

Infravörös spektroszkópai analitikai módszerek

- Kémiai elemzések (min. és menny.) általános módszertana:
Jelképző folyamat keresése

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

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

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

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

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

a) $R = IR$ és $R' = IR'$, (λ , ν állandó, pl. abszorpció, reflexió)

→ FTIR-spektroszkópai/FTIR-spektrometriás módszerek;

b) („vagy”, hf.!) c) R és R' sem IR (sőt λ , ν sem állandó), de megváltozásuk $\Delta R = R' - R = \pm IR$, azaz éppen beesik az IR -tartományba → Raman-spektroszkópia

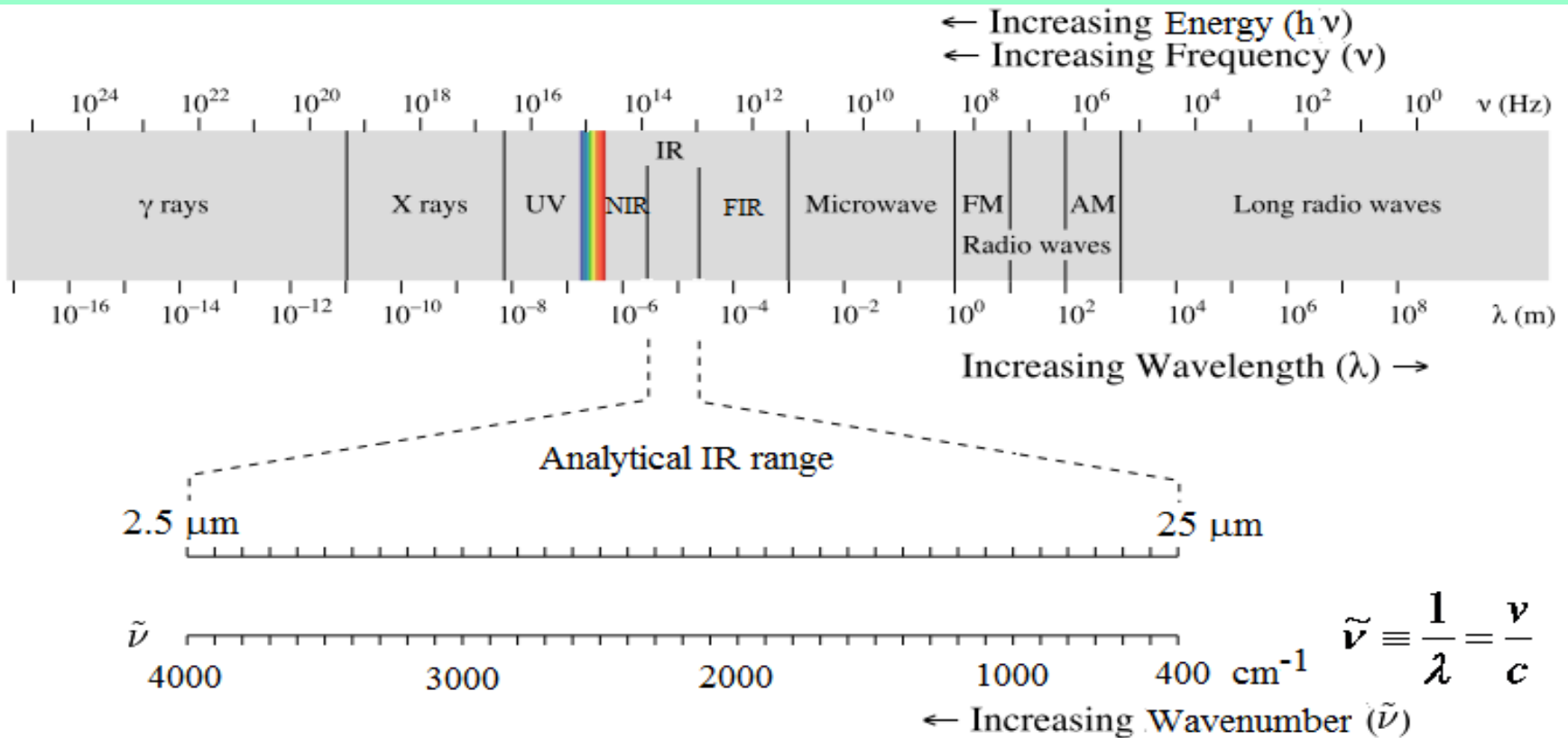
- 0.lépés: Minőségi azonosítás, megbizonyosodás az adott komponens jelenlétéről
- 1.lépés: Kalibrációs görbe: $J = f(c_{i, \text{ismert}})$ kimérése mennyiségi méréshez
- 2.lépés: Mérés és visszakövetkeztetés (a kalibrációs görbe inverz használata)

$c_i = f^{-1}(J)$, 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:

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



(Fourier transzformációs) infravörös spektroszkópia (FTIR)

