

# INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

## 1. TRANSMISNÍ TECHNIKY

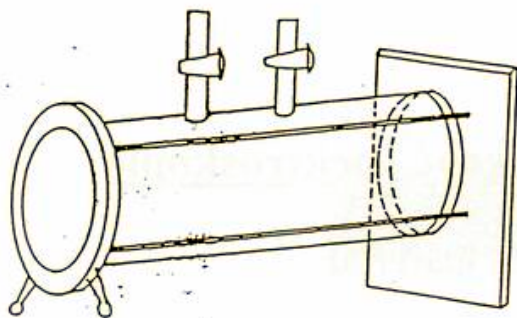
Infračervená spektra látek měříme ve stavu plynném, kapalném (resp. v roztocích) nebo v pevném. K měření používáme většinou kyvet, zhotovených z vhodného optického materiálu, který je propustný pro infračervené záření. Nejčastěji to bývají NaCl nebo KBr, které jsou propustné v poměrně široké oblasti infračerveného spektra. Nevýhodou je však jejich rozpustnost ve vodě, v alkoholech, kyselinách a dalších polárních látkách. Proto byly pro takové případy vyvinuty jiné materiály. Je to např. ZnSe nebo KRS-5 (směsný krystal jodidu a bromidu thallného), které jsou vůči těmto prostředím odolné. Nevýhodou KRS-5 je však toxicita a poměrně vysoký index lomu. Pro kyselé a vodné roztoky je výhodné použití chloridu stříbrného. Při práci s tímto materiálem musíme být opatrní vzhledem k jeho citlivosti vůči světlu.

Pro měření v dlouhovlnné oblasti se používají nejčastěji bromid nebo jodid cesný. K měření infračervených spekter lze použít ještě některé materiály, které však už propouštějí záření v poměrně úzké oblasti spektra. Mezi ně patří např. polyethylen, infrasil (křemenné sklo), CaF<sub>2</sub> aj.

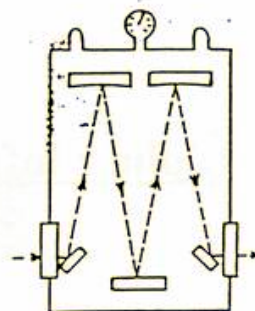
### Plynné vzorky

Vzhledem k malé hustotě molekul měříme plyny v poměrně velkých vrstvách. Nejčastěji k tomu používáme kyvet o tloušťce 10 cm. Kyvetu tvoří skleněný váleček, na jehož obou koncích jsou upevněna okénka z materiálu propouštějícího záření. Váleček je opatřen plnicími otvory s kohouty, přizpůsobenými tak, aby se kyveta mohla dobře evakuovat a plyn nasávat pod tlakem (viz obr. 1).

Pro měření stopových koncentrací plynných složek jsou používány kyvety s mnohonásobným průchodem paprsku, kde jeho dráha dosahuje pomocí soustavy zrcadel délky až desítek metrů (obr. 2).



