

# FT-IR spektroszkópia

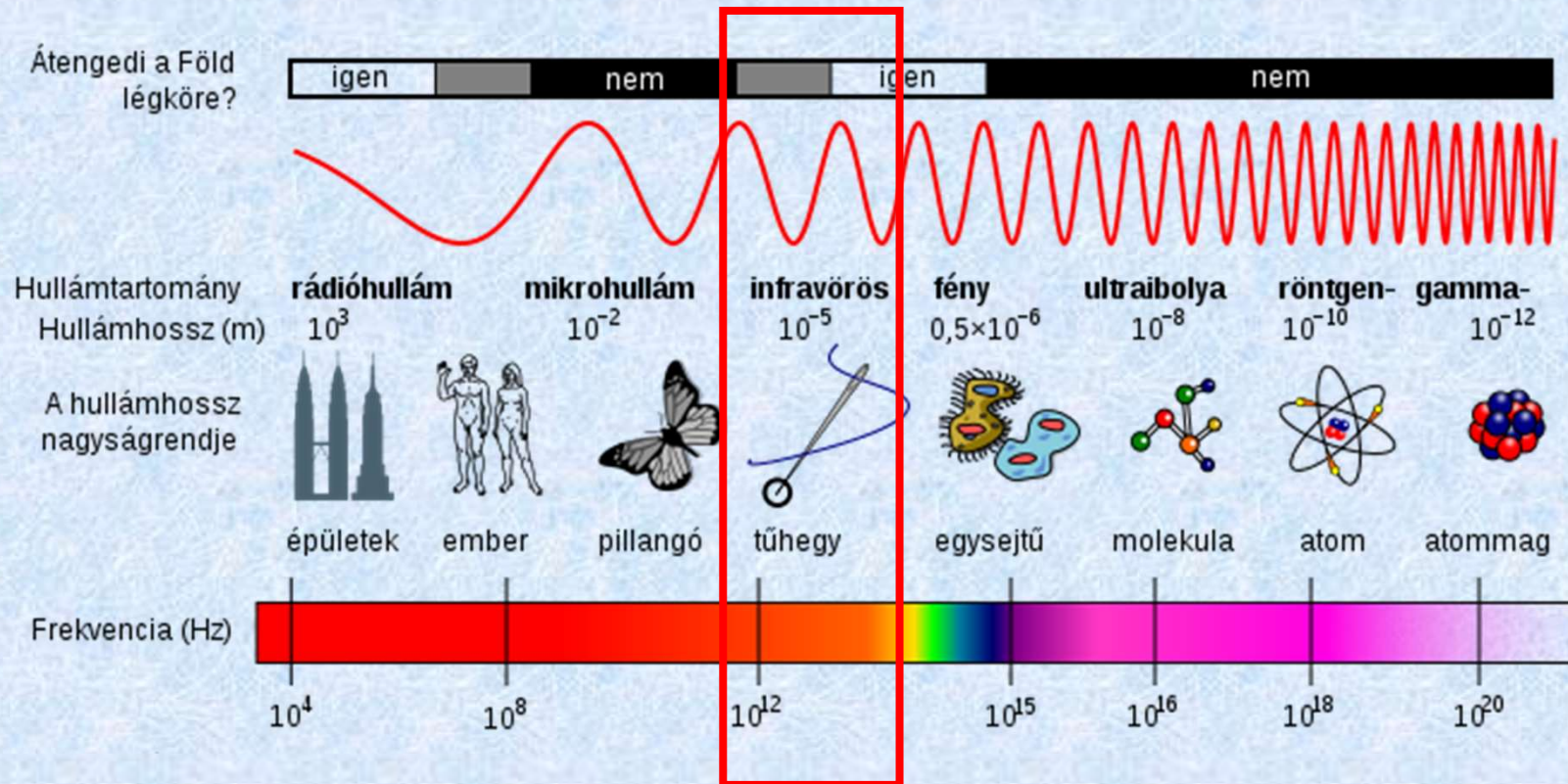
Kovács Attila

European Commission, Joint Research Centre,  
Karlsruhe

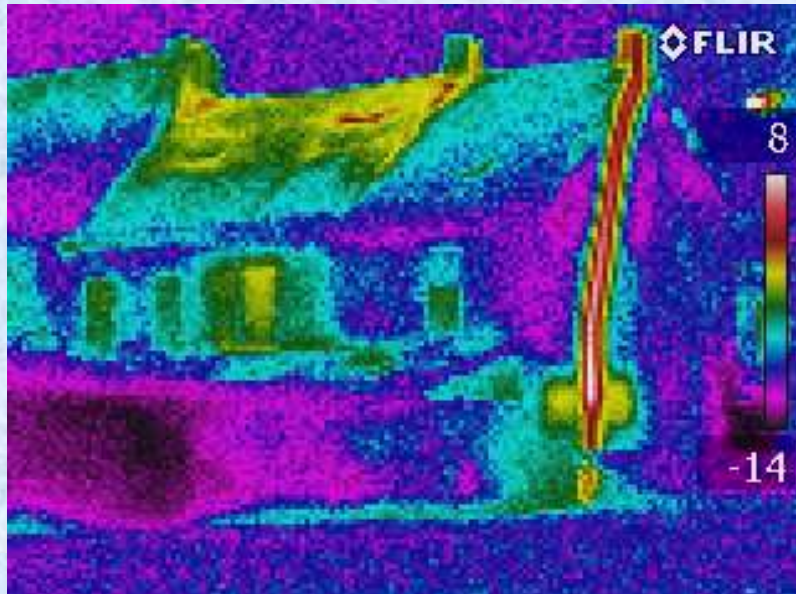
BME, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

