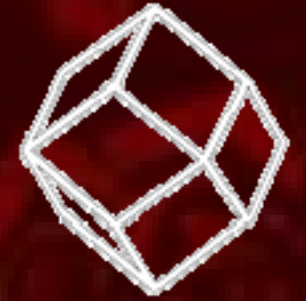


# Úvod do IR spektroskopie








Dominik Talla







# Obsah prezentace

---

## Část I

-  IR záření jakožto elektromagnetická vlna
-  Interakce IR záření s hmotou, vznik IR spektra
-  Princip spektrometru, IR spektrometr
-  Možnosti aplikace IR spektroskopie
-  Určení koncentrace absorbéru v izotropních látkách






## Část II

-  Polarizovaná vs. nepolarizovaná měření
-  Určení koncentrace absorbéru v anizotropních médiích
-  Princip určení strukturní orientace absorbéru pomocí IR spektroskopie
-  IR aktivita versus RAMAN aktivita



# Obsah cvičení

---

## Cvičení I

-  Úvod k práci s programem Peakfit v.4
-  Slasti, pasti a propasti fitování IR spekter - všeobecně
-  Slasti, pasti a propasti fitování IR spekter - Peakfit
-  Užití výstupních numerických dat pro stanovení orientace a koncentrace absorbéru (izotropní médium)
-  Užití měření za nízkých teplot pro lepší rozlišení jednotlivých peaků

## Cvičení II

-  Zhotovení pleochroického obrazce, stanovení koncentrace v anizotropním médiu
-  Pleochroismus spektrálních peaků a problém pozadí