**Obr. 1** Plynová kyveta (10 cm)

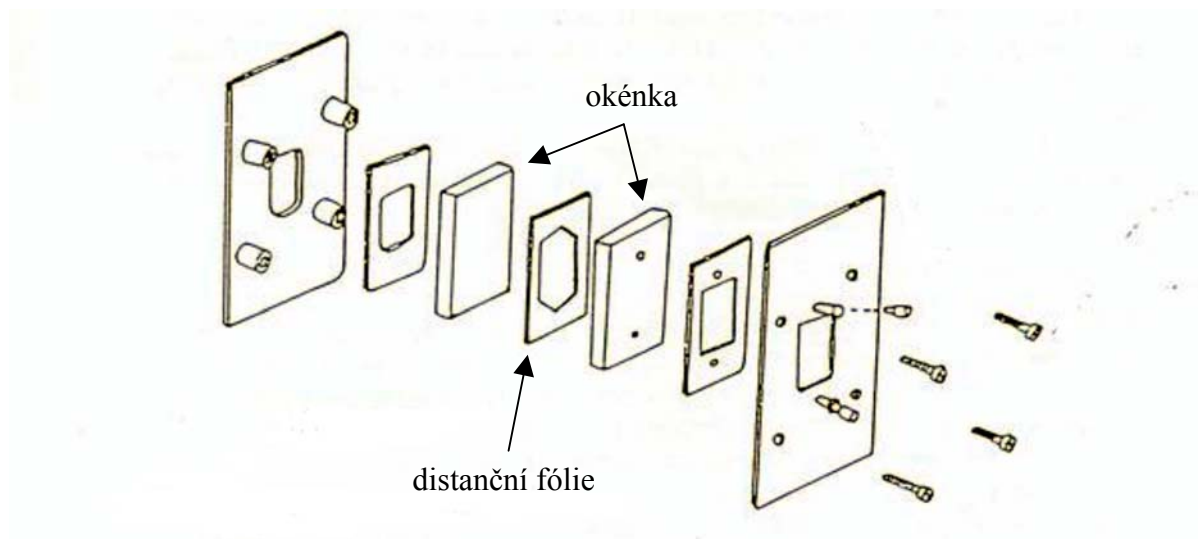


**Obr. 2** Dlouhocestná plynová kyveta

## Kapalné vzorky

Velmi často měříme infračervená spektra látek v roztocích nebo v kapalném stavu. Látku rozpustíme ve vhodném rozpouštědle a nalijeme do měrné kyvety. Základ kyvety tvoří dvě okénka z propustného materiálu. Jedno okénko je provrtáno dvěma otvory, které slouží k plnění. Okénka jsou zasazena pevně do kovového držáku, opatřeného rovněž plnicími otvory. Tloušťku kyvety určuje distanční fólie, která bývá z olova, hliníku, teflonu apod.

U roztoků používáme obvykle kyvety tloušťky asi 0,1-1mm, u kapalin v mezích asi 0,02 - 0,04 mm. Kyvety se plní pomocí injekční stříkačky tak, že jedním otvorem se nalévá roztok a druhým současně vytěsňuje vzduch při plnění nebo vystříknutí roztoku z kyvety. Složení takovéto kyvety je patrné z obr. 3.



**Obr. 3** Rozebíratelná kapalinová kyveta

Kromě těchto běžných kyvet se ještě používají některé speciální kyvety. Jsou např. kyvety o tloušťce několika mm až 1 cm, vhodné k měření velmi zředěných roztoků. Při kvalitativních měřeních viskózních a málo těkavých kapalin lze aplikovat i tzv. **techniku kapilární vrstvy**, při které je kapka studované kapaliny stlačena mezi dvě okénka bez distanční fólie.

V případě měření infračervených spekter roztoků nesmíme zapomínat na volbu vhodného rozpouštědla. Každé rozpouštědlo má totiž v určitých oblastech své vlastní absorpční pásy. Pokud není jeho absorpce příliš intenzivní, lze ji u dvoupaprskových spektrometrů vykompenzovat tím, že do srovnávacího paprsku vložíme kyvetu s čistým rozpouštědlem. U jednopaprskových přístrojů lze odečíst od získaného záznamu spektrum čistého rozpouštědla. Při vyšší absorpci záření

rozpouštědlem dopadá na detektor tak málo energie, že přístroj již nezaznamenává správné spektrum. Při výběru rozpouštědla musíme brát v úvahu tři základní požadavky:

- propustnost v co nejširší oblasti infračerveného spektra
- inertnost vůči optickému materiálu okének
- rozpouštědlo nesmí reagovat s rozpouštěnou látkou.

Těmto požadavkům nejvíce vyhovují nepolární rozpouštědla, látky s malou změnou dipólového momentu molekuly. Nejčastěji se používá tetrachlormethan, sirouhlík, z polárnějších rozpouštědel pak chloroform. Z ostatních rozpouštědel lze ještě použít např. dichlorethylen, cyklohexan a aceton. Všechna tato rozpouštědla mají však omezené použití vzhledem k četným absorpčním pásům.

## **Pevné vzorky**

### **Přímé transmisní techniky**

Přímé měření spekter na průchod je nejideálnější metodou získání kvalitních absorpčních spekter samotných materiálů s minimálním vlivem přípravy vzorků na kvalitu spektra. Tento způsob lze však prakticky aplikovat jen na samonosné filmy polymerů.