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

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

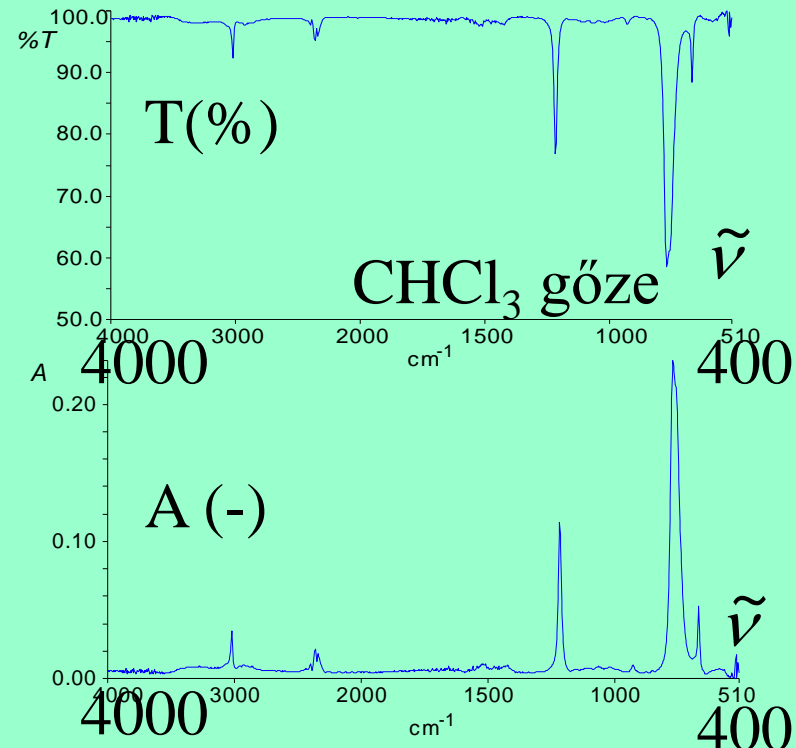
(vele egyenesen arányos **fotonenergia** $E=h\nu=hc/\lambda=hc\tilde{\nu}$ és a **frekvencia** ν , és fordítottan arányos a **hullámhossz** λ).

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

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

[közvetlenül lehet még **y = intenzitás I**,
(sugárforrásé, mintáé, 'referenciáé') is megadható;
ill. közvetve **y = moláris abszorpciós tényező, ϵ**]

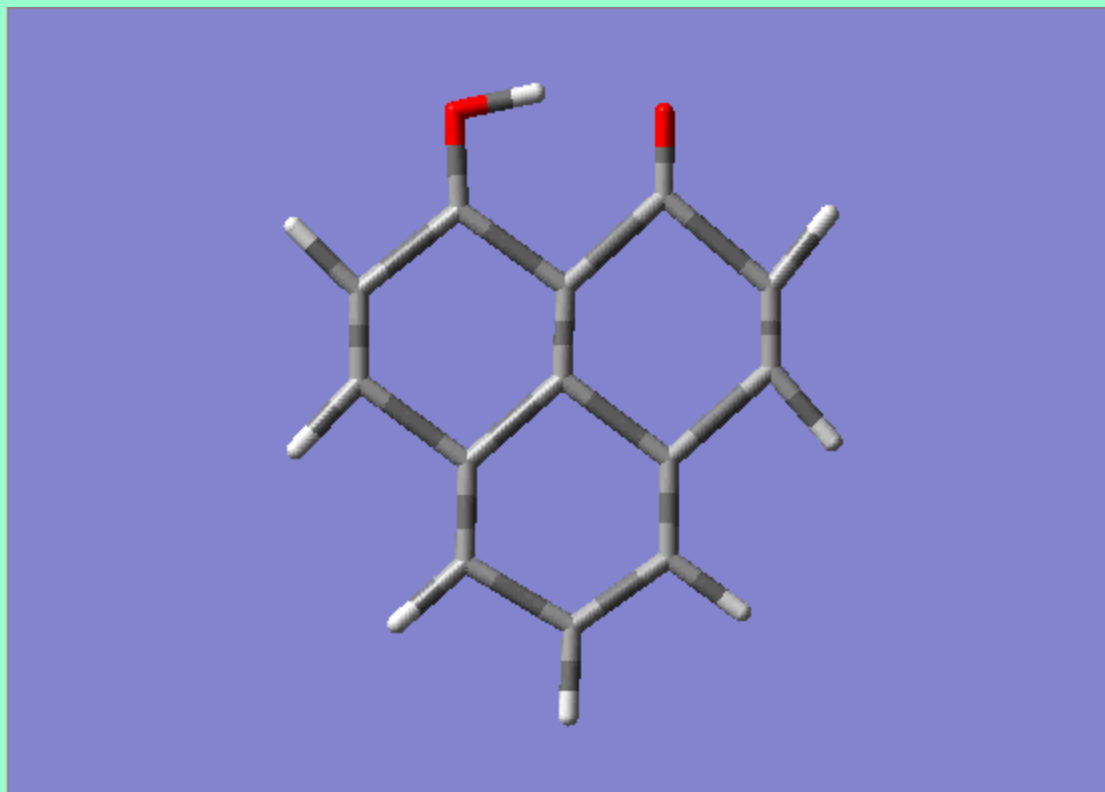
- Abszorpciós sávok = foton elnyelések: ilyenkor a kovalensen kötött egységek rezgései gerjesztődnek, a rezgési energiájuk (amplitúdójuk) nő!



