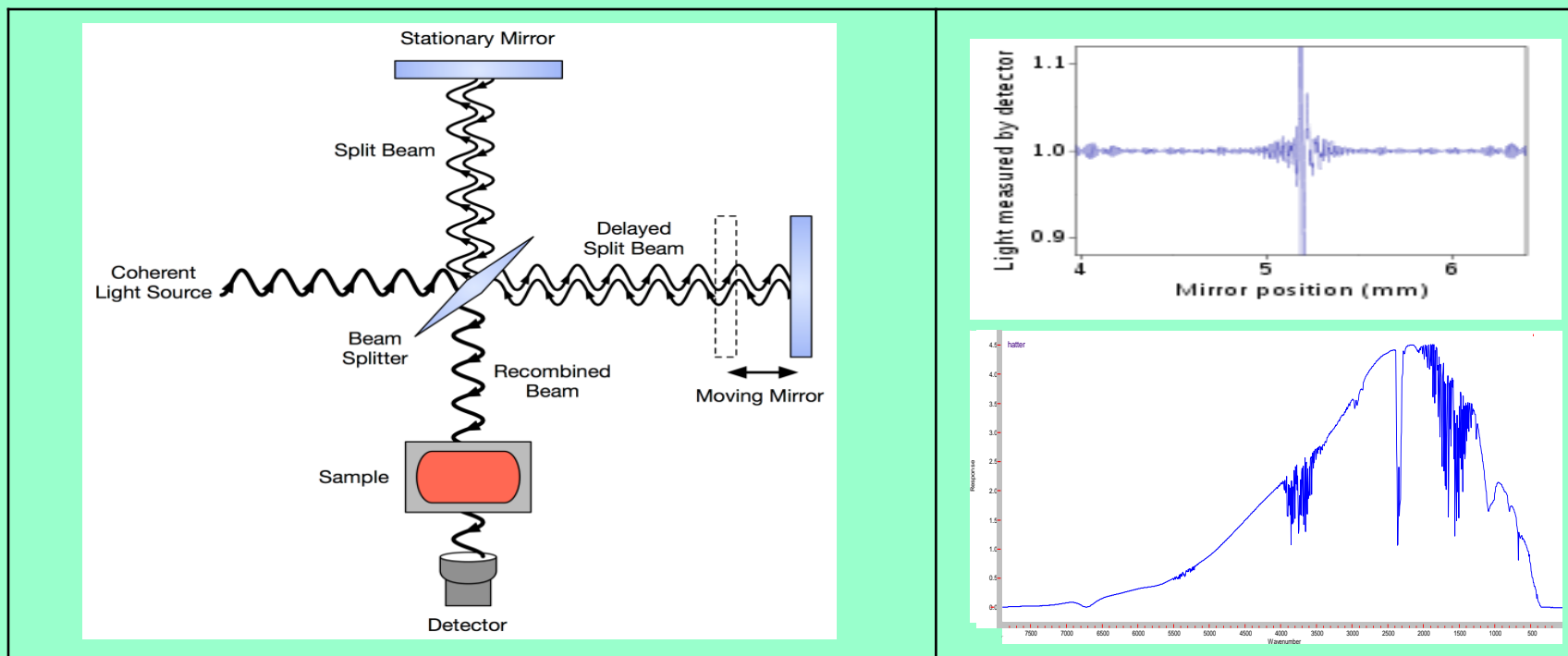
- csúcsmagasság (abszorbancia):  $A = \varepsilon l c$ , ahol  
 $c$ , az adott komponens koncentrációja,  
 $l$ , az optikai fényút,  
 $\varepsilon$ , az adott komponens moláris abszorpciós együtthatója
- sávterület (integrált abszorbancia) felhasználásával:

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A \, d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} -\lg T \, d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} -\lg \frac{I}{I_0} \, d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \lg \frac{I_0}{I} \, d\tilde{\nu} = \varepsilon l c$$