[attila.kovacs@ec.europa.eu](mailto:attila.kovacs@ec.europa.eu)

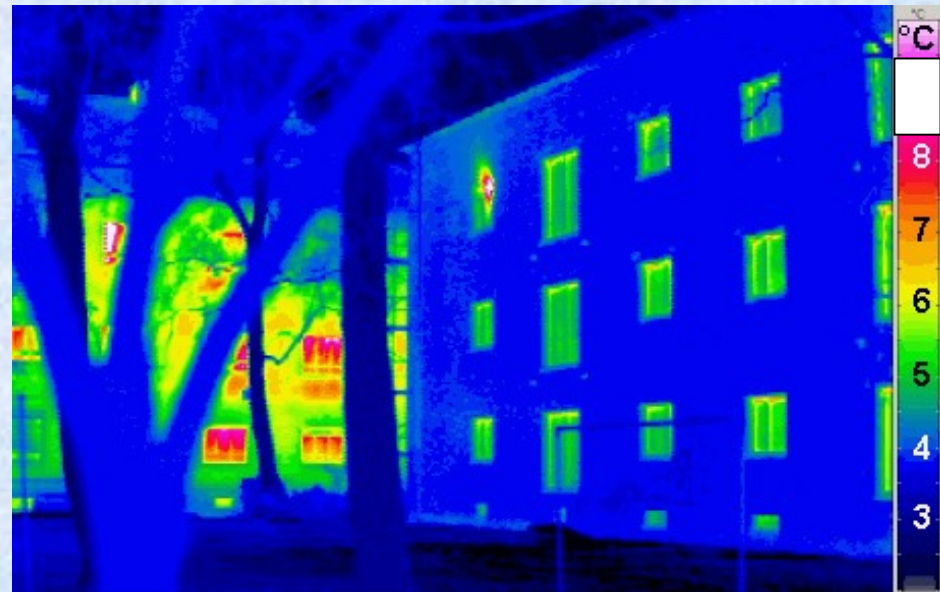
# Az infravörös (IR) sugárzás



# Termografikus fényképek



Fontos IR alkalmazás: házak hőterképe.  
kék: kis hőkibocsátás (szigetelt fal)  
lila: nagy hőkibocsátás (nem szigetelt fal, nyílászárók, kémény)



(Wikipédia)

# IR spektroszkópia

- Tartományok:  $10 - 12800 \text{ cm}^{-1}$  (ill.  $780 - 10^6 \text{ nm}$ )
  - közeli (látható fényhez) IR:  $4000 - 12800 \text{ cm}^{-1}$
  - közép vagy analitikai IR:  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
  - távoli IR:  $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$

- Abszorpciós IR spektrum: két verzió

- $x =$  hullámszám:  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  ill.  $\nu/c$  ( $\text{cm}^{-1}$ )  
(ahol  $\lambda$  a hullámhossz,  $\nu$  a frekvencia,  $c$  a fénysebesség)
- $y =$  transzmittancia:  $T = I/I_0 \cdot 100$  (%)

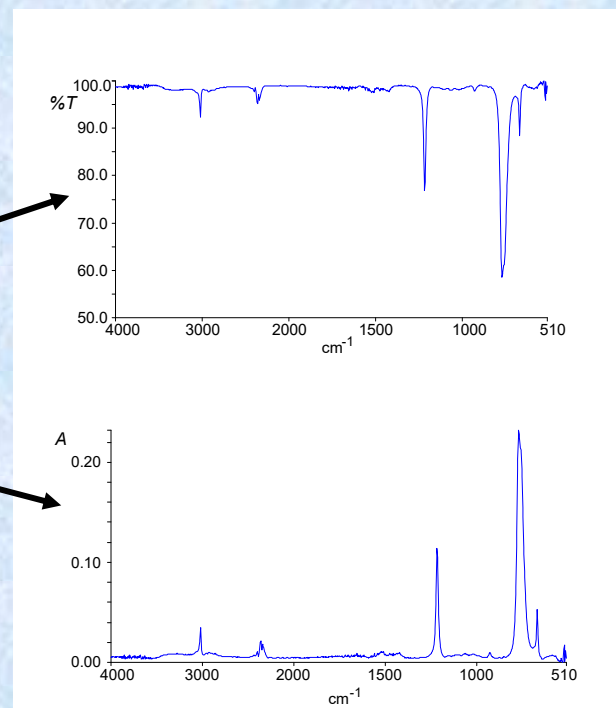
$I =$  mintából kijövő intenzitás

$I_0 =$  referenciából (háttér) kijövő intenzitás!

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

- Abszorpciós sávok: foton elnyelés eredményei

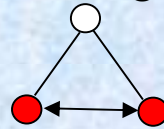
A foton elnyelésekor a rezgések gerjesztődnek, ekkor a rezgési energia nő (rezgés amplitúdója nő), de a rezgés frekvenciája nem változik.