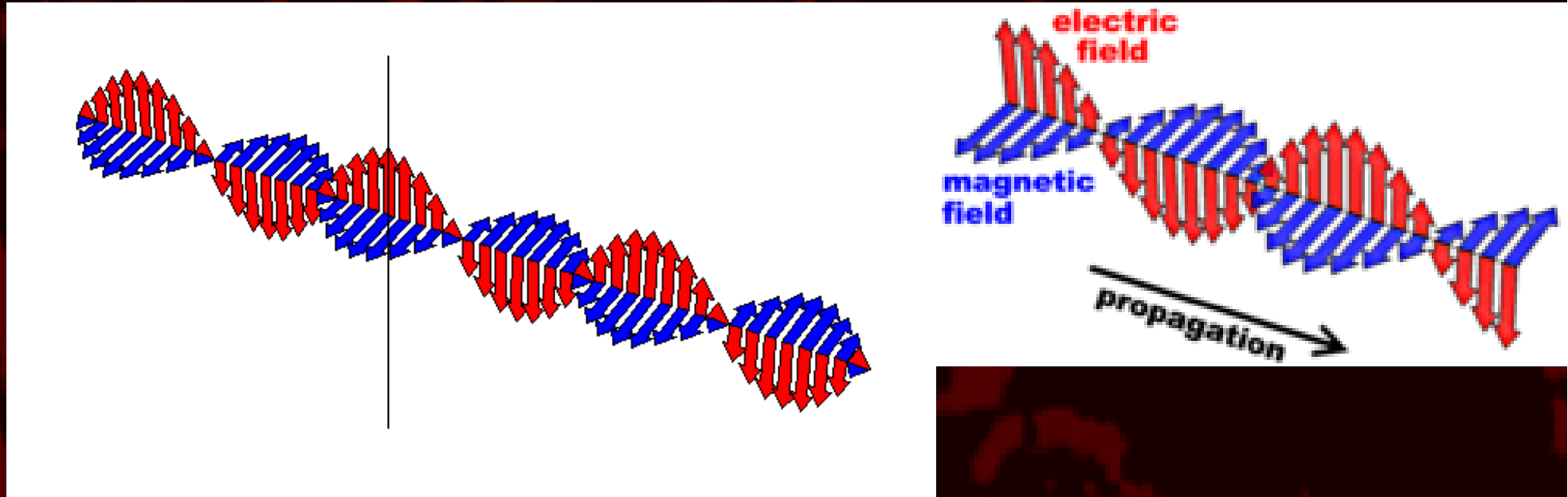
# Část I



# IR záření jakožto elektromagnetická vlna

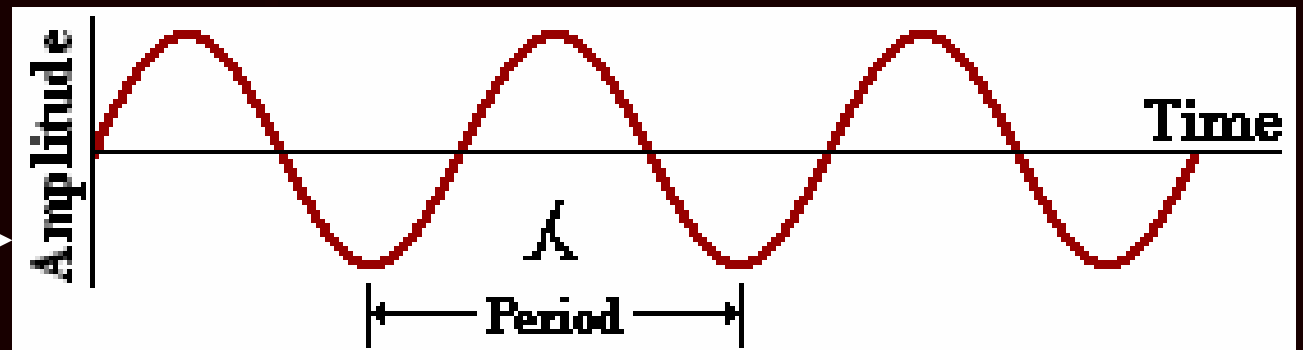


Sestává z elektrické a magnetické složky - kmitají v rovinách kolmých na sebe, směr kmitů kolmý na směr šíření vlny



Nás zajímá pouze složka elektrická

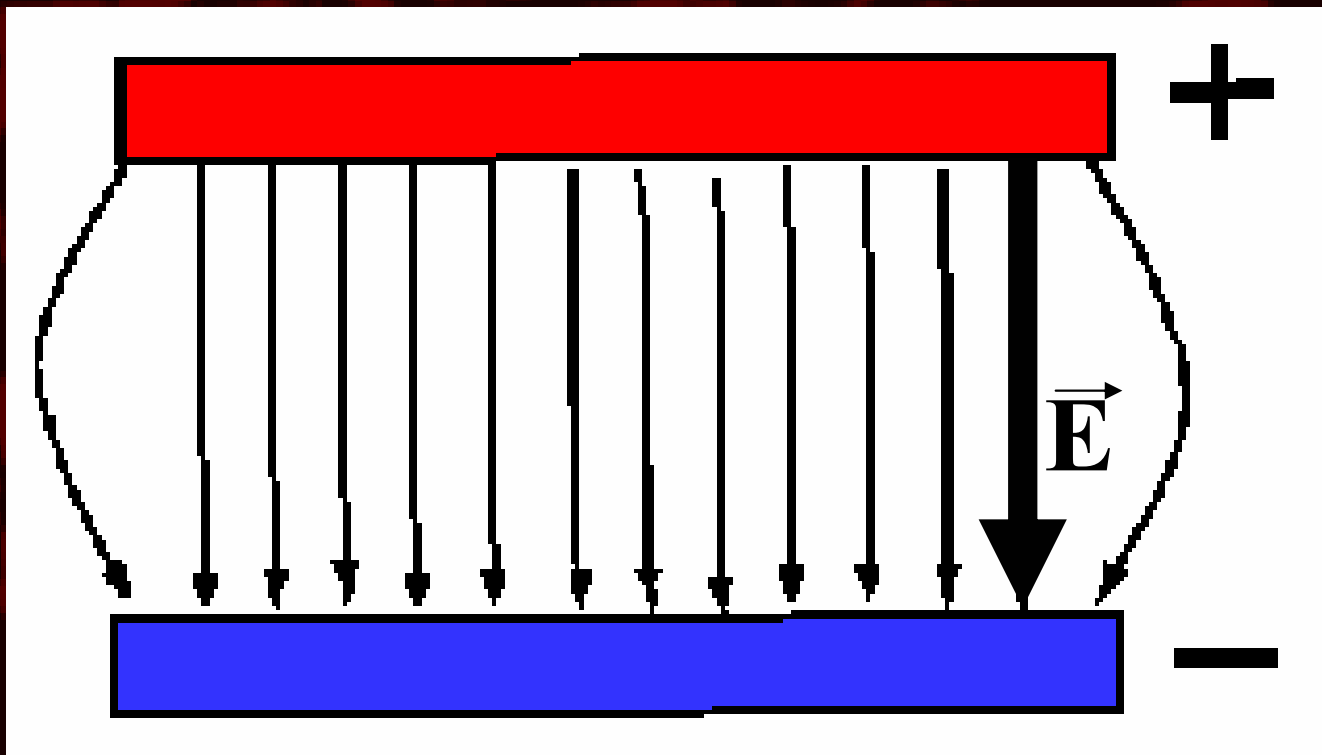
Závislost její amplitudy na čase - sinusoida



# Co znamená elektrický vektor ?



Vyjadřuje orientaci a intenzitu elektrického pole, např. mezi dvěma nabitými deskami