# Az IR-spektroszkópia alkalmazásai

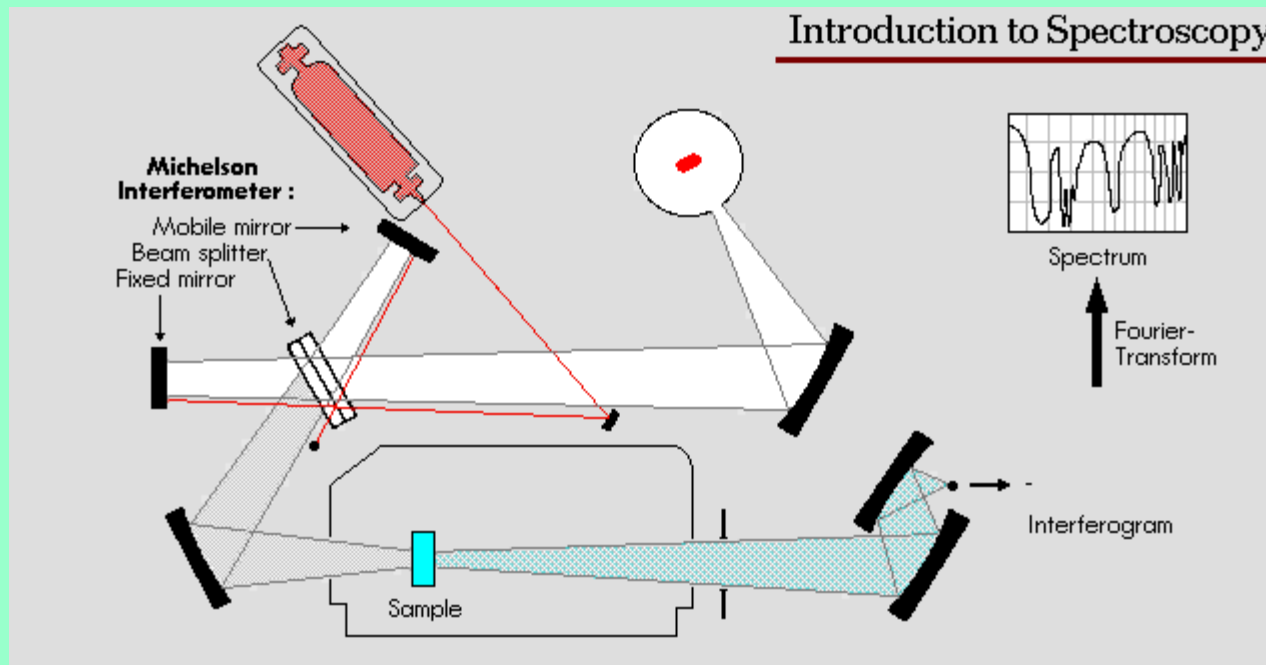


# FT-IR-spektrométer (alapja a Michelson-féle interferométer)



- Fényforrás: Globár izzó (SiC), Nernst izzó (Zr-, Y-, és Er-oxidok keveréke), Cr-Ni tekercs
- Diafragmák (rések): B-stop, J-stop
- Fényosztó: vékony Ge-, Si-, vagy poli(etiléntereftalát)-film megfelelő hordozón
- Detektor: piroelektromos (deutero-triglicinszulfát, DTGS); fotovezető cella (HgCdTe<sub>2</sub>, MCT, N<sub>2(0)</sub>)
- Számítógép, plotter, színes nyomtató
- He-Ne lézer

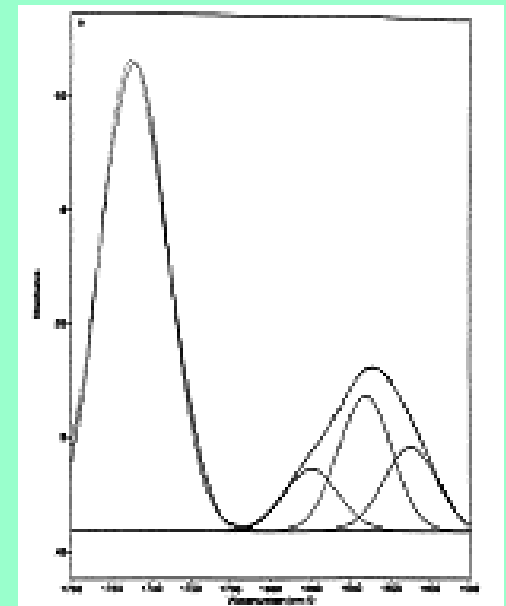
# FT-IR spektrométer (alapja a Michelson-féle interferométer)



- Fényforrás: Globár izzó (SiC), Nernst izzó (Zr-, Y-, és Er-oxidok keveréke), Cr-Ni tekercs
- Diafragmák (rések): B-stop, J-stop
- Fényosztó: vékony Ge-, Si-, vagy poli(etiléntereftalát)-film megfelelő hordozón
- Detektor: piroelektromos (deutero-triglicinszulfát, DTGS); fotovezető cella (HgCdTe<sub>2</sub>, MCT, N<sub>2(0)</sub>)
- Számítógép, plotter, színes nyomtató
- He-Ne lézer

# A Fourier-transzformációs (FT) mérés előnyei

- Számítógéppel vezérelt mérés, interferogramok gyors felvétele/ digitális gyors FT-transzformáció/ spektrumgyűjtés/raktározás; spektrum-összevetés
- Gyors mérés: egy interferogram/spektrum kész 1-2 s alatt (vö. 1h!)
- Kimutatás/mérés alsó határai (LLD,LLM): N-szeres spektrumakkumulációval (Signal/Noise=jel/zajszórás=) = $\sqrt{N}$ -szeres jel/zaj-viszony javulás!
- Felbontás: 4- 0.001  $\text{cm}^{-1}$ -ig
- Számítógépes spektrumértékelés:
  - Nagyítás/zoom/transzmittancia határok
  - Alapvonal-kijelölés/korrekció
  - Spektrumok összerajzolása/összevetése
  - Sávterület integrálás /meghatározás
  - Átlapoló sávok felbontása - görbeillesztéssel:
    - (dekonvolúcióval)