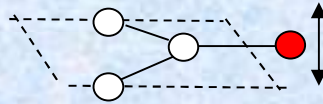
# Rezgések

Az anyag rezgései bonyolult összetett mozgások. Alap komponenseik az ún. belső koordináta változások (primitív rezgések):

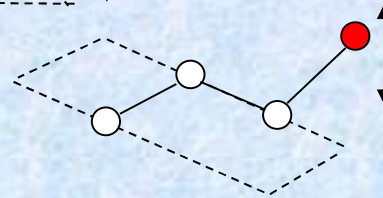
- vegyértékrezgés/nyújtási rezgés (kötéshossz változás)
- deformációs rezgések (kötésszög változás)
  - síkbeli deformáció



- síkra merőleges deformáció



- torziós rezgés (torziós szög változás)



Ekvivalens atomok esetén megkülönböztetünk:

- szimmetrikus rezgés (azonos fázis), pl. két kötéshossz szinkronban rezeg, ugyanazzal a frekvenciával
- aszimmetrikus rezgés ( $180^\circ$ -os fáziskülönbség)

Egy adott frekvenciával történő rezgésben különböző kötéshossz illetve kötésszög változások is kombinálódhatnak (pl. szomszédos C=O és C-C kötésnyúlás)!

# Molekularezgések

A molekulák valóságban történő rezgését normálrezgésnek (alaprezgés) hívjuk: ezek alapállapotból ( $v = 0$ ) első gerjesztett szintre ( $v = 1$ ) való gerjesztése adja a fő abszorpciós sávokat az IR spektrumban

Számuk:  $3N-6$  (lineáris molekulában 5) db/molekula (ahol  $N$ =atomok száma), ez egyúttal ennyi elvileg különböző rezgési frekvenciát is jelent

Benne az előbbieken bemutatott belső koordináta változások (= komponensek) keverednek.

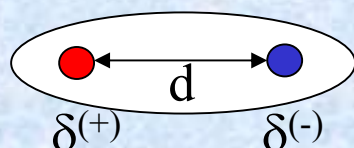
Egy normálrezgés során a molekula minden atomja mozog ugyanazzal a frekvenciával (= normálfrekvencia). A mozgások lehetnek azonos vagy ellentétes fázisúak, azaz  $0$  vagy  $180^\circ$ -os fáziskülönbség (közbenső fáziskülönbségű nincs).

Az egyes komponensek (belső koordináta változások) amplitúdói jelentősen eltérhetnek.

Ha egy normálrezgésben csak egy funkciós csoport atomjainak mozgása dominál, azt csoportrezgésnek (az adott funkciós csoport rezgésének) nevezzük. A rezgés frekvenciáját (amivel az atomok mozognak) karakterisztikus csoportfrekvenciának hívjuk.

# Rezgések vs. IR spektrum

- Felhang: magasabb rezgési nívóra ( $v = 2, 3, 4, \dots$ ) gerjesztés. A sáv  $2/3/4/\dots$ -szeres hullámszám értéknél jelenik meg a spektrumban, nagyon kis intenzitással.
- Kombinációs sáv: egy foton energiája megoszlik két normálrezgés gerjesztése között. A sáv a két rezgés frekvenciája összegének megfelelő hullámszámnál jelenik meg a spektrumban.
- Sávintenzitás = megfelel az elnyelt adott hullámszámú fotonok számának. Ez a rezgés során bekövetkező dipólusmomentum ( $\mu$ ) változással egyenesen arányos



$$\mu = \delta \cdot d \text{ (Debye)}$$

Emiatt poláros csoportok (nagy parciális töltésű atomok mozognak) IR sávjai általában intenzívek!

- Erőállandó ( $k$ ):  $\nu = 1/(2\pi c) (k/m)^{1/2}$  ahol  $\nu$  = frekvencia  
a kötés erősségét fejezi ki  $c$  = fénysebesség  
 $m$  = redukált tömeg  
 $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

# Miért sávós az IR spektrum?

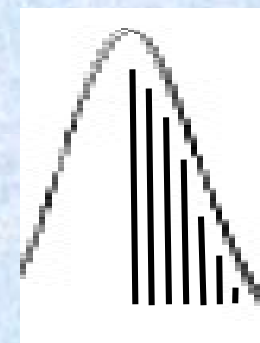
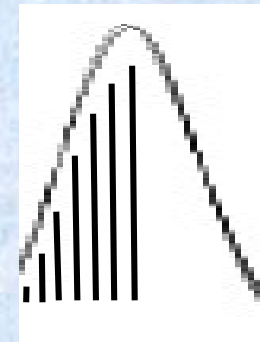
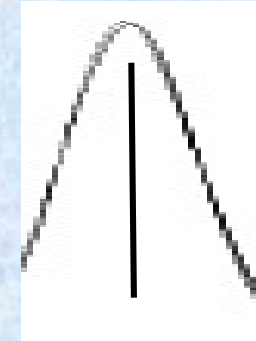
Rezgés gerjesztése: az alap és gerjesztett állapot közötti különbség ( $\Delta E_v$ ) jól definiált energia, a spektrumban egy vonalat adna csak. Ugyan a változó környezet kicsit változtatgatja az állapotok energiáit, de ez nagyon kis kiszélesedést okoz. A széles sávok fő oka, hogy egyúttal forgási állapot gerjesztések (molekula nagyobb sebességgel forog) is történnek.

Magasabb energiatartományban:

Rezgés gerjesztés + forgás gerjesztés történik egyszerre, az IR foton energiája megoszlik:  $\Delta E_v + \Delta E_r$   
Emiatt  $\Delta E_v$ -nél magasabb energiájú fotonokat is elnyel a minta.

Alacsonyabb energiatartományban:

Rezgés gerjesztés + forgási energia leadás történik egyszerre, azaz a molekula kipótolja a foton hiányzó energiáját:  $\Delta E_v - \Delta E_r$   
Emiatt  $\Delta E_v$ -nél kisebb energiájú fotonokat is elnyel a minta.