Rezgések, rezgések gerjesztése és az IR-elnyelési sávok

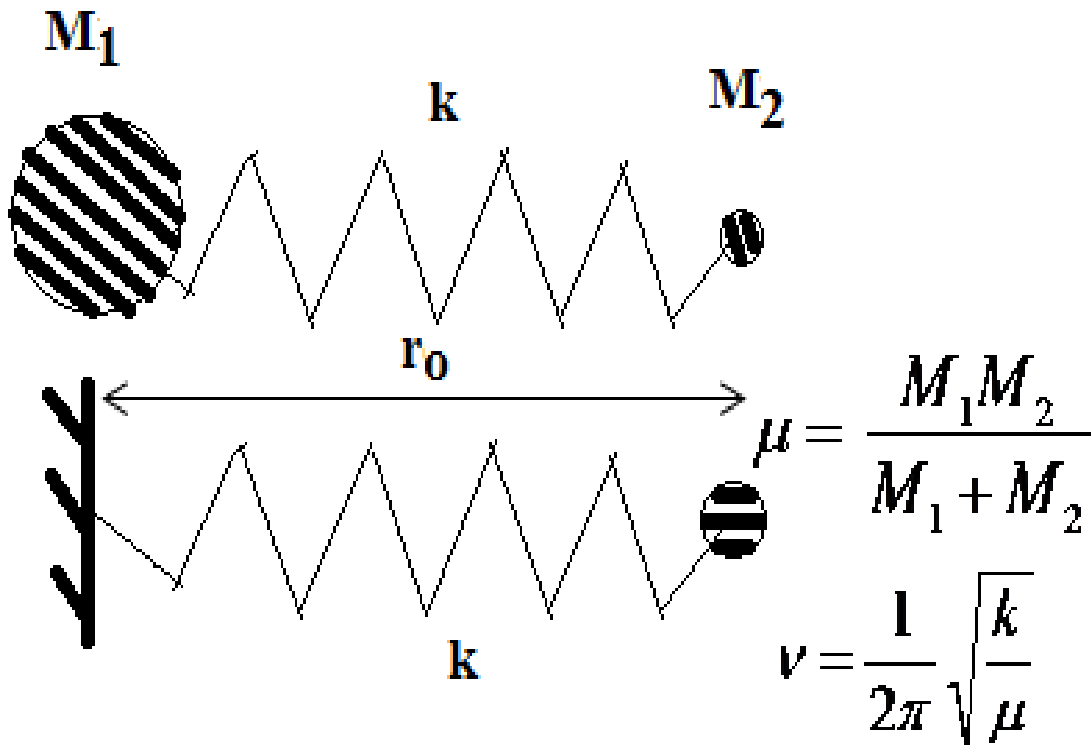
- Kovalens kötésű egységekké (molekulákká, összetett ionokká) összekapcsolódott – pontszerű testeknek tekintett – atomok (M_i , g/mol)
 - k_i rugóállandójú rugókkal összekötve (adott kovalens kötés erősség, rendűség, mellett)
 - Hook-törvénye szerint (visszahúzó erő arányos és ellentétes irányú a rugalmas megnyúlással/ kitéréssel)
 - harmónikus rezgőmozgásokat végeznek.
- A kovalens kötésű egységeknek ún. saját harmónikus rezgési (saját v. másképpen normál)frekvenciái vannak, és ezek száma általában $3N-6$, (de $3N-5$ db lineáris molekulák esetén), ha N darab atom van egy egységben.
- Egy adott normálrezgés esetén minden atom azonos frekvenciával azonos fázisban, (azaz időbeli szinkronban harmónikusan rezeg) → s ugyanilyen frekvenciájú fotonnal gerjeszthető magasabb energiaszintre, nagyobb amplitudóra!
- Elnyelési sávok (a vonalkiszéledések okai: gőz/gázokban a rotációs átmenetek szuperpozíciója; kondenzált állapotban másodlagos, intermolekuláris kötőerők befolyása, pótlólagos mechanikus erők/terek)

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)
 $3 \times N - 5 = 3 \times 2 - 5 = 1$ db