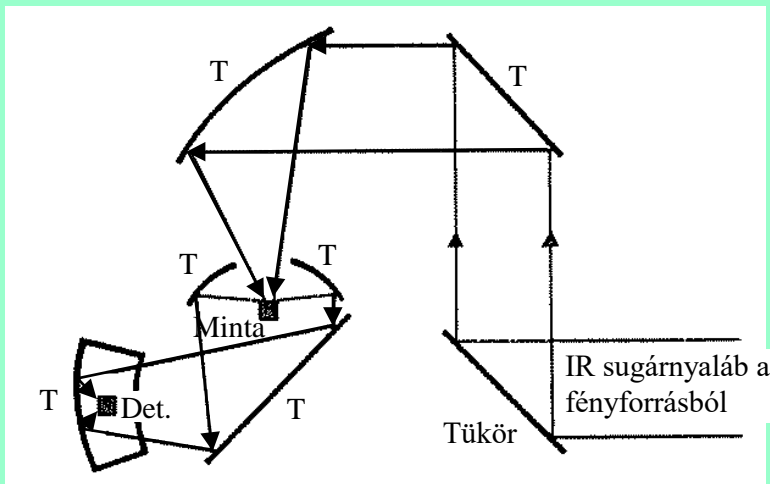
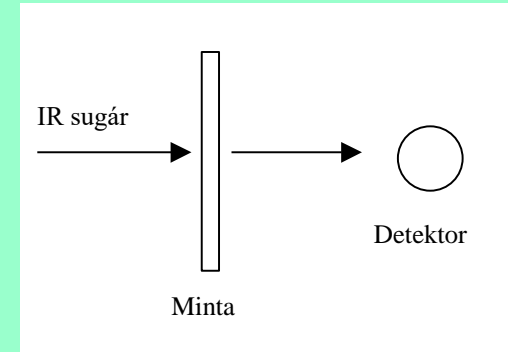
# Méréstechnikák I.

- Szilárd fázis:

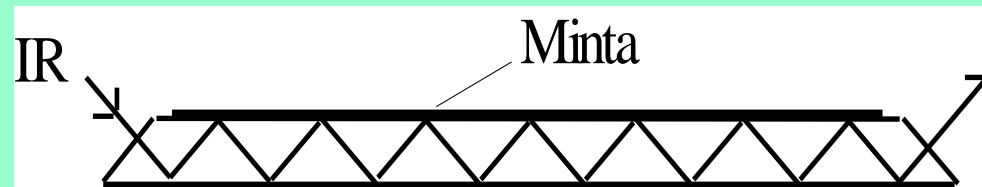
- Mintaelőkészítéssel: transzmissziós üzemmódban

- pasztilla (KBr, CsI, polietilén)
- Nujolos (ásványolaj)szuszpenzió
- Filmként/réteggént átvilágítva

- Mintaelőkészítés nélkül: reflexiós technikák, mikroszkóp, ATR



Diffúz reflexió (DRIFT)



Gyengített teljes reflexió (ATR)

# Méréstechnikák II.

- Folyadékfázis

- film két ablak között (0.005-0.01 mm): tiszta folyadékok
- folyadékcella (0.02-1.0 mm): oldatok

! Oldószerelnyelés !

- ATR (gyengített teljes reflexiós) módszer: vizes oldatok, tiszta folyadékok (ZnSe- vagy gyémántkristállyal)
  - kis optikai úthossz: oldószersávok nem zavarják

! kisebb érzékenység !