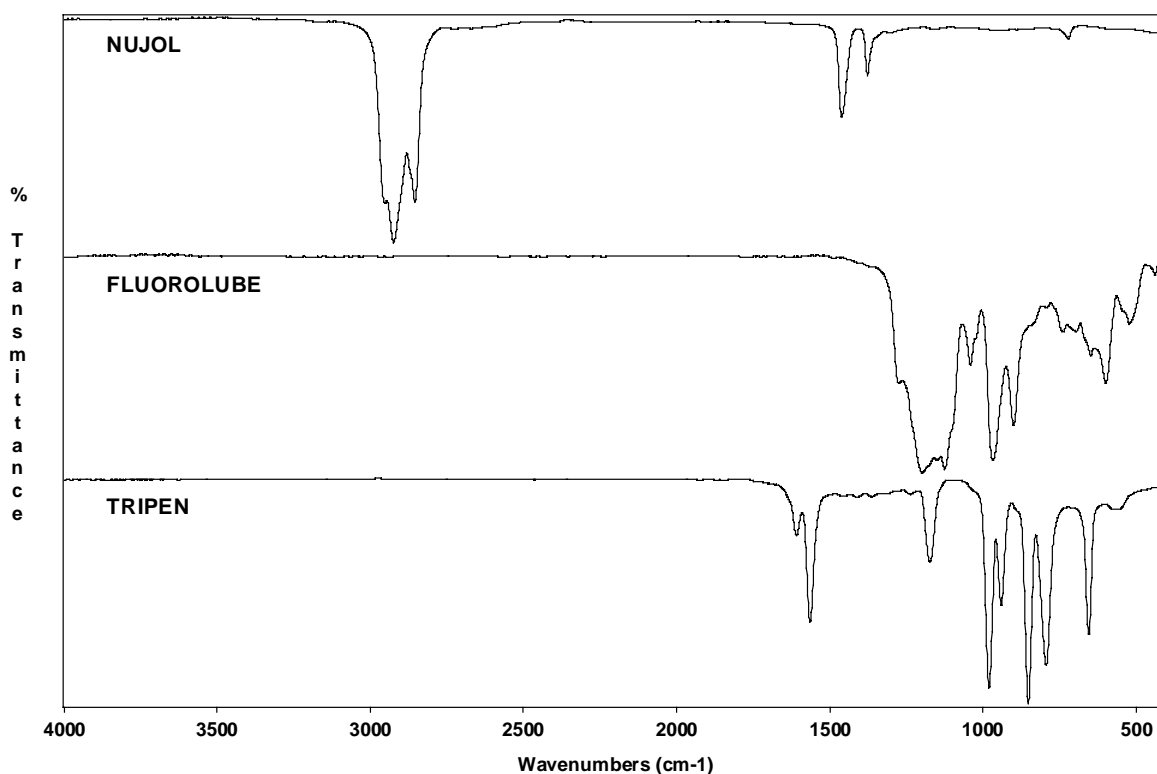
### **Technika lisování tablet**

Pro přípravu vzorku se asi 0,5 hmotnostních procent vzorku (podle velikosti jeho absorpance) homogenně promísí s vhodným optickým materiálem (nejčastěji KBr) ve vibračním mlýnku či achátové misce. Ve speciální formě se potom v lisu (za současné evakuace formy - kvůli odstranění atmosférické vody) lisuje vysokým tlakem (asi 2 GPa) samonosná tableta. Kvalitu tablety ovlivňuje řada faktorů spojených s její přípravou a v neposlední řadě nelze zanedbat nebezpečí chemické interakce vzorku s optickým materiálem.

### **Technika suspenzí**

Měřená pevná látka se suspenduje v silně viskózní suspendující látce a měří se IČ spektrum kapilární vrstvy získané suspenze mezi okénky z vhodného optického materiálu. Jako suspendující látky se používá běžně parafinového oleje, tzv. NUJOLU, který však sám absorbuje v oblasti pásů vibrací C-H (valenční vibrace kolem  $2900\text{ cm}^{-1}$ , deformační vibrace kolem  $1400\text{ cm}^{-1}$  a rocking vibrace skupin  $\text{CH}_2$  kolem  $723\text{ cm}^{-1}$ ). Pro získání úplného IČ spektra je třeba kombinovat záznam v nujolové suspenzi s měřením v halogenovaných suspenzích (např. FLUOROLUBE – perfluoro-

vaný parafinový olej, TRIPEN - hexachlorobutadien), které neobsahují pásy C-H vibrací (viz obr. 4).



**Obr. 4** Spektra některých suspenzních kapalin

## **2. ODRAZNÉ (REFLEXNÍ) TECHNIKY**

Odrazných technik je v IČ spektroskopii celá řada. Jejich výběr se řídí tím, o jaký vzorek jde. Může jít o pevný (tvrdý nebo pružný), kapalný nebo silně viskózní vzorek. U pevných vzorků nás může zajímat reflexe na jednoduchém povrchu nebo absorpce tenké vrstvy na zrcadlově odrážejícím povrchu.