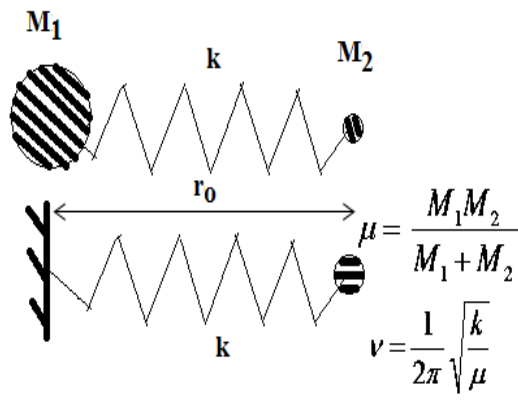
k rugóállandó =
kovalens kötés erőssége

Redukált tömeg: μ

Rezgési saját-
(normál) frekvencia

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

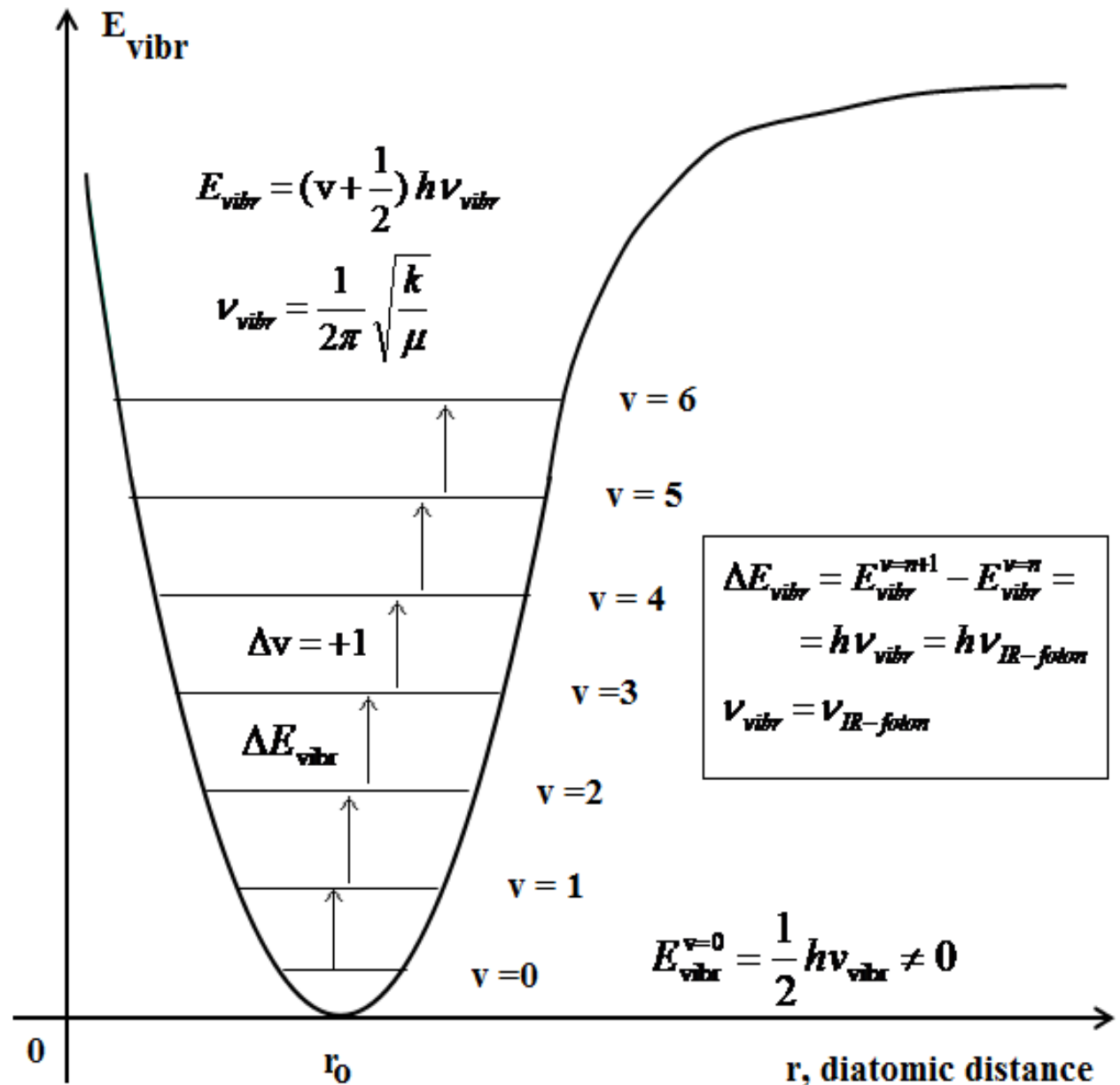
Kétatomos bipoláros molekula rezgésének kvantummechanikai modellje és energetikai leírása



Rezgési energiaszintek változása: $\Delta v = +1$

Rezonanciás fotonabszorpció:

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



Rezgések, rezgések gerjesztése és az IR-elnyelési sávok

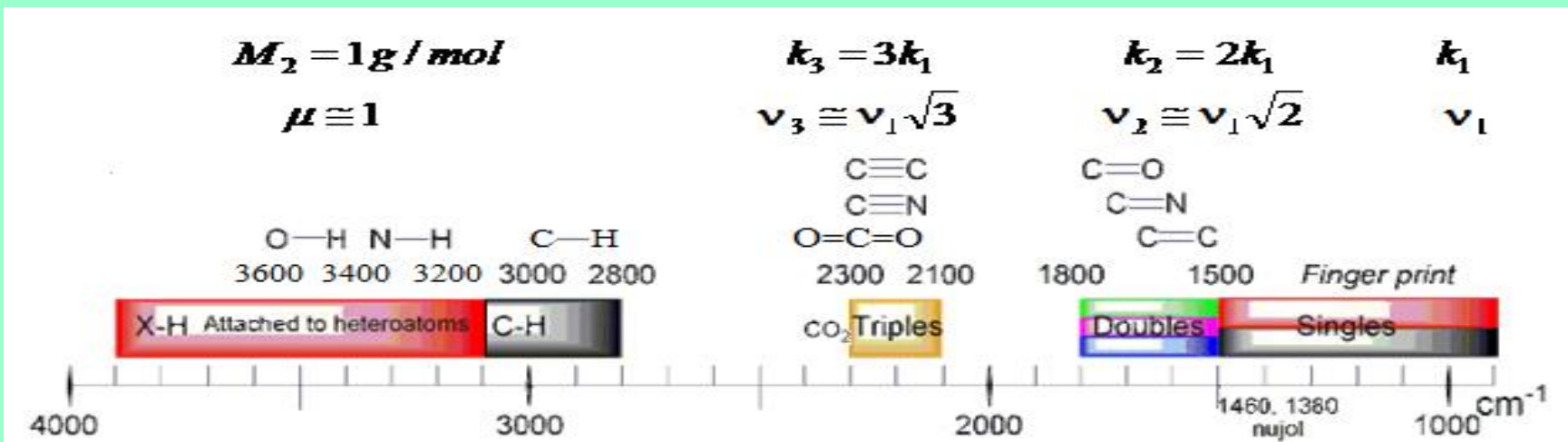
Egyes molekularészek, kötések, funkciós csoportok **karakterisztikus rezgéséről** akkor beszélhetünk, ha pl. az egyik kötés mentén észlelhető rezgési amplitudóhoz képest az összes többi kötés amplitudója elhanyagolható, vagyis a rezgés pl. **kétatomos-modellszerű** („egyszerű”) geometriai képet mutat és/vagy jellegzetes (**típusosnak tekinthető**) hullámszám-tartományba esik:

- jellegzetes **vegyértékirányú (v. kötésnyújtási) rezgés**, (‘ ν ’ ált. nagyobb hullámszámú);
- jellegzetes **deformációs, vagyis kötésszög változási rezgések**, pl. síkban (kaszáló, ollózó),

ill. síkra merőlegesen (bólogató, torziós), ‘ δ ’, kisebb hullámszám jellemzi). Van, ahol ilyen egyszerűsödés nem igazán teljesül, de a rezgések hullámszámai együtt mégis egyediek, úgyhogy ujjlenyomat-tartománybelinek nevezhetjük őket (ca. 1500, ill. 1000 cm^{-1} alattinak, FIR):