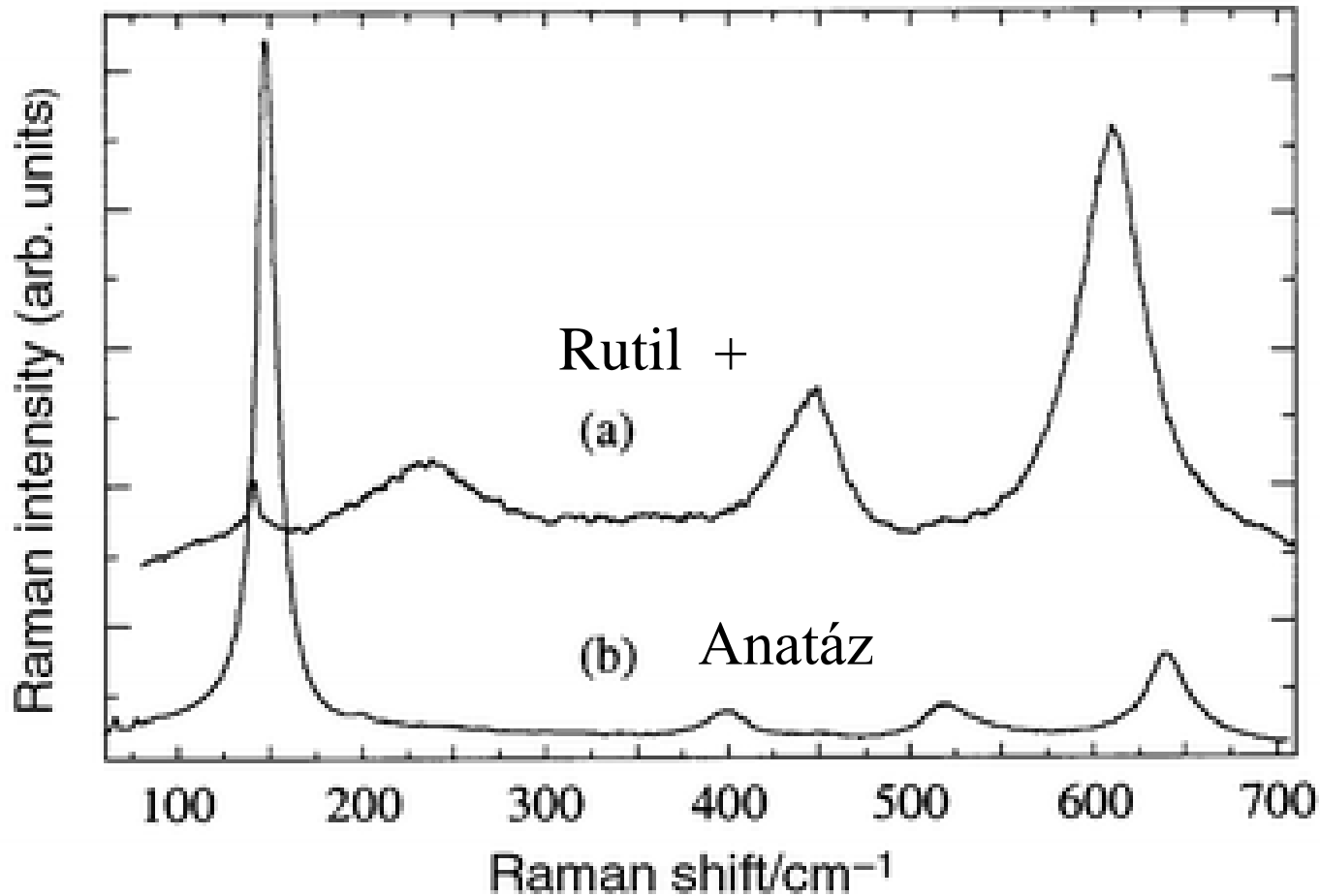
- Gázfázis:

- gázcella: 10 cm - 300 m, tükörrendszerrel hosszabbítva a fényutat





# TiO<sub>2</sub> polimorf módosulatok Raman spektrumrészletei



# Elektronikus és rezgési energia(term)sémák IR, Raman és fluoreszcens átmenetekről

IR absz.; Rug.szórás; Anti-S, Stokes, (Pre)Rezonanciás, Fluoreszcencia

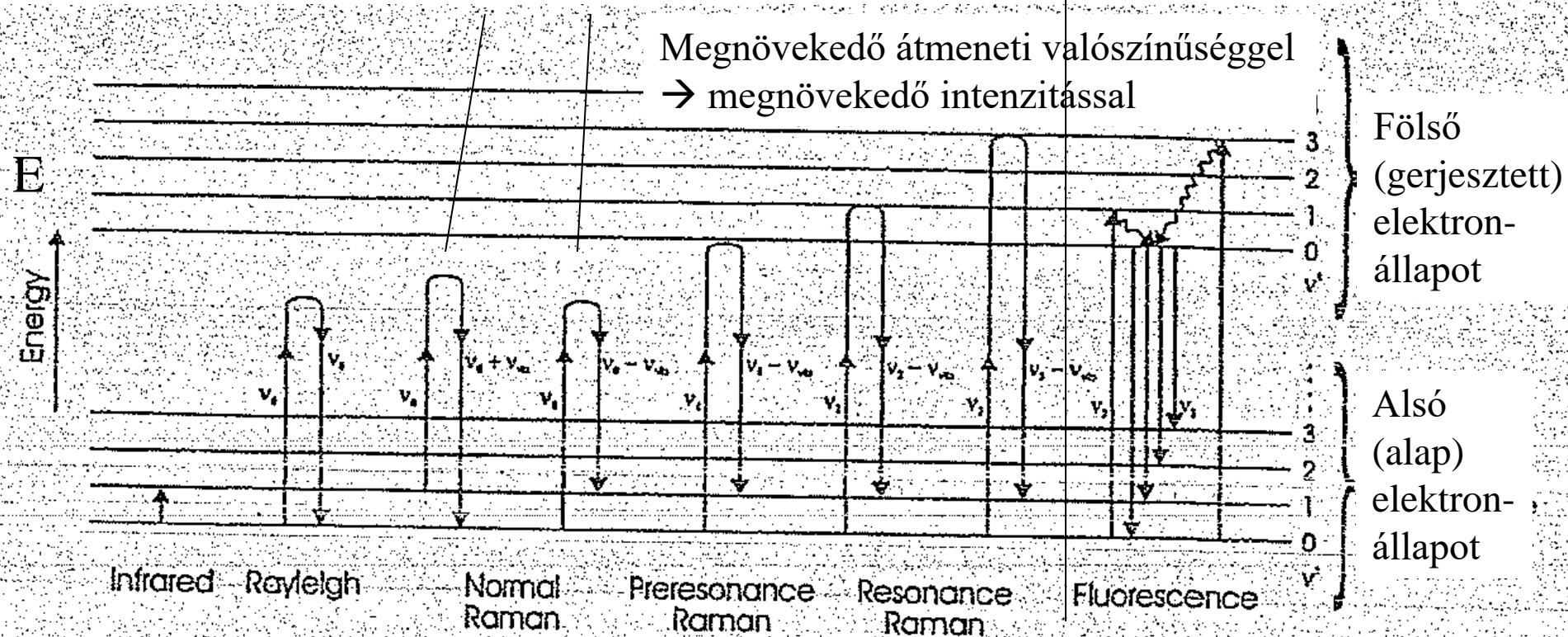
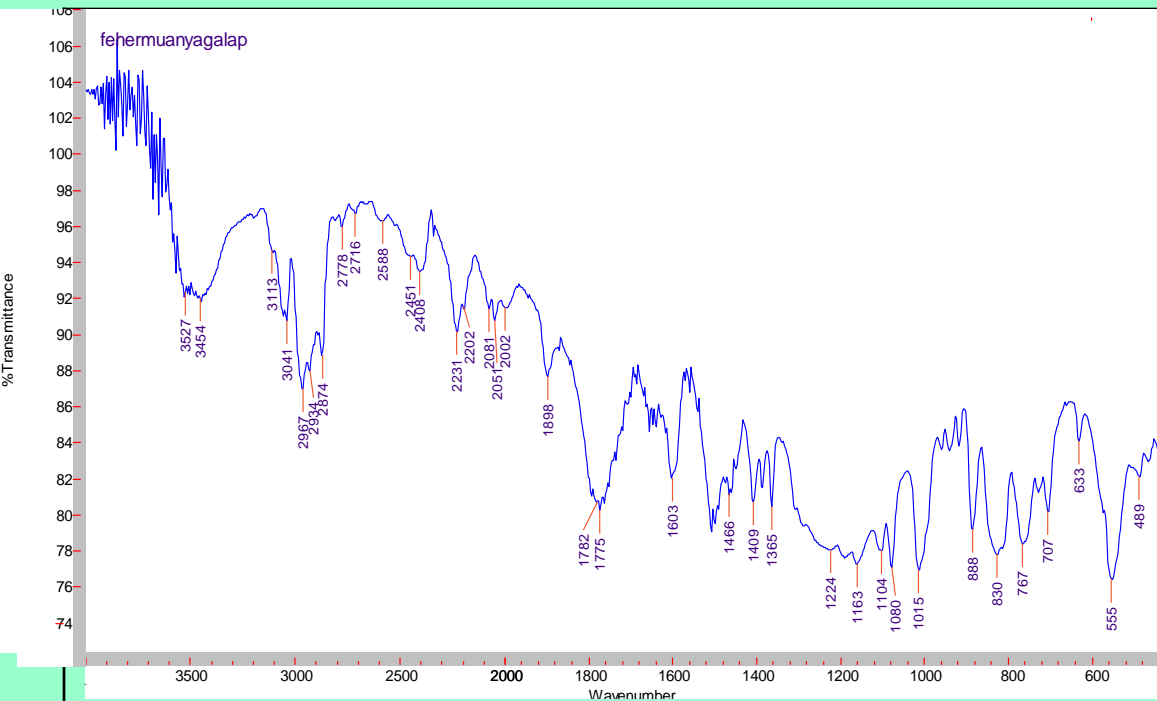