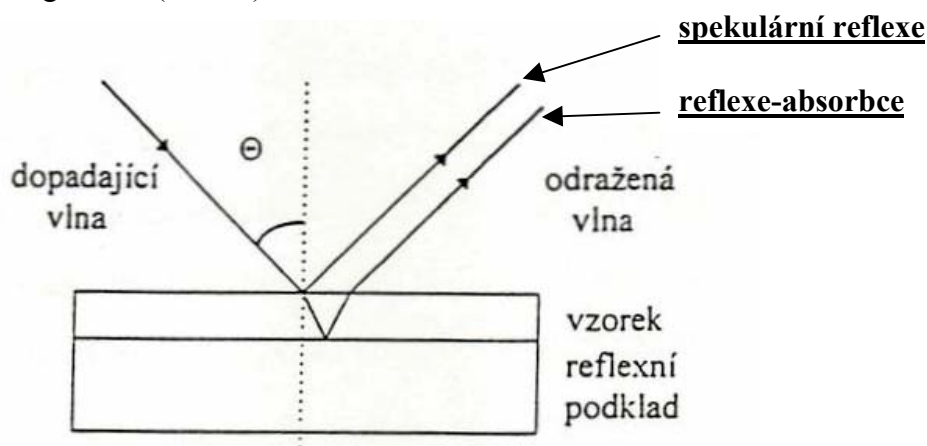
### **Metoda zrcadlového odrazu (Specular Reflection)**

Jde o moderní nedestruktivní reflexní metodu, jejíž podstatou je zrcadlový odraz na povrchu vzorku (úhel dopadu je roven úhlu odrazu). Množství odraženého světla závisí na úhlu dopadu, indexu lomu vzorku, kvalitě povrchu a absorpčních vlastnostech vzorku. Z hlediska způsobu interakce záření s povrchem vzorku můžeme rozlišit dvě základní techniky měření.

První technika je spojena se studováním reflexe na velkých površích, jako jsou guma,

polymerní vrstvy, vyleštěná keramika a polovodiče. Takto získané záznamy se mohou značně lišit od transmisních spekter vlivem derivačních pásů, které vznikají superpozicí normálního extinkčního koeficientu a disperze indexu lomu. Pro získání spektra podobného transmisnímu je nutné na získaný **spekulárně-reflexní** záznam aplikovat Kramersovu-Kronigovu transformaci (kterou zajišťuje příslušný spektroskopický software).

Druhá technika měření je spojena se studiem tenkých filmů na zrcadlicích plochách (viz obr. 5), jako jsou vrstvy a nátěry na kovových podložkách. Záření v tomto případě majoritně prochází povrchovým filmem, odráží se od zrcadlicí podložky, znovu prochází filmem a je detekováno. Získané **reflexně-absorpční** spektrum je identické s transmisním spektrem. Obvykle dopadá IČ paprsek na vzorek pod úhlem  $30^\circ$ , avšak je dostupné i příslušenství, které umožňuje nastavit variabilní úhel dopadu, a tak ovlivnit citlivost (čím větší je úhel dopadu, tím větší částí vzorku musí infračervený paprsek projít). Měření reflexně-absorpčních spekter monomolekulárních filmů se provádí obvykle tzv. grazing úhlem ( $70\text{--}85^\circ$ ).



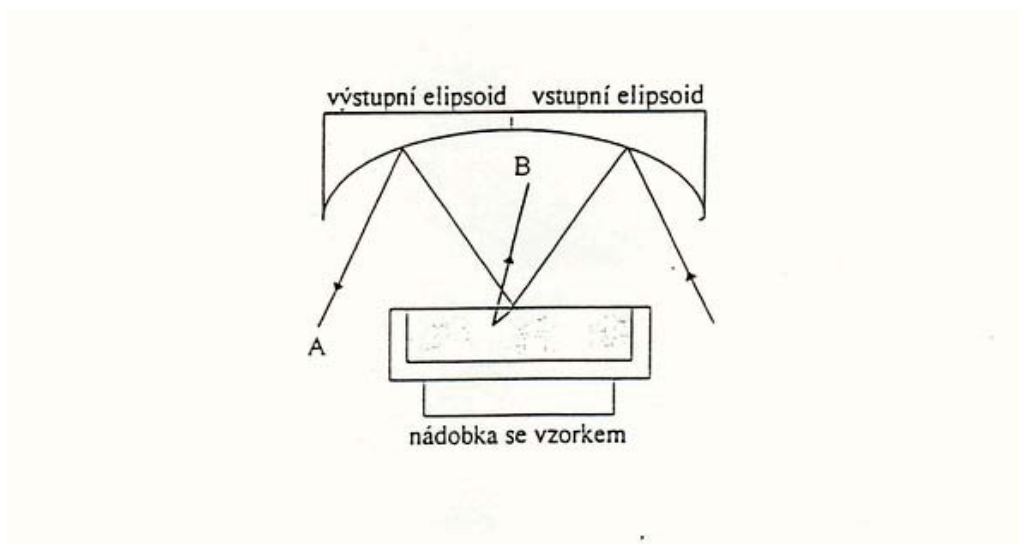
**Obr. 5** Schéma zrcadlového odrazu u vzorku na reflexním podkladu