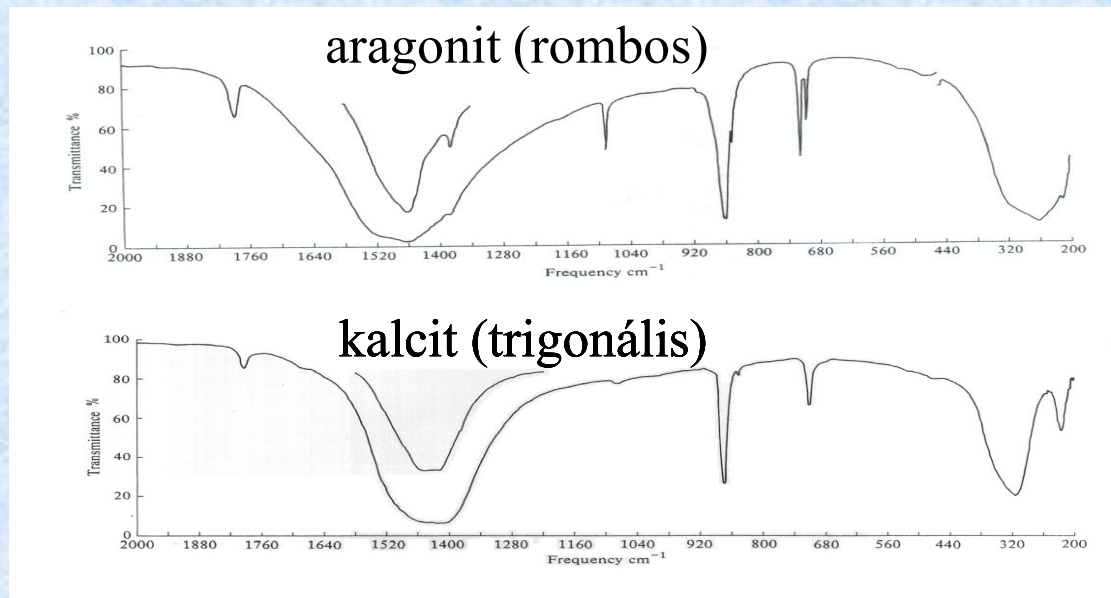


# IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Minőségi analízis:**

Azonosítás: minden vegyületnek más az IR spektruma:

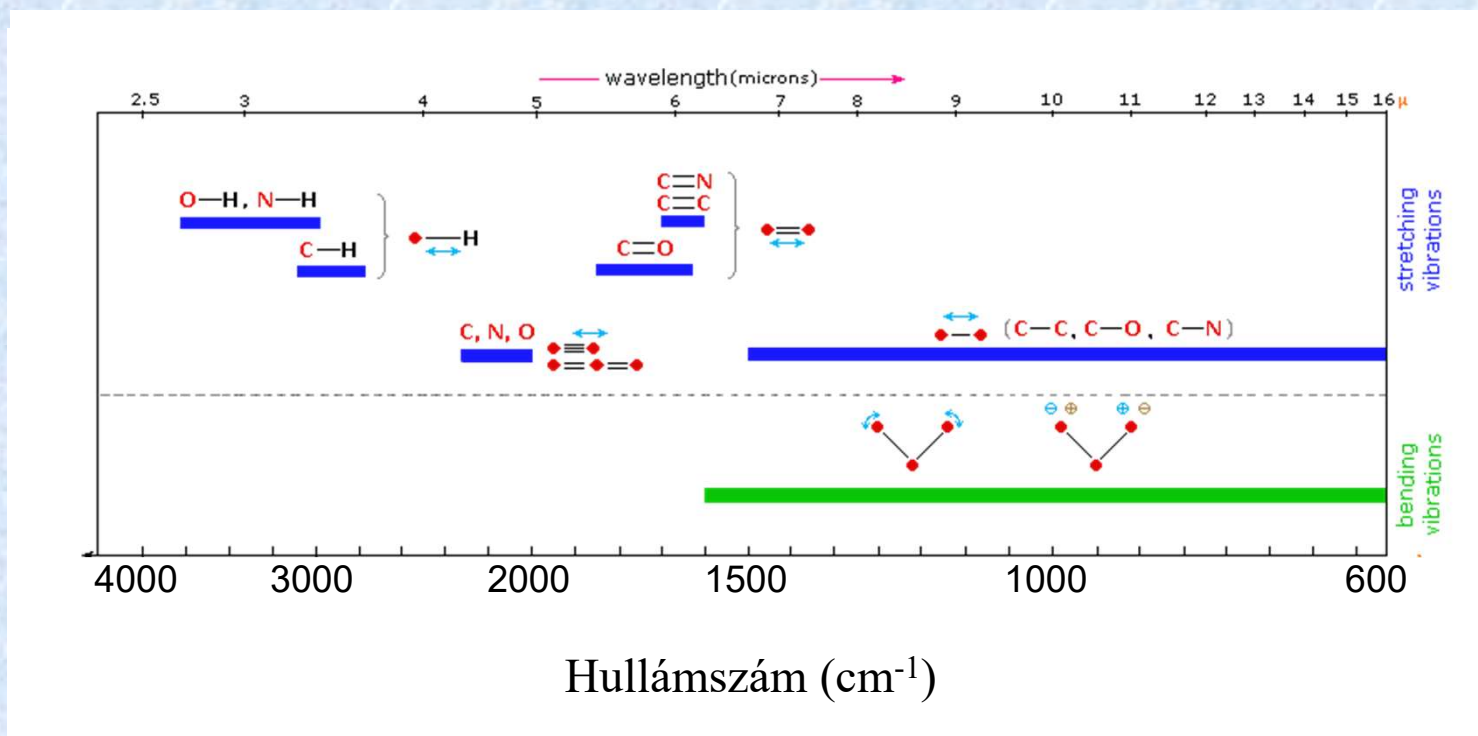
pl. a  $\text{CaCO}_3$  különböző kristálmódosulataiban is vannak kis különbségek



# IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Minőségi analízis:**

Szerkezetmeghatározás: a funkciós csoportok jellemző sávjai (karakterisztikus csoportrezgések) alapján. Ezek egy része viszonylag szűk hullámszám tartományon belül változik a különböző molekulákban levő más-más szomszédos funkciós csoportok miatt.



# IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Minőségi analízis:** néhány jellemző csoportrezgési tartomány
  - OH vegyértékrezgés: 3670-3500  $\text{cm}^{-1}$  (hidrogénkötés: akár 2500  $\text{cm}^{-1}$ -ig )
  - NH vegyértékrezgés: 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  (hidrogénkötés,  $\text{NH}_4^+$ : 2400  $\text{cm}^{-1}$ -ig)
  - CH vegyértékrezgés: 3330-3000  $\text{cm}^{-1}$  (telítetlen), 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  (alifás)
  - Hármas (CC, CN) kötés vegyértékrezgése: 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$
  - C=O vegyértékrezgés: 1820-1550  $\text{cm}^{-1}$  (aldehid, keton, amid, stb. specifikus)
  - C-O vegyértékrezgés: 1300-1040  $\text{cm}^{-1}$  (egyszeres kötés gyengébb)
  - C=C vegyértékrezgés: 1680-1450  $\text{cm}^{-1}$
  - $\text{NO}_2$  vegyértékrezgés: két sáv 1540-1520  $\text{cm}^{-1}$ , 1380-1350  $\text{cm}^{-1}$
  - $\text{CH}_3$  esernyőrezgés: 1385-1365  $\text{cm}^{-1}$
  - $\text{CH}_3$  aszimmetrikus deformáció: 1470-1450  $\text{cm}^{-1}$
  - Aromás CH síkra merőleges rezgés: 900-690  $\text{cm}^{-1}$  (szubsztitúciótól függően)

# IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Mennyiségi analízis**

Lambert-Beer törvény:

- csúcsmagasság alapján:  $A = \varepsilon lc$  ahol  $\varepsilon$  = abszorpciós koefficiens  
 $c$  = koncentráció  
 $l$  = optikai úthossz

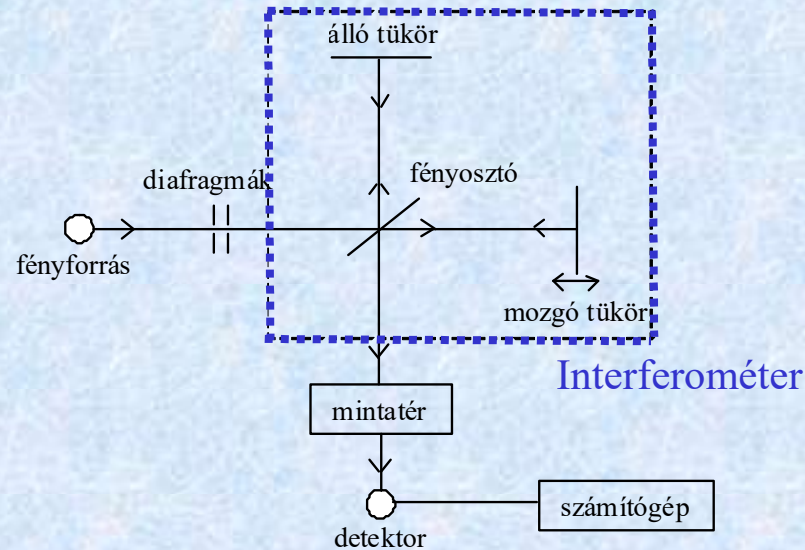
- sávterület felhasználásával:

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A d\tilde{\nu} = E l c$$

- ahol  $E$  = integrált abszorpciós koefficiens  
 $c$  = koncentráció  
 $l$  = optikai úthossz

# FT-IR spektrométer

## Felépítése:

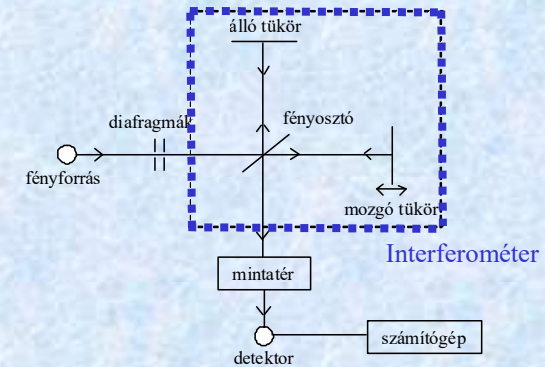


- Fényforrás: Globár izzó (SiC), Nernst izzó (ZrY-oxid), Cr-Ni tekercs
- Diafragmák: B-stop, J-stop (változtatható átmérőjű nyílások az IR nyaláb intenzitásának és alakjának szabályozására)
- Fényosztó (féligáteresztő tükör): Ge, Si, vagy polietilén-tereftalát film
- Detektor: piroelektromos detektor (deutero-triglicin-szulfát (DTGS) kristályban IR foton hatására keletkező feszültségjel); fotovezető cella (Hg-Cd-Te félvezetőben keletkező áramerősségjel)
- Számítógép, nyomtató