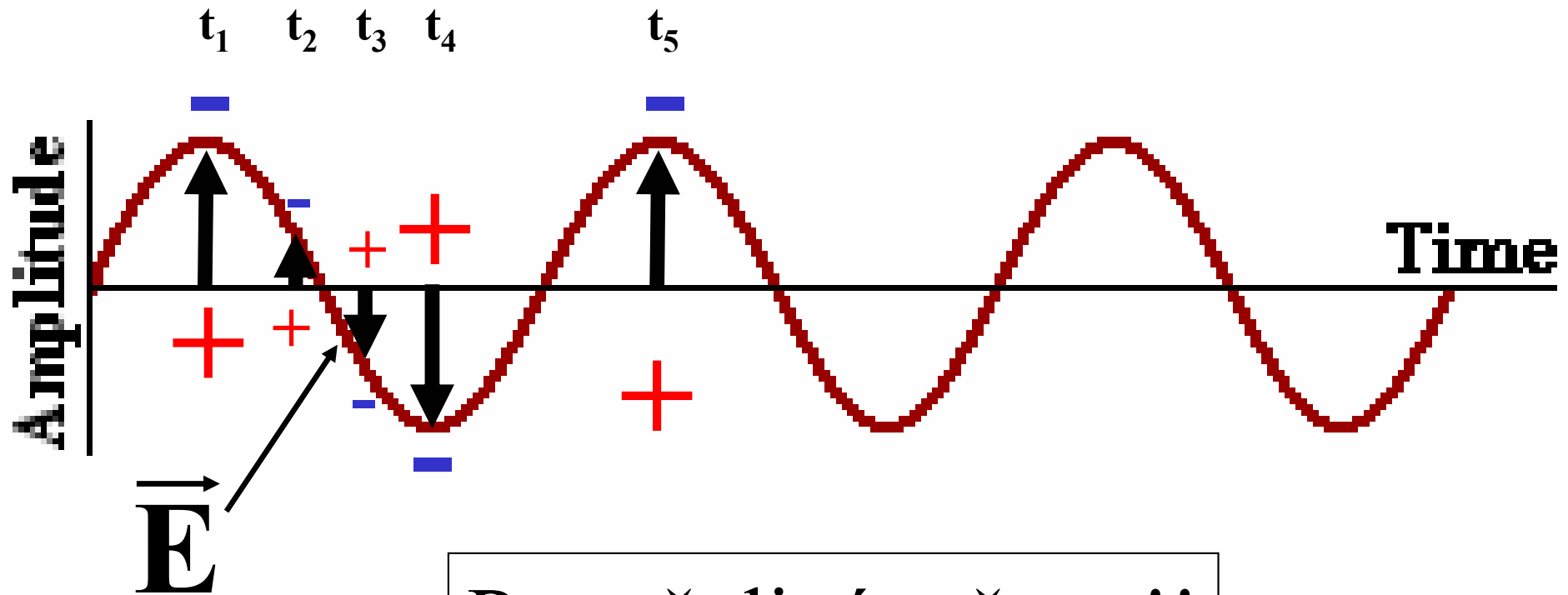


- míří od kladného k zápornému pólu (konvence) - směr
- délka vyjadřuje intenzitu (sílu) elektrického pole
- čím vyšší jsou kladný a záporný náboj, tím silnější je el. pole

# Co znamená elektrický vektor EM záření?



Vyjadřuje orientaci a intenzitu elektrického pole



Proměnlivý v čase !!

Periodická změna intenzity a orientace elektrického pole (přepólovávání)

# IR záření jakožto elektromagnetická vlna

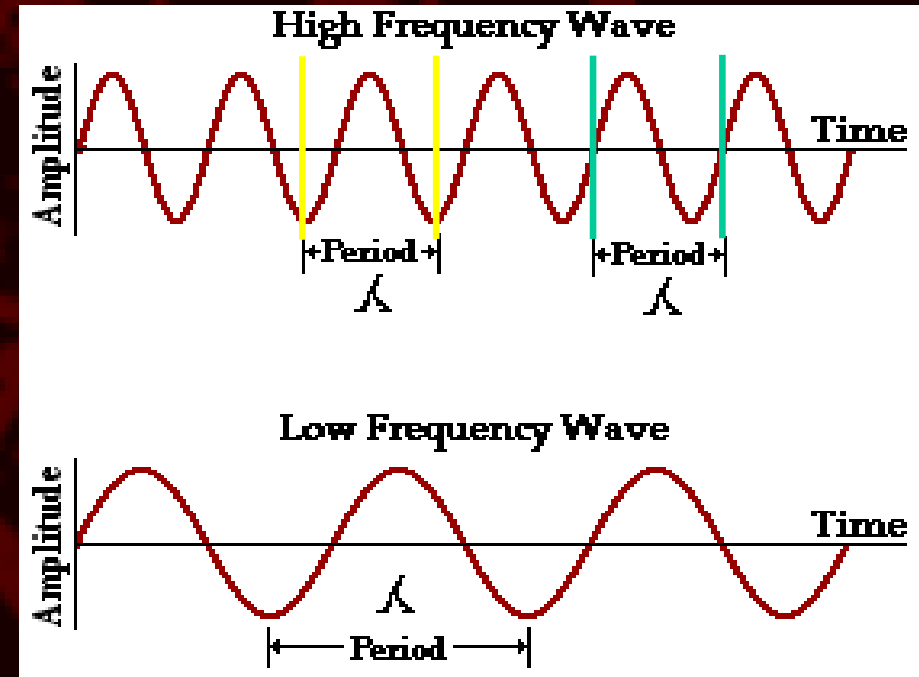


## Planckův zákon

$$E = h\nu$$

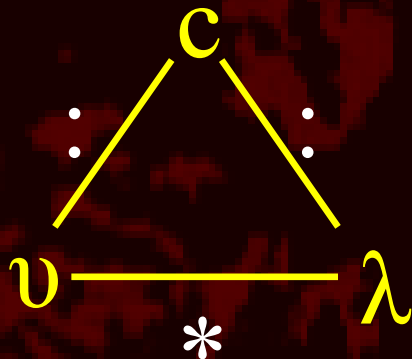
E-energie [eV], h-  
Planckova konstanta,  
 $\nu$ -frekvence  
elek.složky daného  
záření Hertz [Hz]