### **Metoda difúzní reflexe - DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)**

Jde o moderní metodu, vhodnou pro pevné, především práškové vzorky. Umožňuje měřit spektrum vzorků bez destruktivních vlivů jejich přípravy jako je mletí a lisování tablet, přičemž stačí i velmi malá množství těžko zpracovatelných vzorků (např. kousky laků nebo zesíťovaných nerozpustných polymerů) v mikronádobce nebo získaných setřením pomocí brusného papíru z povrchu.

Vzorky je možné analyzovat buď přímo, nebo v matrici z neabsorbujícího materiálu (většinou KBr). Při odrazu záření na povrchu pevné látky (viz obr. 6) je část záření odražena zrcadlově aniž by došlo k absorpci (spekulární reflexe) a část záření vniká do vzorku a poté z něj opět vystupuje

(**difúzní reflexe**). Nástavce pro difúzní reflexi jsou uzpůsobeny tak, že difúzní složku záření optimalizují a reflexní naopak potlačují. Příslušná optika sbírá difúzní záření a soustřeďuje je na IČ detektor. Toto záření v sobě nese informaci o absorpci ve vzorku. Rozmělnění vzorku v neabsorbujícím prostředí zvyšuje podíl difúzní složky odraženého záření, neboť prodlužuje dráhu paprsku uvnitř vzorku.



**Obr. 6** Zrcadlová (paprsek **A**) a difúzní (paprsek **B**) složka odraženého záření

Hlavní výhody metody DRIFTS jsou:

- minimální příprava vzorku
- vysoká citlivost
- schopnost analyzovat téměř neodrazivé materiály, neprůhledné a slabě absorbující
- schopnost analyzovat nepravidelné povrchy či povlaky - např. polymerní povlaky.

Při porovnání spekter transmisních a získaných metodou DRIFTS je patrný určitý rozdíl v intenzitách, zvláště u méně intenzivních pásů. Tento jev odstraňuje použití **Kubelkových-Munkových jednotek** pro intenzity pásů v DRIFTS spektrech. Kubelkův-Munkův model vyjadřuje vztah mezi koncentrací vzorku a intenzitou měřeného IČ spektra. Podle této teorie platí pro tenkou vrstvu silně zředěného vzorku v neabsorbující matrici vztah

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

kde  $R$  je absolutní reflektance vrstvy v nekonečné hloubce (až 3 mm),

$k$  je molární absorpční koeficient,

$s$  je rozptylový koeficient, který závisí na velikosti částic a na naplnění vzorkovacího kelímku.

Pro konstantní rozptylový koeficient a nekonečně zředěný vzorek v neabsorbující matrici předpovídá teorie lineární závislost mezi intenzitou spektra a koncentrací vzorku.

Mezi základní faktory ovlivňující měření technikou DRIFTS jsou:

- **index lomu vzorku a matrice** - má vliv především na příspěvek zrcadlové reflexe. U organických látek jsou pozorovány změny tvaru pásů a relativní intenzity v důsledku nelinearity mezi intenzitou a koncentrací. U anorganických látek často silná zrcadlová reflexe vede k inverzi pásů (zbytkové pásy), kterou lze potlačit silným zředěním vzorků v neabsorbující matrici a použitím oddělovače (blockeru)
- **velikost částic** - má vliv na šířku a relativní intenzity pásů ve spektru. Pro získání kvalitního spektra je třeba dosáhnout uniformního rozložení velikosti částic (nejlépe rozměrů 10 - 20  $\mu\text{m}$ ) rozředěných v neabsorbujícím prostředí
- **homogenita vzorku** - je základním předpokladem Kubelkovy-Munkovy teorie
- **koncentrace vzorku** - může být v širokém rozmezí. Pro silně koncentrované vzorky o velkém indexu lomu však nastává silný nárůst spekulární složky reflexe.

### Metoda zeslabené totální reflexe – ATR (Attenuated Total Reflectance)

Jde o moderní techniku, vhodnou pro silně absorbující kapalné a viskózní vzorky, pasty, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. Především se metoda ATR volí tehdy, kdy se zajímáme o povrch studovaného materiálu. Její podstatou je totální vnitřní reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu (viz obr. 7). Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s měřicím ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) s prostředím opticky řidším (vzorek) zeslabující se (evanescentní) absorpční vlna, která klesá exponenciálně se vzdáleností od rozhraní (řádově  $\mu\text{m}$ ).