Anharmonicitás \rightarrow **kísérő (v. szatelit-) sávok**. Egyidejűleg két azonos, ill. különböző, összegződött bekövetkező gerjesztések \rightarrow **felhangok, kombinációs sávok** (alaprezgések többszörösei, összeadódásai). Szimmetria miatt eltűnő, egybeeső, vagyis \rightarrow **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, szerkezeti elemzés
 - minden vegyületnek, de még egyes kristályos polimorf módosulatoknak is, (eltérő kristályszimmetriák, kristálytani pozíciók, kristályrácsbeli környezetek/erőtérek miatt) kissé más lehet az IR spektruma: pl. CaCO_3 (aragonit, kalcit);
 - Szerkezetmegállapítás, -megerősítés, szerkezeti elemzés: a funkciós csoportok jellemző sávjai (csoportrezgések) alapján

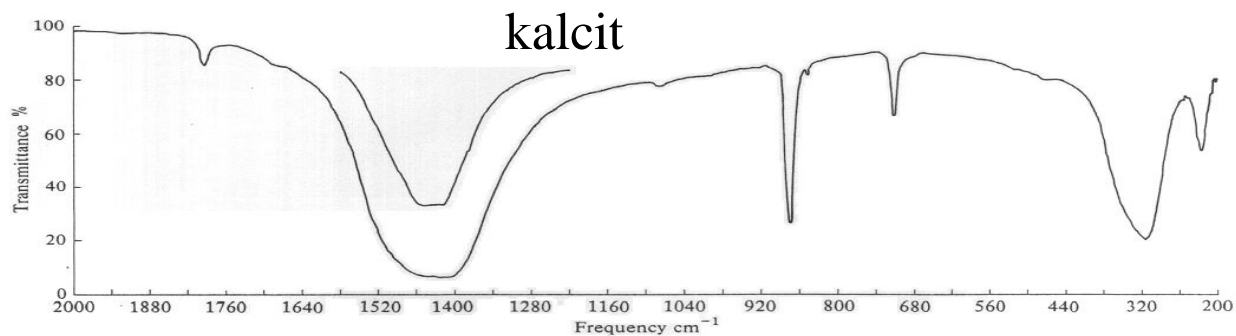
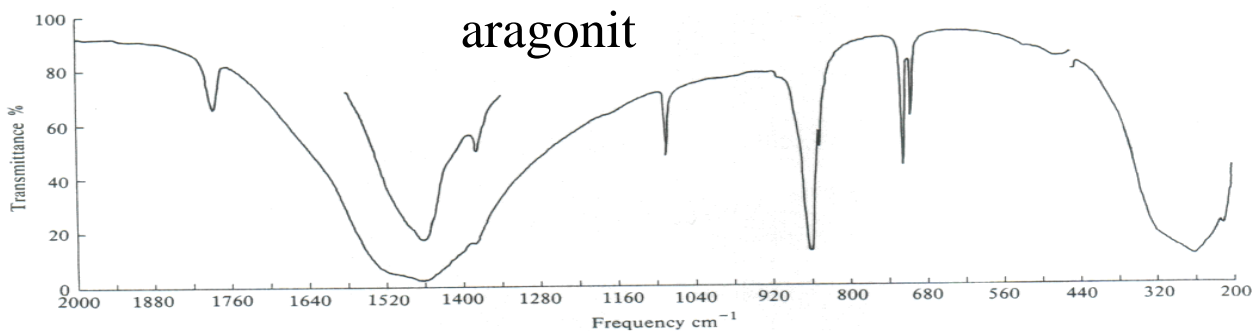
- Mennyiségi analízis

Lambert-Beer törvény alapján:

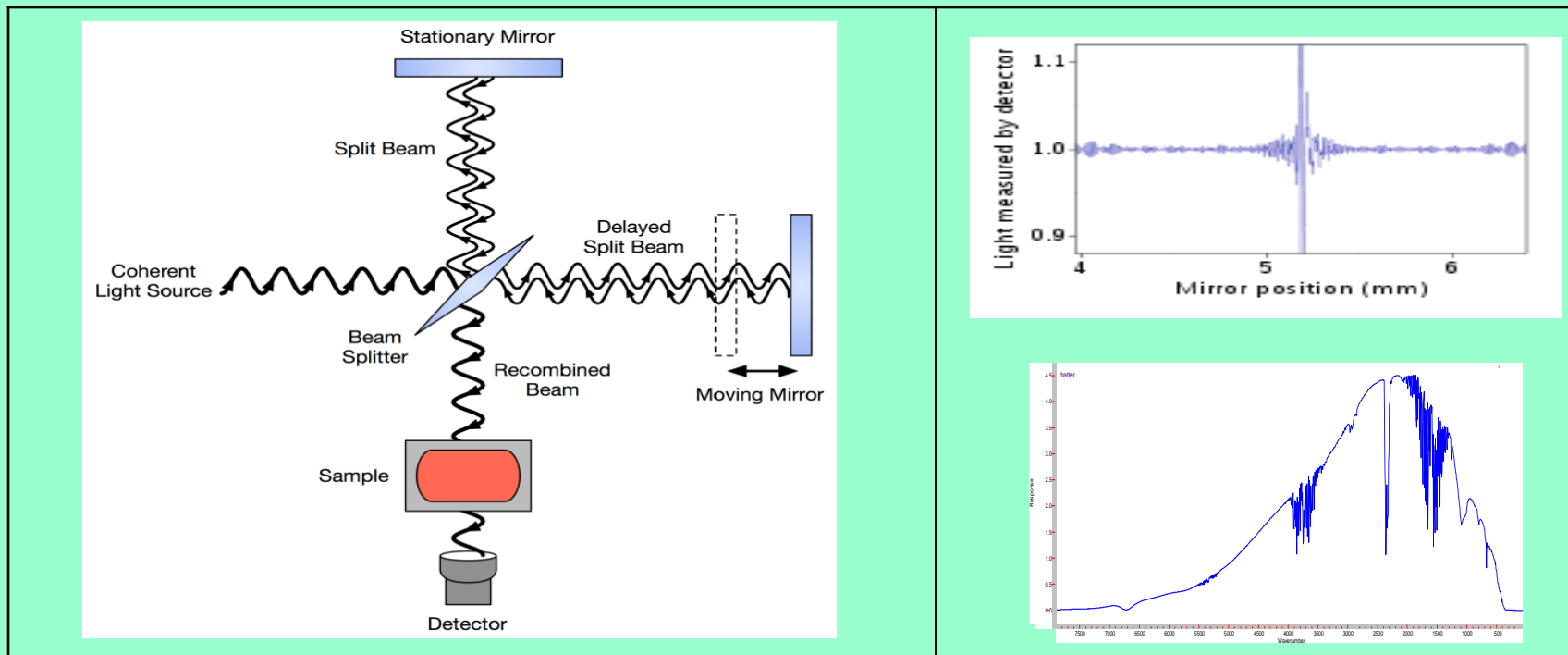
- csúcsmagasság (abszorbancia): $A = \varepsilon l c$, ahol
 c , az adott komponens koncentrációja,
 l , az optikai fényút,
 ε , az adott komponens moláris abszorpciós együtthatója
- sávterület (integrált abszorbancia) felhasználásával:

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

Az IR-spektroszkópia alkalmazásai

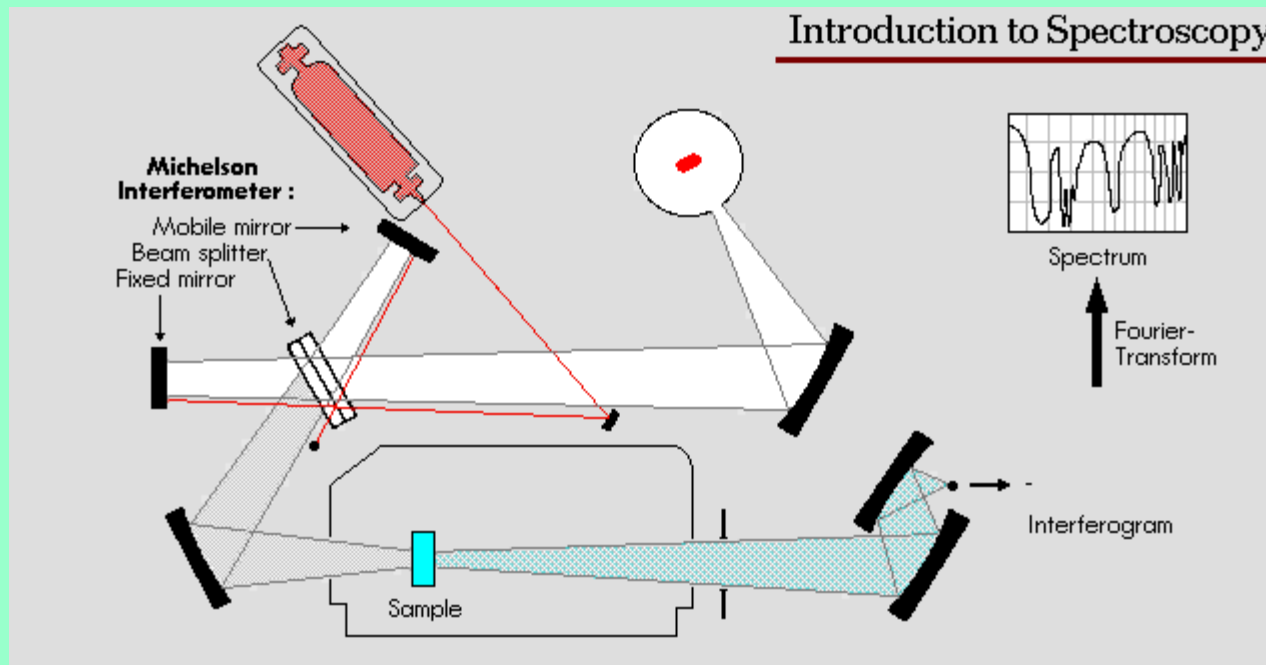


FT-IR spektrométer (alapja a Michelson-féle interferométer)



- 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 polietilén tereftalát film megfelelő hordozón
- Detektor: piroelektromos (deutero-triglicinszulfát, DTGS); fotovezető cella (HgCdTe₂, MCT, N₂₍₀₎)
- Számítógép, plotter, színes nyomtató
- He-Ne lézer

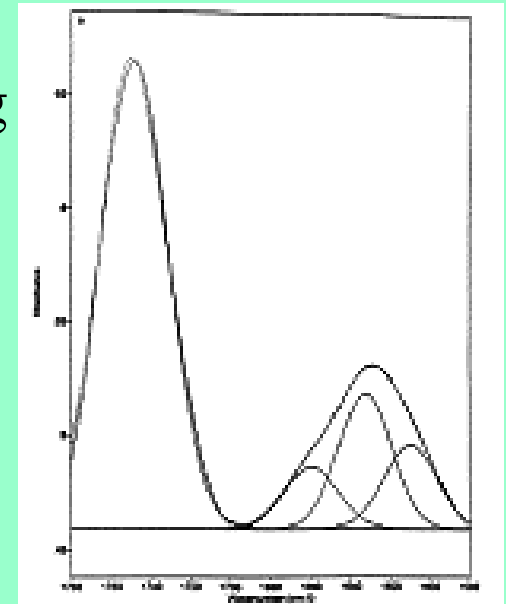
FT-IR spektrométer (alapja a Michelson-féle interferométer)