# FT-IR spektrométer

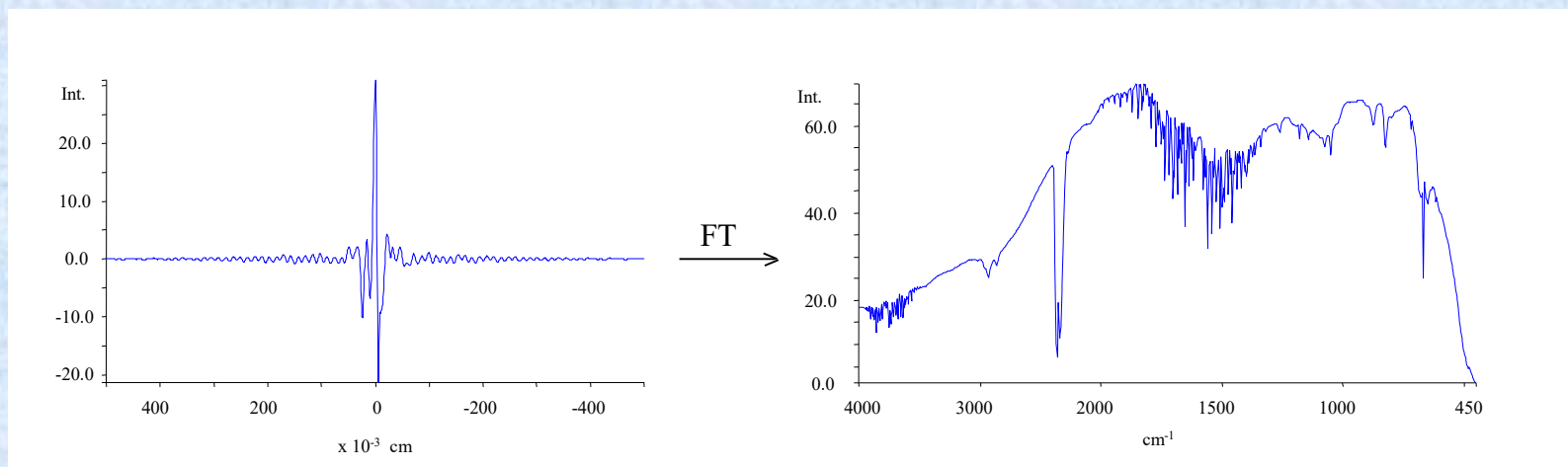
## Működése:

- A fényforrásból 45°-os beesési szöggel a fényosztóra jut az IR sugár.
- Ez a féligáteresztő tükör ideális esetben a ráeső sugárzás 50 %-át átereszti a mozgó tükör felé, 50 %-át pedig visszaveri az álló tükörrre.
- A két sugár a 100%-ban visszaverő mozgó és álló tükörről visszaverődve a fényosztón találkozik újra és interferál a két fényút útkülönbségének megfelelően (azonos fázis esetén erősítés, ellenkező fázis esetén kioltás).
- Bonyolult interferenciakép (=interferogram) keletkezik, mert 1) a különböző hullámhosszú komponenseknek más útkülönbségeknél van az erősítés illetve kioltás; 2) a mozgó tükör miatt az útkülönbség a mérés ideje alatt változik.
- Az interferogram (=optikai jel) megy tovább a mintán keresztül a detektorba, majd a számítógépbe. A minta az interferogramból a rá jellemző hullámkomponenseket elnyeli.



# Fourier transzformáció

Interferogramból egy un. egysugaras IR spektrumot csinál.



Interferogram: összetett hullám =

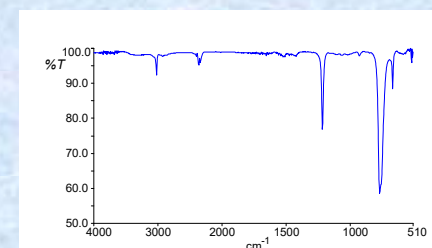
IR hullámok szuperpozíciója

A szuperponált eredő hullám amplitúdója a mozgó tükör egyszeri elmozdulásának (cm) függvényében.

Egysugaras spektrum:

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) hullámszám függvényében az IR intenzitás

Külön egysugaras spektrumot kell felvenni előbb a háttérről ( $I_0$ ), majd egy másik mérésben a mintáról ( $I$ ). A két spektrum intenzitás-pontjait elosztva kapjuk a transzmittancia spektrumot:  $T = I/I_0 \cdot 100$  (%), ami már csak a minta elnyeléseit tartalmazza:



# Fourier transzformáció

Egy függvény és Fourier transzformáltja közötti összefüggés:

$$F(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ixy} dx \xrightarrow{FT} F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{-ixy} dy$$

(ZH-n ezt az egyenletet nem kérdezzük)

A FT visszabontja az interferogramot a hullám komponensekre, amikből az interferencia során szuperpozícióval keletkezett. Az interferogramban minden hullámszámú IR hullám benne van, csak más-más számban, attól függően hogy mennyi jött az IR forrásból és a minta mennyit nyelt el. Ez a matematikai művelet (számítógépes algoritmus) meghatározza a különböző hullámszámú hullámok darabszámát. Ezáltal megkapjuk az egysugaras IR spektrumot, ahol az

- Abszcissza = IR hullámok hullámszáma (1/hullámhossz, cm<sup>-1</sup>-ben)
- Ordináta = intenzitás, megfelel az adott hullámszámú IR hullám darabszámának