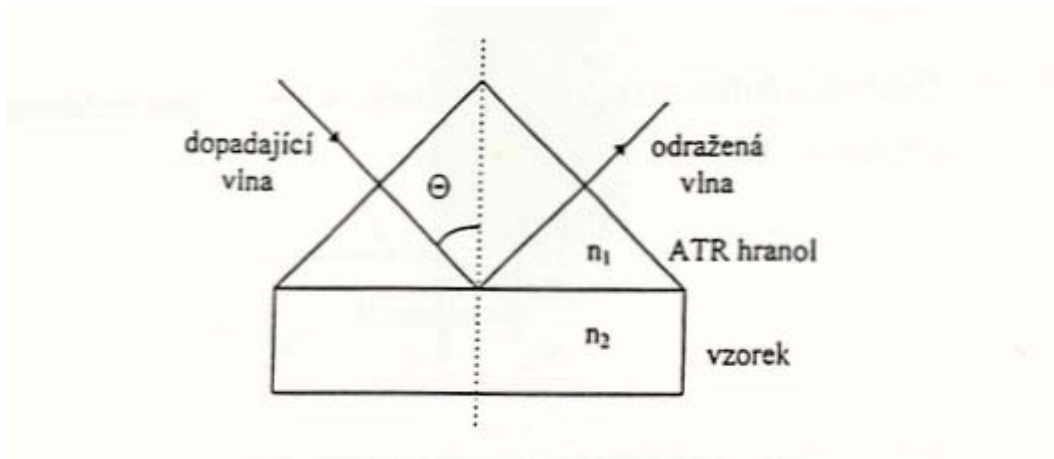
ATR měření jsou ovlivňována řadou faktorů, jakými jsou např.:

- a) **vlnová délka IČ záření** - ze závislosti hloubky průniku na vlnové délce plyne, že relativní intenzity pásů v ATR spektru klesají s rostoucím vlnočtem ve srovnání s transmisním spektrem téhož vzorku - proto je nutné provést tzv. **ATR korekci**;
- b) **index lomu** - k totálnímu odrazu dojde v případě, že úhel dopadu záření  $\Theta$  splňuje podmínku

$$\sin \Theta_m = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{pro } \Theta \leq \Theta_m$$

kde  $\Theta_m$  je tzv. mezní úhel. Se vzrůstem indexu lomu krystalu klesá kritický úhel a klesá hloubka

průniku;



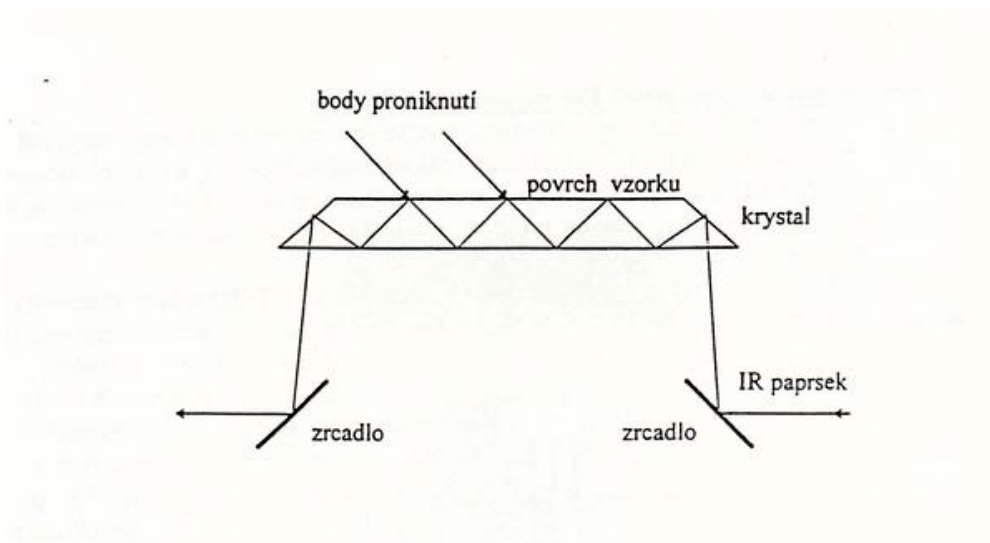
**Obr. 7** Totální odraz na rozhraní ATR hranol - vzorek

c) **hloubka průniku** - je definována vztahem

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření,  $\Theta$  je úhel dopadu a  $n_1$  respektive  $n_2$  jsou indexy lomu ATR hranolu a vzorku;

d) **tvár ATR krystalu** – podle tvaru krystalu a geometrie paprsku jím procházejícího jsou rozlišovány jednodrazové (obr. 7) a víceodrazové (obr. 8) ATR krystaly.