- 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 polietilén tereftalát film megfelelő hordozón
- Detektor: piroelektromos (deutero-triglicinszulfát, DTGS); fotovezető cella (HgCdTe₂, MCT, N₂₍₀₎)
- Számítógép, plotter, színes nyomtató
- He-Ne lézer

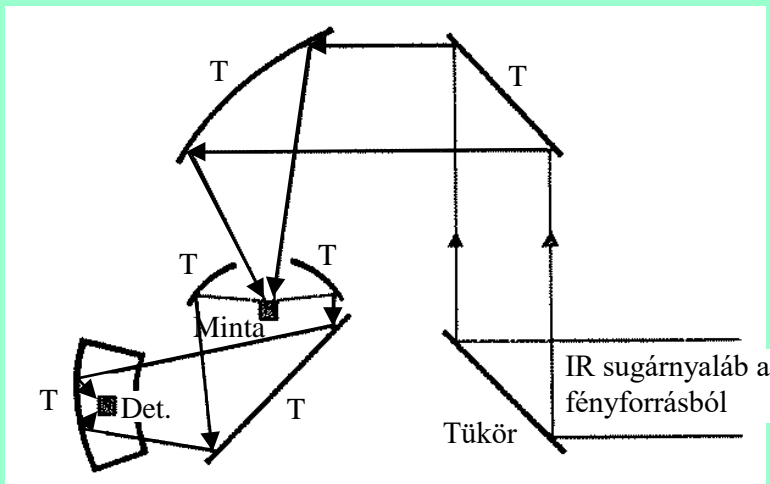
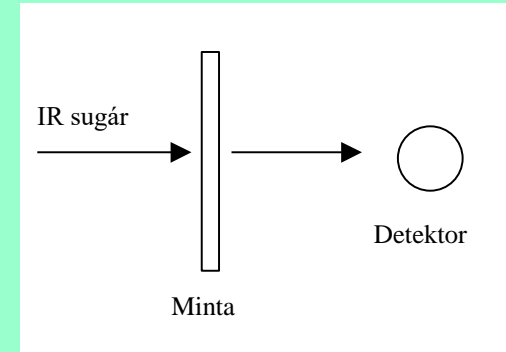
A Fourier-transzformációs (FT) mérés előnyei

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

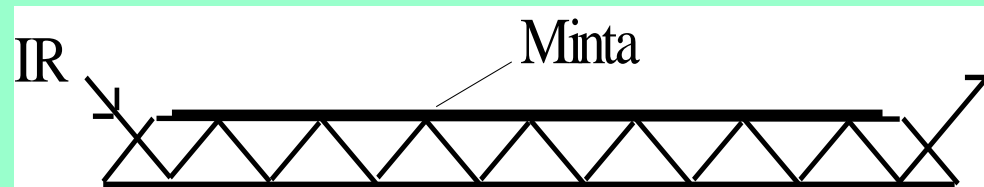


Méréstechnikák I.

- Szilárd fázis:
 - Mintaelőkészítéssel: transzmissziós üzemmódban
 - pasztilla (KBr, CsI, polietilén) (IR-áteresztő hígítás)
 - Nujolos (ásványolajos) szuszpenzió
 - Filmként/vékony réteggként átvilágítva
 - Mintaelőkészítés nélkül: reflexiós technikák, mikroszkóp, ATR



Diffúz reflexió (DRIFT)