Egysugaras spektrum üres mintatartóval: a darabszám megfelel az IR forrásból jövő hullámok számának csökkentve a levegő, stb elnyeléseivel

Egysugaras spektrum mintából: a fenti hullámokból az áthaladás során a minta is nyel el, az egyes hullámszámú hullámokból más-más mennyiséget

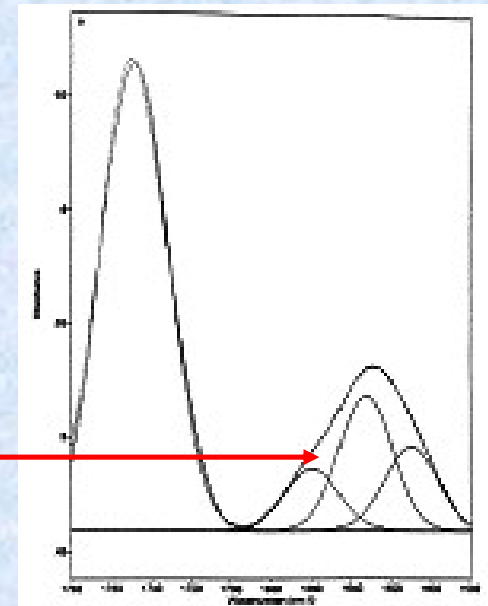
A spektrumban ott van kis intenzitás, amely hullámokból nagy volt az elnyelődés



# FT technika előnyei

- Számítógéppel vezérelt mérés, szoftver ellenőrzi a készülék állapotát
- Gyorsaság: egy spektrum kész kb. 1 s alatt
- Érzékenység: spektrumakkumuláció ( $\sqrt{N}$ -szeres jel/zaj viszony javulás)
- Felbontás:  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ -ig (speciális kutató spektrométerekben)
- Számítógépes spektrumértékelés:
  - spektrum nagyítása részletek felismeréséhez
  - alapvonal korrekció
  - spektrumkivonás (keverék esetén)
  - spektrumkönyvtár (azonosításhoz)
  - sávterület meghatározás (integrálás)
  - átlapoló sávok felbontása
    - pl. görbeillesztéssel a sávot leíró matematikai (Lorentz ill. Gauss) függvény alkalmazásával:

3 sáv összege

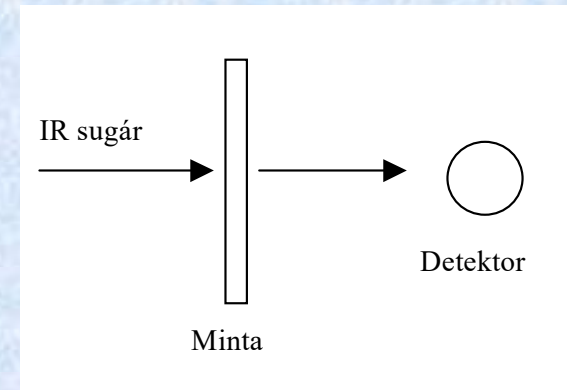


# Méréstechnikák I.

- **Szilárd fázis:**

- Mintaelőkészítéssel: transzmissziós üzemmód

- A minta áttereszti az IR sugárzást, de közben a rá jellemző IR fotonokat elnyeli. A leggyakoribb mintaelőkészítési technikák:



- Pasztilla (analitikai IR-ben KBr, NaCl, CsI, a távoli IR-ben polietilén hordozóban)  
A normál pasztilla 13 mm átmérőjű, kb. 1 mm vastag, néhány mg mintát kell elkeverni a hordozóval. KBr erősen higroszkópos, OH, NH vizsgálatára nem optimális.
      - Nujolos szuszpenzió: kb. 20 mg mintát kell elkeverni a paraffinolajban, majd felkenni egy IR átteresztő (KBr, NaCl, CsI) kristályra. A Nujol elnyelése miatt CH<sub>x</sub> csoportok vizsgálatára nem alkalmas.
      - Film: alacsony olvadáspontú (pl. műanyag) minták esetében hordozó elhagyásával, olvasztással vékony filmet lehet preparálni. Vastagság fontos: túl vastag filmnél (nincs a fenti hordozók által biztosított hígítás) a sávok helyén teljes elnyelődés lehet, ilyenkor nem lehet a sávok helyét és intenzitását meghatározni.

# Méréstechnikák II.

- **Szilárd fázis:**

Mintaelőkészítés nélkül: 1. Mikroszkóp



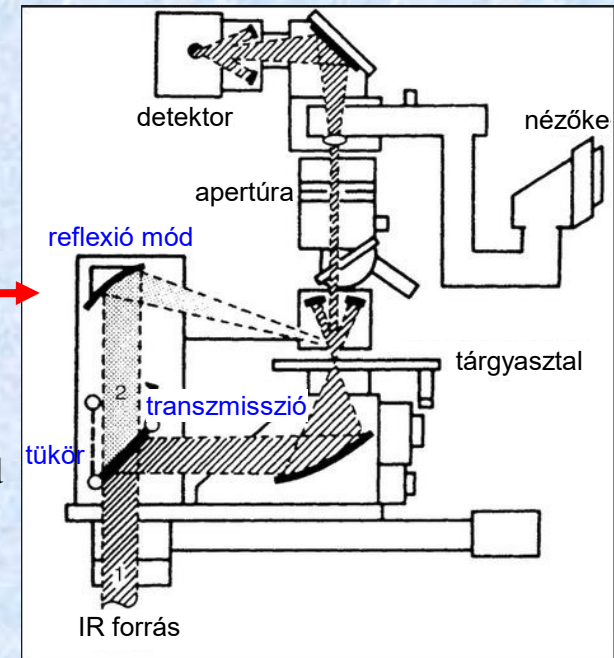
Az első: Perkin Elmer (1953)