**Obr. 8** Víceodrazový ATR krystal



U víceodrazových ATR krystalů je třeba uvažovat **efektivní hloubku průniku (EPL)** – která je definována vztahem

$$EPL = d_p N \quad N = \frac{1}{t} \cotg \Theta$$

kde  $N$  je počet odrazů,  $l$  je délka krystalu,  $t$  je tloušťka krystalu a  $\Theta$  je úhel dopadu;

e) **úhel dopadu** paprsku IČ záření má tři vlivy na ATR spektrum vzorku:

- musí být větší než je kritický úhel pro dosažení totální reflexe
- určuje počet odrazů v krystalu
- ovlivňuje hloubku průniku;

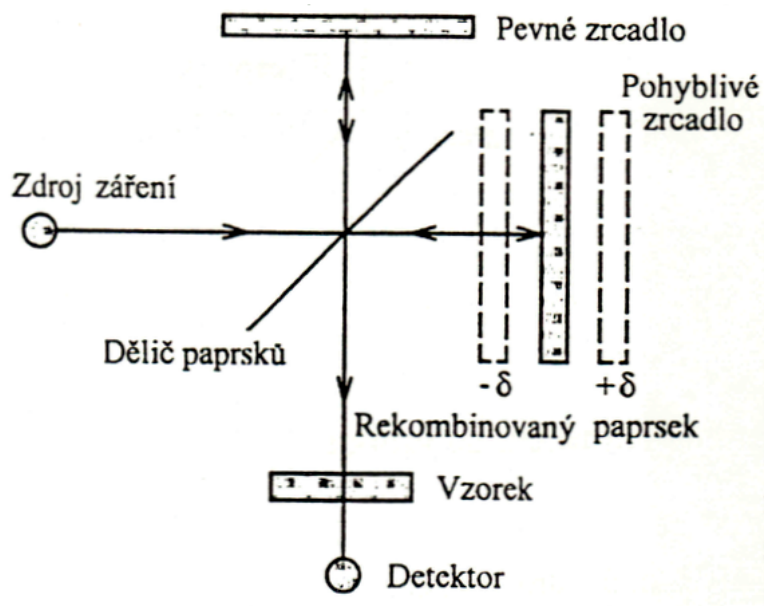
f) **kontakt vzorku s krystalem** - intenzita evanescentní vlny velmi rychle klesá, proto musí být kontakt těsný, což je dobře splněno pro kapalné a plastické vzorky;

g) **materiál ATR krystalu** - vliv hraje především index lomu, oblast propustnosti pro IČ záření a chemické vlastnosti krystalu (jeho odolnost proti agresivním látkám), nejčastěji užívané materiály pro ATR krystalu jsou KRS-5 ( $n \approx 2,4$ ), ZnSe ( $n \approx 2,4$ ), Si ( $n \approx 3,5$ ) a Ge ( $n \approx 4$ ).

## INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ

Disperzní infračervené spektrometry s mřížkovým monochromátorem mají svá omezení. Nedostatkem je především pomalost získávání spektra, malá citlivost, nízký poměr signálu k šumu, nemožnost získat dostatečně velké rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů a obtížnost měření silně absorbujících vzorků.

Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR) se interferometricky získaný signál převede matematickou operací - **Fourierovou transformací** - na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru je např. Michelsonův interferometr. Na obr. 9 je znázorněn princip tohoto interferometru. Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají nebo odčítají; dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl  $\delta$  obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje **interferogram**.



**Obr. 9** Michelsonův interferometr

Pro monochromatický zdroj záření je amplituda signálu na detektoru kosinovou funkcí polohy zrcadla (obr. 10a). Při konstantní rychlosti pohyblivého zrcadla  $u$  je frekvence  $f_v$  signálu na detektoru úměrná vlnočtu záření  $\tilde{\nu}$  :