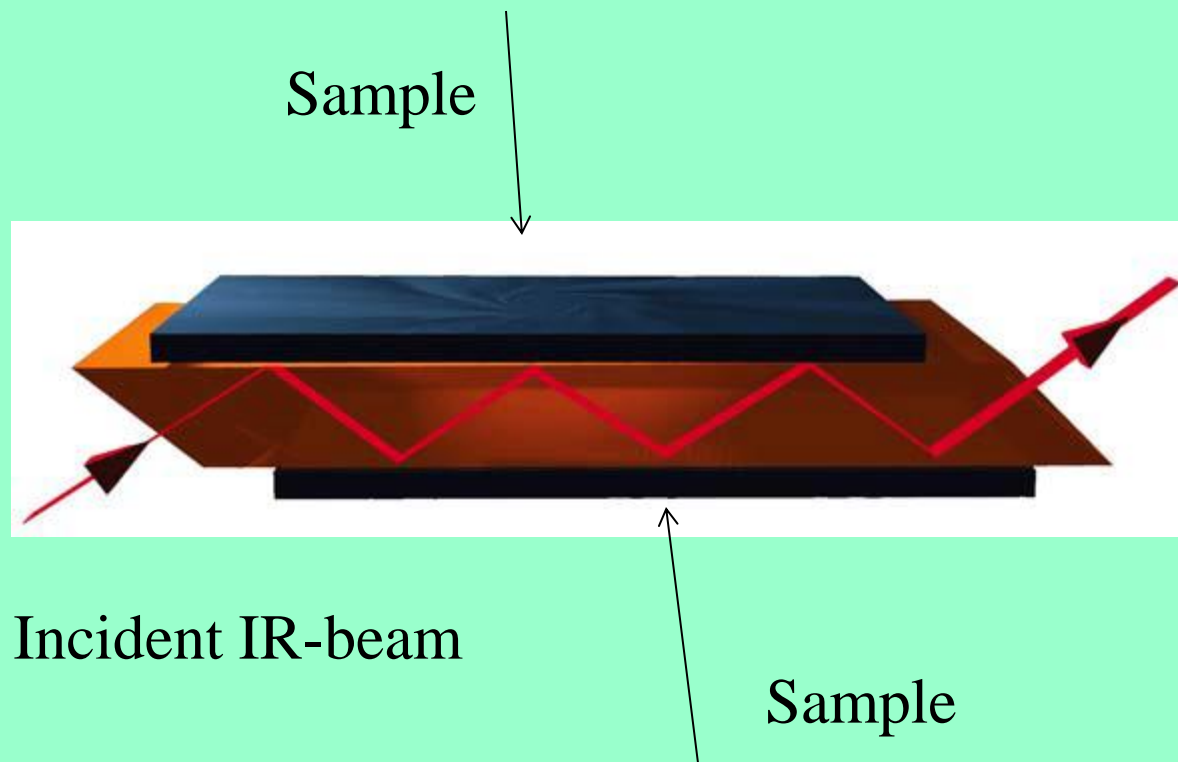


Gyengített teljes reflexió (ATR)

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 reflexió) módszer: vizes oldatok, tiszta folyadékok (ZnSe vagy gyémánt kristállyal)
 - kis optikai úthossz: oldószersávok nem zavarhatnak
 - ! kisebb érzékenység !
- Gázfázis:
 - Gázcella (kevés az elnyelő molekula): 10 cm (jó), de akár 300 m-ig is, tükörrendszerrel hosszabbítva a fény útját

ATR-kristállyal: teljes visszaverődésen alapulva;
csak a minta vékony felületi rétegében
gyengén abszorbeálódik az IR-fény.



Lézerfény szóródása, Raman-eltolódások, Raman-spektrumok

Stokes $\Delta\tilde{\nu} < 0$

Anti-Stokes $\Delta\tilde{\nu} > 0$

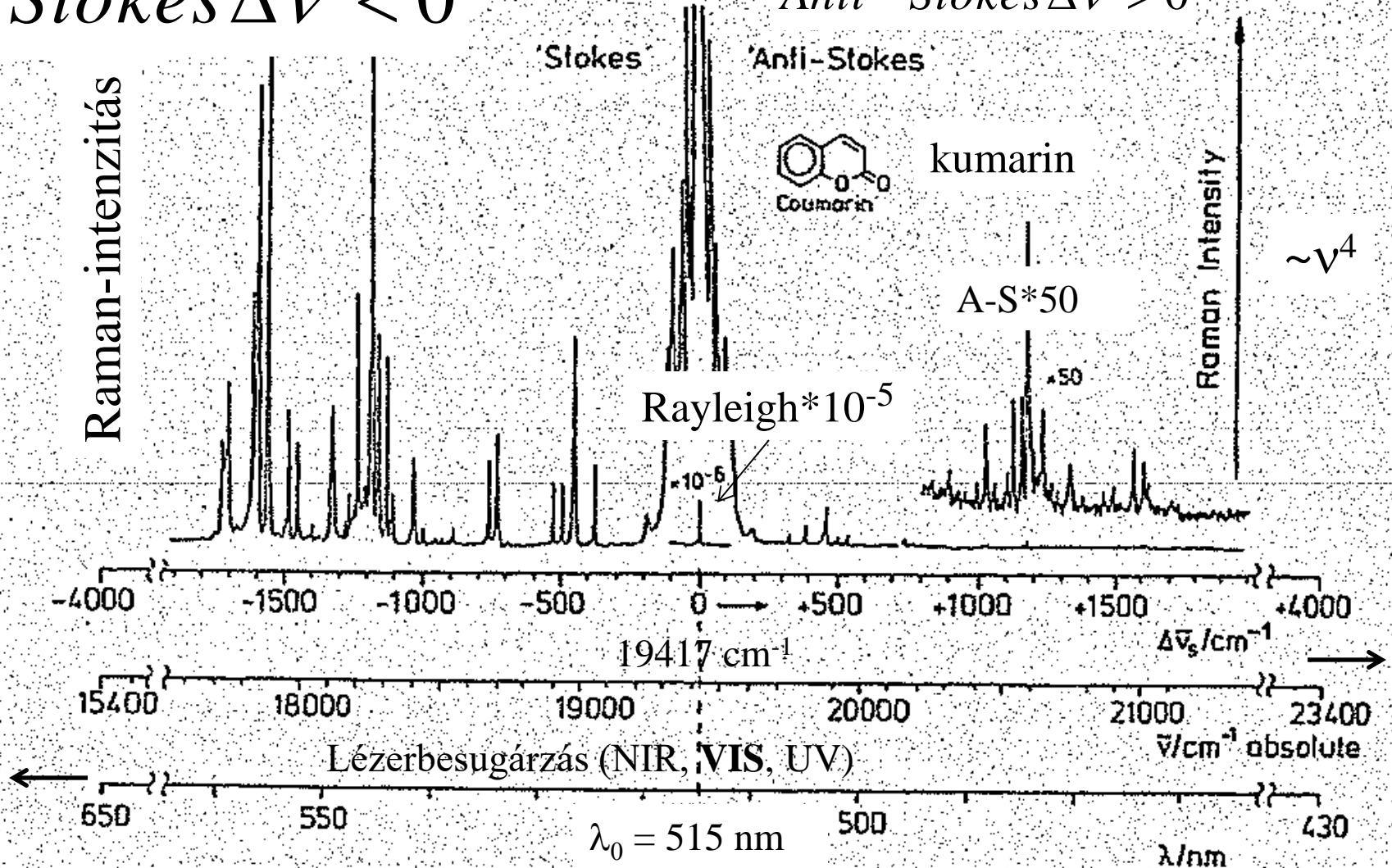


Figure 25.2.2. Stokes and anti-Stokes parts of the Raman spectrum of coumarin. Taken from B