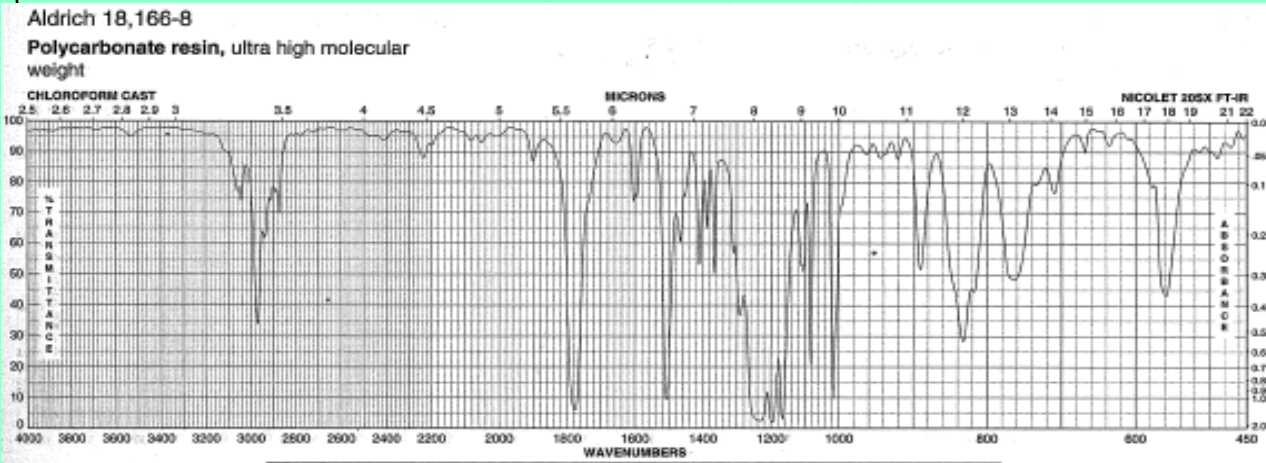
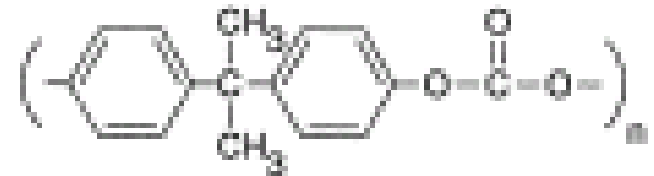
Figure 25.23. Electronic and vibrational term scheme for IR, Raman and fluorescence transitions

+ Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) durva Ag- vagy Au- fémfelületeken

# Műanyagok azonosítása



Polikarbonát,  
reszelékként,  
KBr-ban



# Műanyagipar

- Szerkezeti tulajdonságok (végcsoportok, láncelágazások, konfiguráció, konformáció)
- Szennyezők, adalékanyagok, monomer maradékok azonosítása és mennyiségének meghatározása
- Technológiai folyamatok nyomonkövetése (vulkanizálás, polimerizálás, degradálás)
- Külső tényezők (nyomás, hőmérséklet, sugárzás, kifáradás, időjárási viszonyok) hatásának vizsgálata