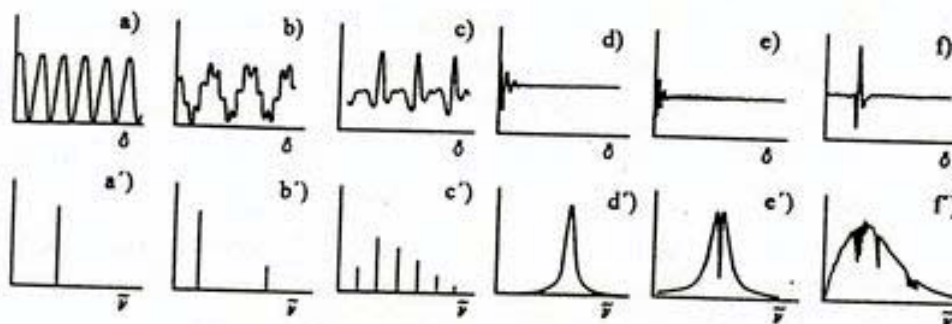
$$f_v = 2 \cdot u \tilde{\nu}$$

Pro polychromatický zdroj záření (čárový - obr. 10b, 10c) a kontinuální (obr. 10d, 10e, 10f) je signál detektoru součtem všech interferencí každé frekvence, jež se integruje se všemi ostatními frekvencemi. Výsledkem je tzv. multiplexní interferogram.

Rekombinovaný paprsek prochází vzorkem v kvetovém prostoru a ty frekvence, které nebyly absorbovány jsou přivedeny na detektor. Zpracování signálu, provedení transformace a řízení přístroje je prováděno počítačem.

Získaný interferogram obsahuje veškeré spektrální informace, které se z něho musí získat právě Fourierovou transformací. Mezi intenzitou na interferogramu jako funkcí optického dráhového rozdílu  $I(\delta)$  a intenzitou jako funkcí vlnočtu infračerveného záření  $I(\tilde{\nu})$  platí matematický vztah, vyjádřený kosinovou Fourierovou transformací:

$$I(\delta) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$



**Obr. 10** Příklady interferogramů (a - f) a jim odpovídajících spekter (a' - f') po Fourierově transformaci - **a)** monochromatické záření, **b)** a **c)** polychromatické čárové záření, **d)** kontinuální polychromatické záření - spektrální pás, **e)** dublet, **f)** multiplexní záznam.

Inverzní transformace, provedená počítačem

$$I(\tilde{\nu}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\delta$$

poskytuje ze získaného interferogramu infračervené spektrum.

V praxi se spektrální data registrují v konečných malých vzorkovacích intervalech. To lze např. provést stupňovitým pohybem zrcadla v přesně stejných krocích (optický dráhový přírůstek  $\Delta\delta$ ):

$$I(\tilde{\nu}) \propto \Delta\delta \sum_{-n}^{+n} I(i\Delta\delta) \cos(2\pi i\Delta\delta\tilde{\nu})$$

Interferogram musí být pro součet vzorkován v dostatečně malých dráhových intervalech. Je-li spektrální rozsah 1 až  $\tilde{\nu}_{\max}$  musí být podle teorie informace  $\Delta\delta = (2\tilde{\nu}_{\max})^{-1}$ .

Ve FTIR spektrometrii lze také provést rychlý záznam s konstantní rychlostí  $u$  (optický dráhový rozdíl  $\delta = 2ut$ ; maximální optický dráhový rozdíl je  $D$ ) podle rovnice:

$$I(\tilde{\nu}) \propto \int_{-D/2u}^{D/2u} I(t) \cos(4\pi\tilde{\nu}ut) dt.$$

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod, jako je vysoká světelnost, velká rozlišovací schopnost, vlnočtová správnost získaného spektra, velká rychlost záznamu a možnost měřit v širokém vlnočtovém rozsahu. Pro zlepšení poměru signálu k šumu se ve FTIR spektrometrech spektra akumulují vícenásobným záznamem. Takto získané kvalitní záznamy (v digitální formě) lze dále zpracovávat, vyhodnocovat a interpretovat s použitím výpočetní techniky.

## **VLASTNÍ ÚLOHA Z FTIR SPEKTROSKOPIE**

### **ÚKOLY:**

#### **A) Změřte infračervená spektra:**

- 1) folie z neznámého polymeru – transmisní technika,
- 2) parafinového oleje - technika kapilárního filmu,
- 3) směsi izomerů xylenu – kapalinová kyveta,
- 4) neznámých krystalických vzorků – technika nujolové suspenze a DRIFTS.

#### **B) Vyhodnot'te vybrané spektrální záznamy:**

- 1) pomocí knihovny FTIR spekter určete:
  - a) typ neznámého polymeru,
  - b) složení krystalických vzorků,
  - c) všechny složky v předložených spektrech směsí kapalných látek.
- 2) určete kvalitativní zastoupení izomerů xylenu.