$$1 \text{ Hz} = 1/\text{sekunda} = \text{s}^{-1}$$



## Vztah rychlost šíření / frekvence / vlnová délka

$\nu$ -frekvence daného záření [Hz], c-rychlost světla [m/s],  $\lambda$ -  
vlnová délka záření [m]



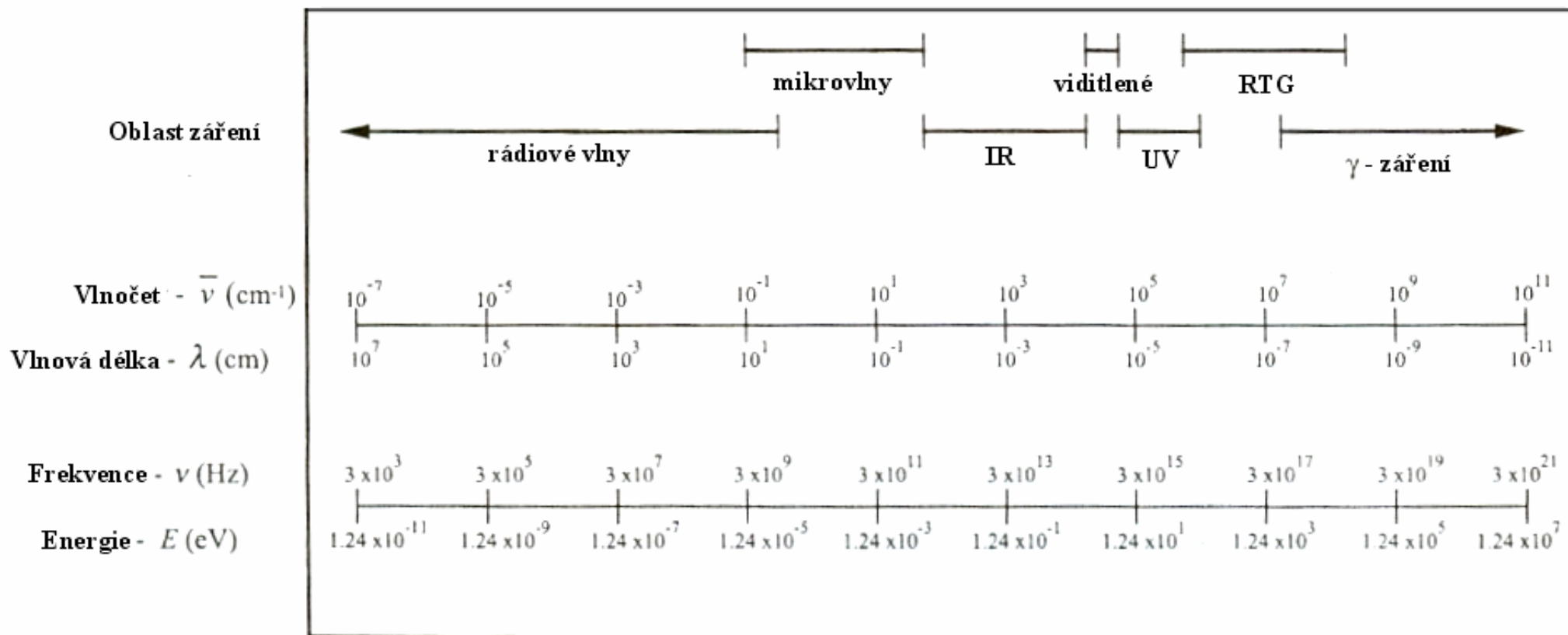
$$\nu = c/\lambda = c * (1/\lambda)$$

$$\lambda = c/\nu$$