egy mai mikroszkóp

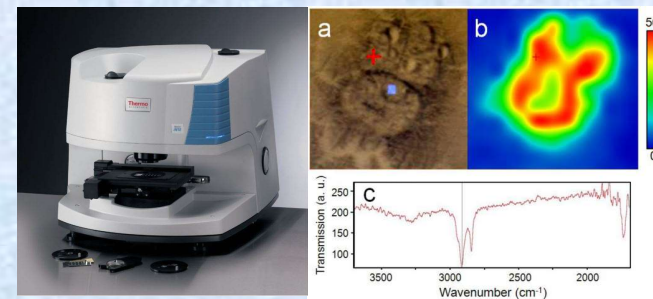
A bal lenti tükörrel lehet váltani a két mód között, s ezáltal áteresztő vagy nem áteresztő mintákat vizsgálni. Látható tartományban működő nézőke: a minta adott pontjának beállításához.

főbb részei:



Mikroszkópos képalkotás (imaging):

A készülék szkenneli a minta egy kis felületét egy kiválasztott (a keresett komponens által elnyelő) IR hullámszámon, s egy 2D térképet csinál, ahol a szín jelzi a különböző elnyelési intenzitásokat: a komponens elhelyezkedését illetve mennyiségét. Szükség esetén egy adott pontról teljes spektrumot is lehet készíteni.



Optics Express 19 (2011) 1378-1384

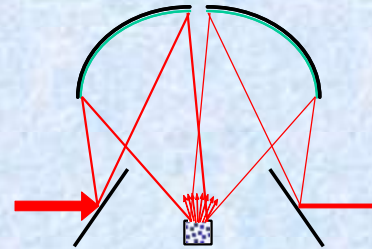
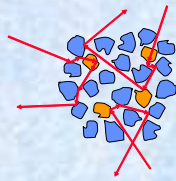
# Méréstechnikák III.

- **Szilárd fázis:**

Mintaelőkészítés nélkül: 2. Reflexiós technikák

- Diffúz reflexió:

Az egyenetlen mintáról minden irányban szóródik az IR sugar.

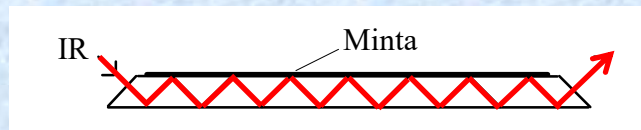


Homorú tükör: mintáról minden irányban szóródó IR sugarak összegyűjtése, s a detektorhoz már egy jól definiált IR nyaláb megy.

- Belső reflexió: ATR (Attenuated Total Reflexion)

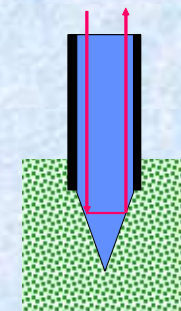
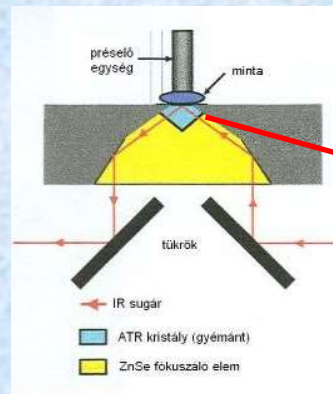
(gyengített teljes reflexió: ZnS, Si, Ge, gyémánt kristályban)

Klasszikus verzió:  
többszöri reflexióval



A visszaverődésnél az IR hullám kilép a kristályból, 1-2  $\mu\text{m}$ -re belép a szorosan rajta levő mintába, ahonnan visszatér a kristályba, s közben elnyeli a rá jellemző IR fotonokat.

Modern verziók: egyszeres reflexió



száloptikás,  
pormintákra

# Méréstechnikák IV.

- **Folyadékfázis**

- Folyadékcella oldatok mérésére

0.02-1.0 mm folyadékréteg vastagság, ekkora légrés van a fém vagy műanyag házba erősített két IR ablak (KBr, CsI, polietilén, stb. korong) között.



**Oldószert gondosan kell kiválasztani, hogy ne nyeljen el a számunkra érdekes IR tartományban!**

- Folyadékfilm két egymáshoz szorított ablak között tiszta folyadékok mérésére

Nagyon kis (0.005-0.01 mm) folyadékréteg vastagság, hogy a nagy koncentráció miatt ne legyen teljes IR elnyelés a sávoknál a spektrumban.

- ATR (belső reflexió) módszer: vizes oldatok, tiszta folyadékok mérésére

A kis optikai úthossz (visszaverődésenként 1-2  $\mu\text{m}$ ) miatt nincs teljes elnyelés, az oldószersávok sem zavarják. **Kisebb az érzékenység mint a fenti módszereknél.**

A mintatartó lehet egy ATR kristály felül peremmel (mint egy kád) illetve átfolyó küvetta (ábra):



# Méréstechnikák V.

- **Gázfázis:**

A kis koncentráció miatt nagy optikai úthosszra van szükség!

- klasszikus gázcella 10 cm optikai úthosszal



- tükörrel növelt optikai úthosszú (1-2 m) cella  
Leghosszabb ismert cella: 300 m