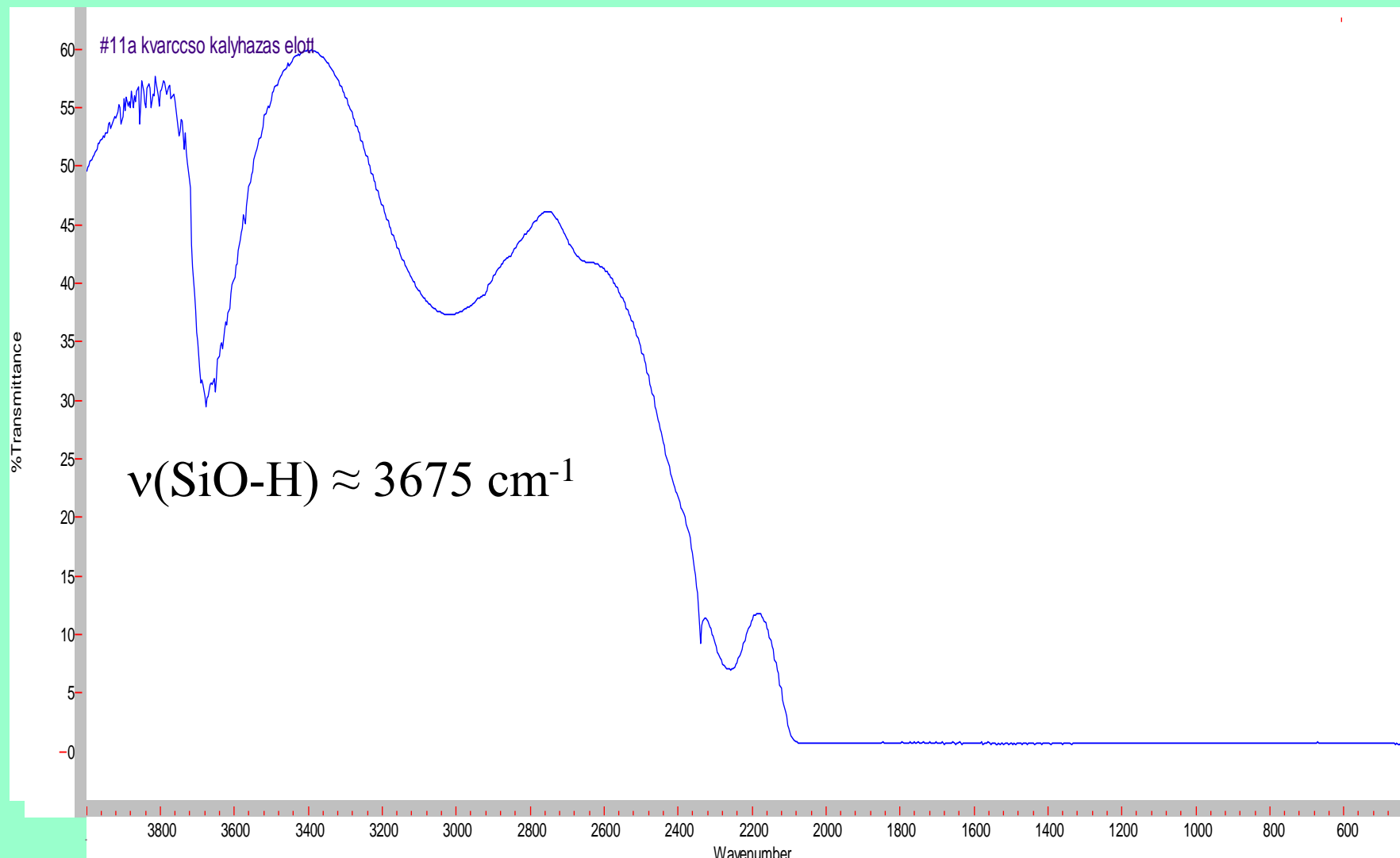
# Textilipari alkalmazások

## komponensek minőségi és mennyiségi analízise

- ATR: felület ill. belső összetétel vizsgálata
- Vizsgálandó komponensek kioldása:
  - oldat mérése: vigyázat oldószerelnyelés !
  - bepárlási maradék mérése pasztillában ill. Nujolos szuszpenzióban
  - ATR kristály felületén filmképzés



Kvarcüveg maradék szilanolos (Si-) OH-csoport-  
tartalmának meghatározása, LLM=10 ppm-szint körül  
elméleti összefüggés alapján, (átvilágítva, levegő háttér)



# Differencia spektroszkópia

- Nagy jelentőségű többkomponensű minták esetében.
- Kritérium: komponensek nem léphetnek kölcsönhatásba egymással, mert akkor elcsúsznak a sávok
- Kis intenzitás: rossz jel/zaj viszony a különbségspektrumban
- (Régi készülékek: hullámszámskála stabilitás)
- Pasztillás technika esetében gondos mintaelőkészítés szükséges: inhomogenitásokon szóródás – spektrumban változnak az intenzitásarányok
- Christiansen effektus sávtorzító hatása többfázisú mintáknál



# PVC adalékok vizsgálata különbség spektroszkópiával

## Ütésálló PVC

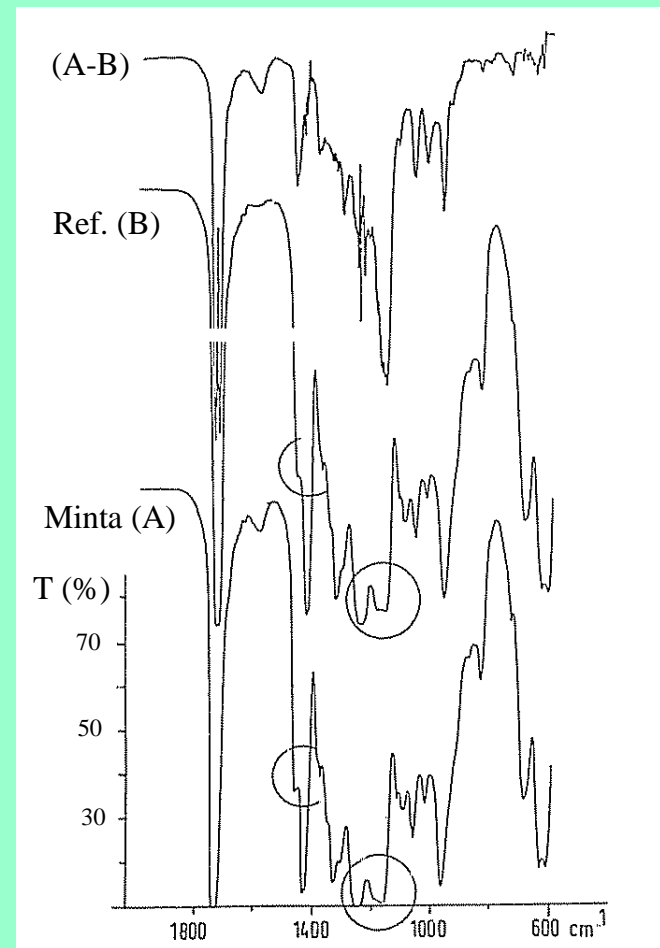
Adalék:

fumársav észter + butadién

Referencia sávok a kivonáshoz:  
600  $\text{cm}^{-1}$ -nél

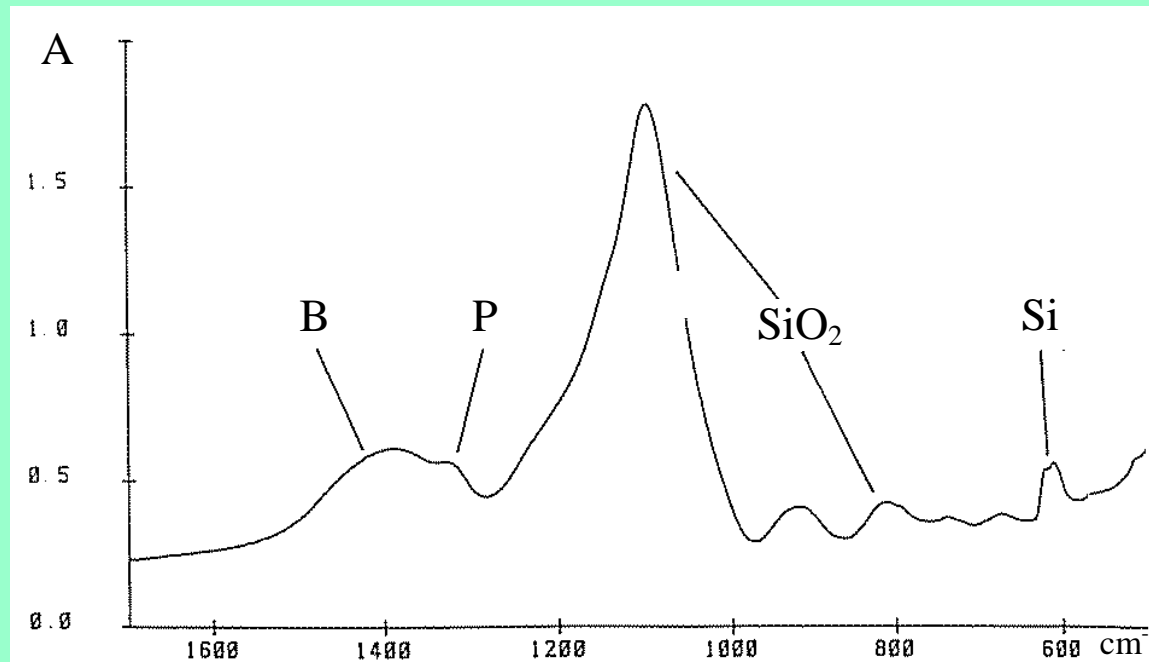
Különbség spektrum:

kb. 25% többlet az A(!) mintában



# Félvezetőipar I.

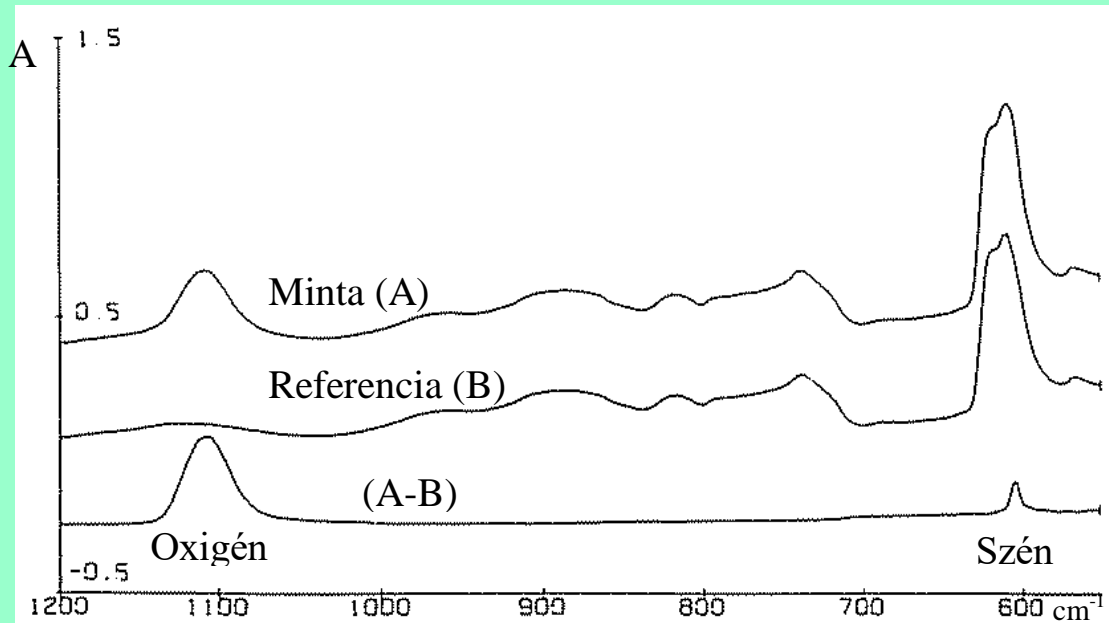
## Si felületi B-P-szilikát bevonatának ellenőrzése



- B- és P-szilikátok rezgései az 1300-1500 cm<sup>-1</sup> tartományban
- Átlapoló sávok: pontos mennyiségi analízishez sávfelbontás kell

# Félvezetőipar II.

## Si oxid és karbidszennyezettségének meghatározása



- Különbség spektroszkópia szükséges
- Oxid sávja 1100 cm<sup>-1</sup>-nél: jól felismerhető, értékelhető
- Karbid sávja 610 cm<sup>-1</sup>-nél: csak a különbségspektrumban jelenik meg