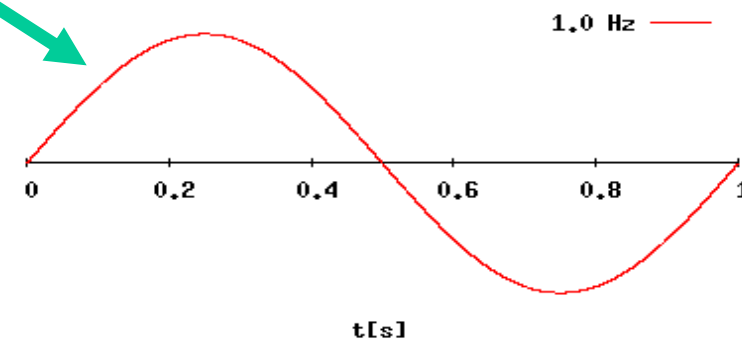
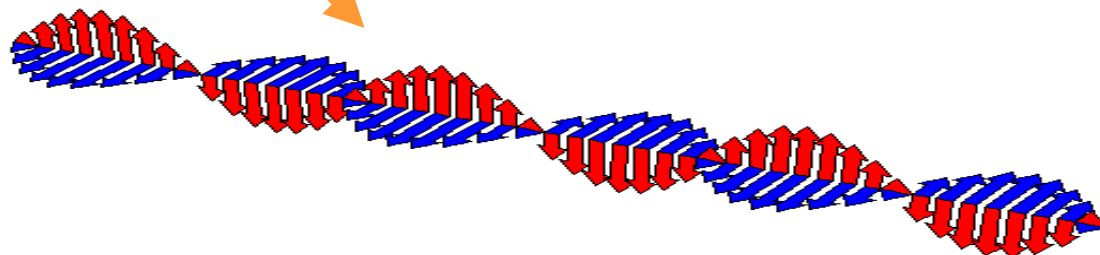
$$c = \nu * \lambda$$



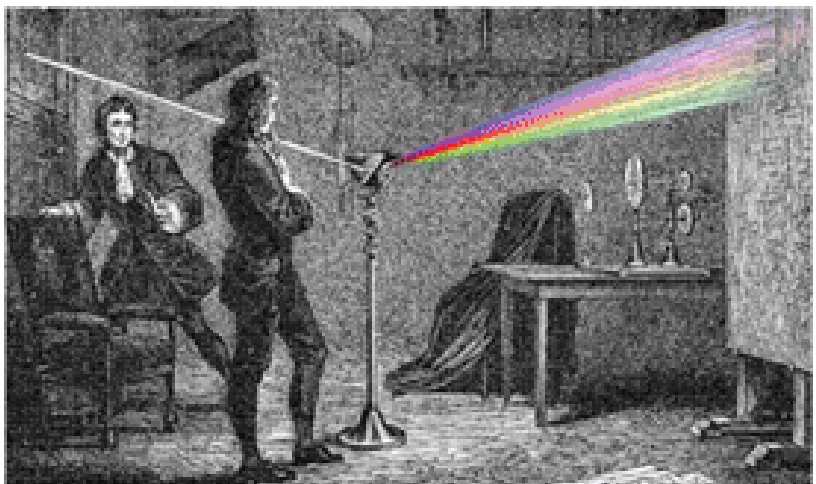
# Typy elektromagnetického záření



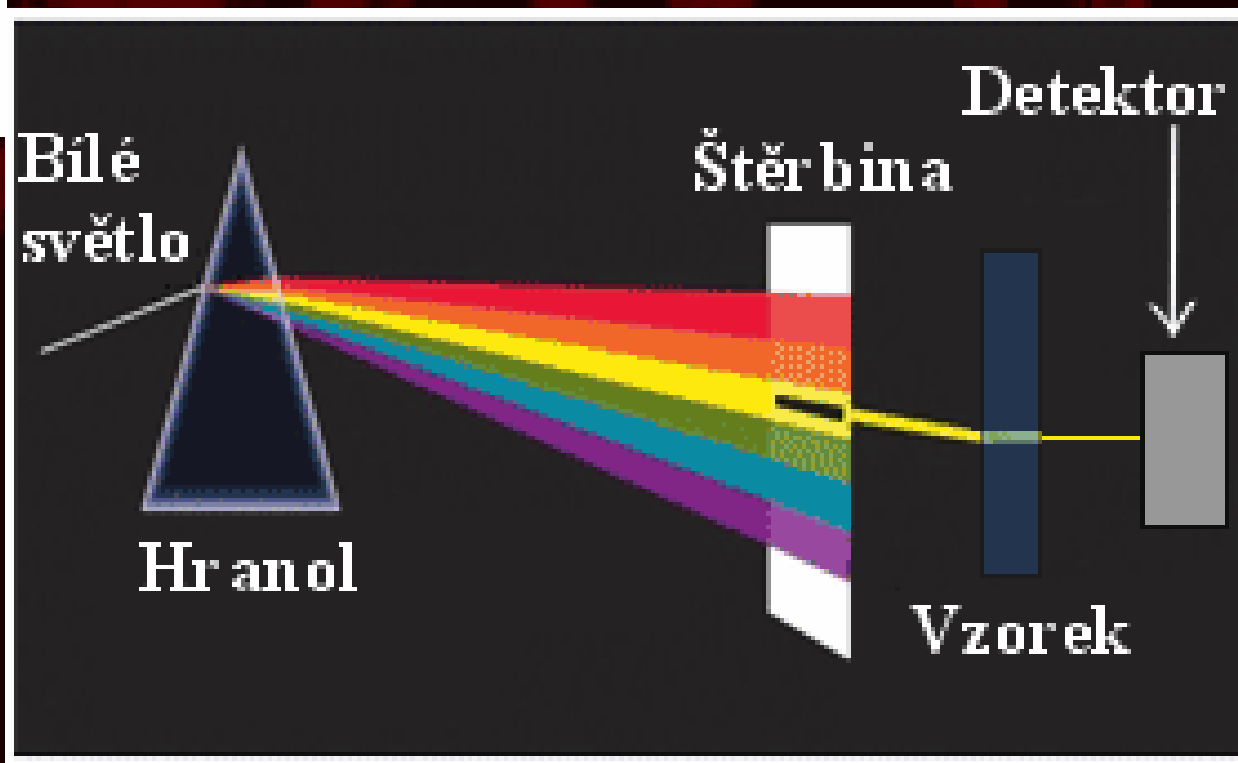
Stejný charakter, rozdíl pouze v energii => vlnové délce => frekvenci



# Vznik spektra (viditelné světlo)

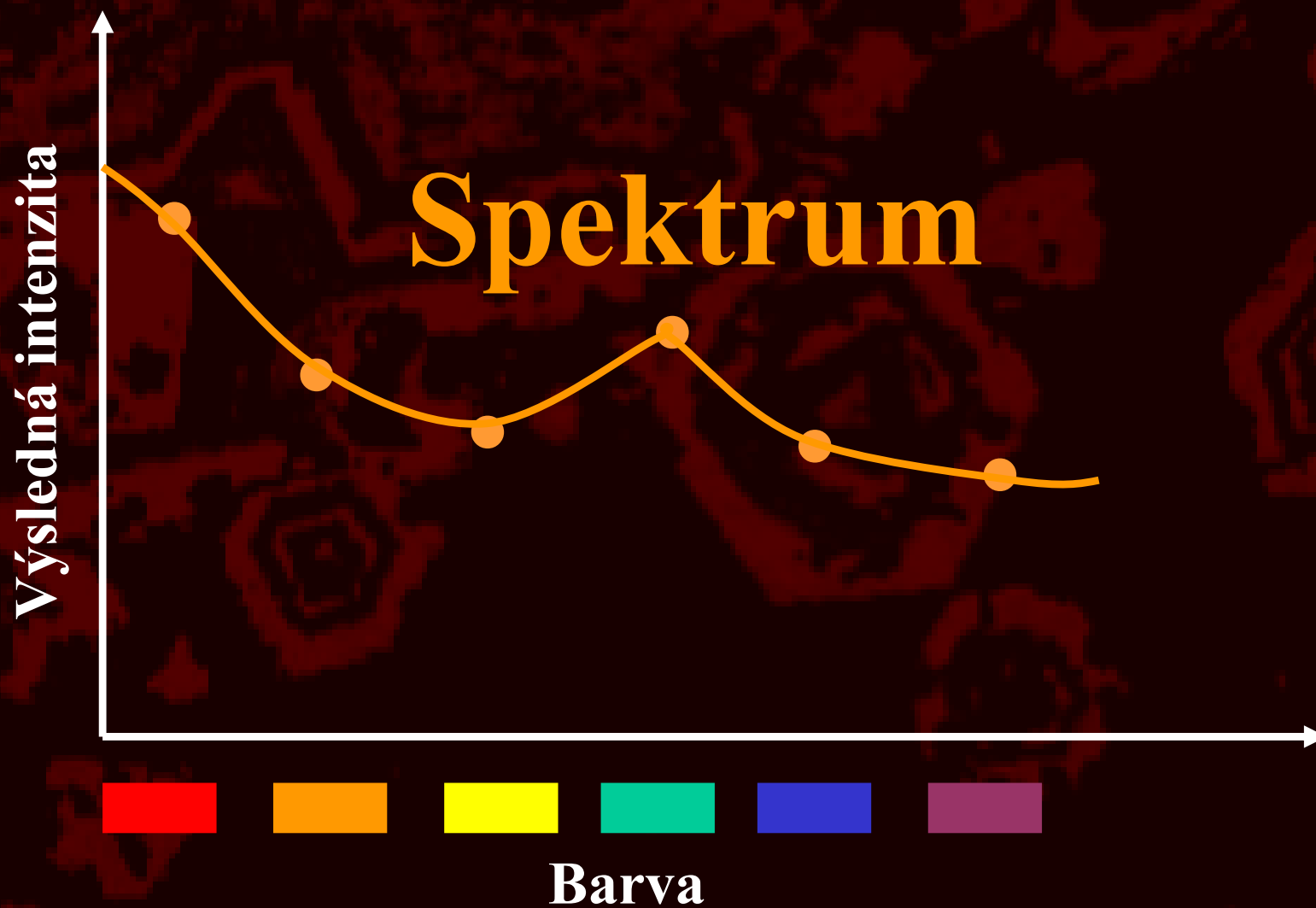


Soudruh Newton při pokusu o rozklad slunečního světla



Štěrbinou vymežíme určitou barvu, kterou necháme procházet vzorkem a měříme výslednou intenzitu záření. Opakujem s další barvou.

# Konstrukce spektra (viditelné světlo)



# Konstrukce spektra (viditelné světlo)



Každá barva představuje "určitou" energii záření → vlnočet, frekvenci atd. - použitelné jako jednotky na ose x

# Pojem spektroskopie

---



Spektroskopie je disciplína, která se zabývá měřením intenzity (amplitudy) určitého vlnění (světlo, zvuk, mech. vlny atd.) po jeho interakci s hmotou, **v závislosti na jeho energii => vlnové délce => frekvenci ...**

## Základní členění spektroskopie

Absorpční (těleso pohlcuje určité vlnové délky více než jiné)

Emisní (po excitaci vhodným způsobem těleso urč. záření vydává)

**Luminiscence**

# Typy spektroskopie

Interakce s  
hmotou

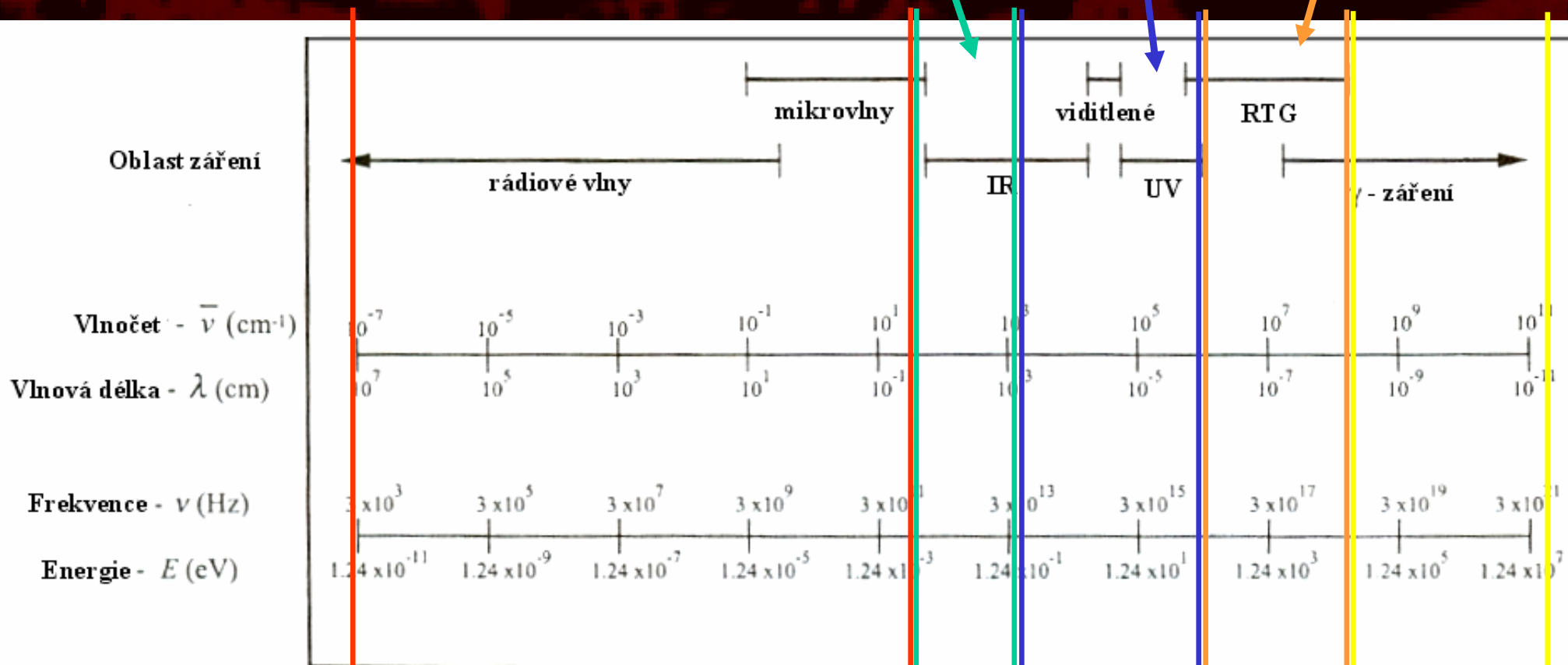
vyražení vnitřních  
elektronů atomu

spin jader atomů

pohyby molekul

elektronové  
přechody v rámci  
valenč. orbitalů

jaderné  
reakce



Příklad  
spektroskopie

NMR, EPR, ...  
Tamara!

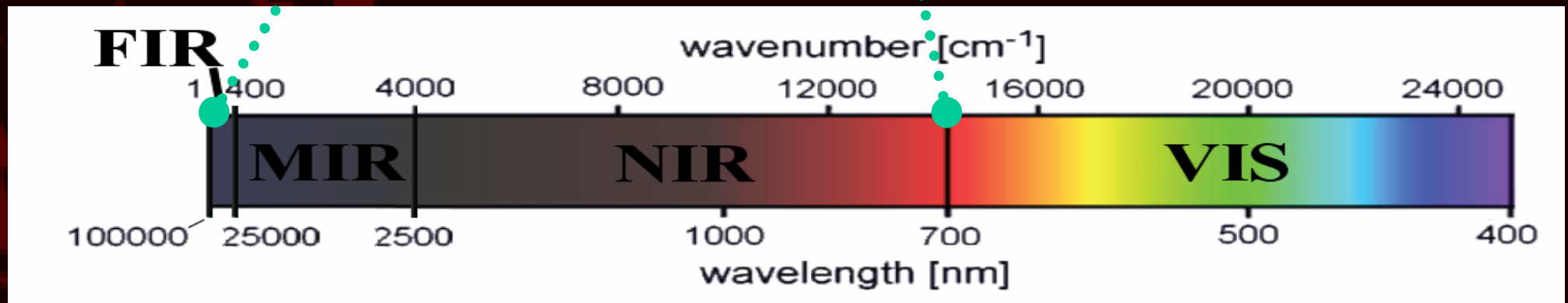
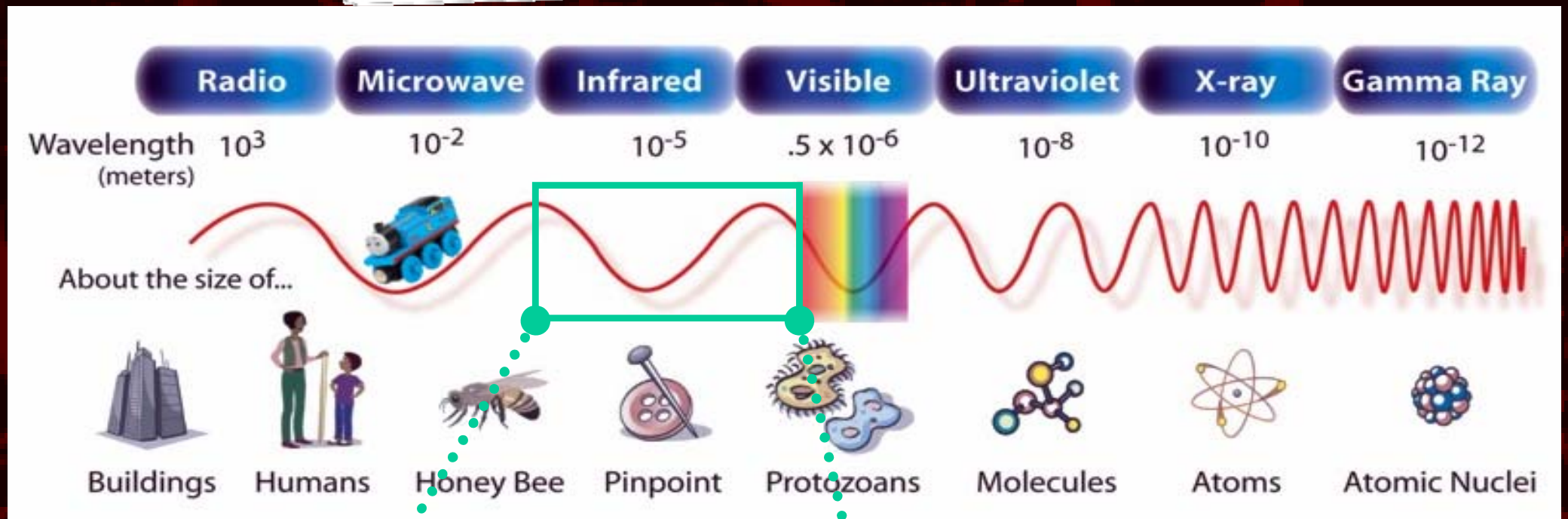
IR

UV  
VIS

EXAFS  
XANES

Mossbauer

# Vymezení oblasti IR záření



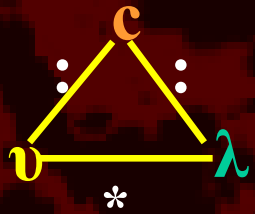
# Vlnočet (Wavenumber)

Čím vyšší energie záření, tím vyšší frekvence kmitů podle Planckova zákona

$$E = h\nu$$

E-energie, h-Planckova konstanta,  $\nu$ -frekvence daného záření

a zároveň



$$\nu = c/\lambda$$

$\nu$ -frekvence daného záření,  $c$ -rychlost světla,  $\lambda$ -vlnová délka záření v cm

Odtud plyne:  $E = h\nu = h * c/\lambda = hc * 1/\lambda = \underline{hc\tilde{\nu}}$

Veličina  $\tilde{\nu}$  – vlnočet, jednotky  $\text{cm}^{-1}$ , je přímo úměrná energii záření (stejně jako frekvence) - použití při zobrazení IR spektra (osa x)

Vlnočet udává, kolikrát se vlnová délka použitého záření vejde do 1 cm



# Princip IR spektroskopie

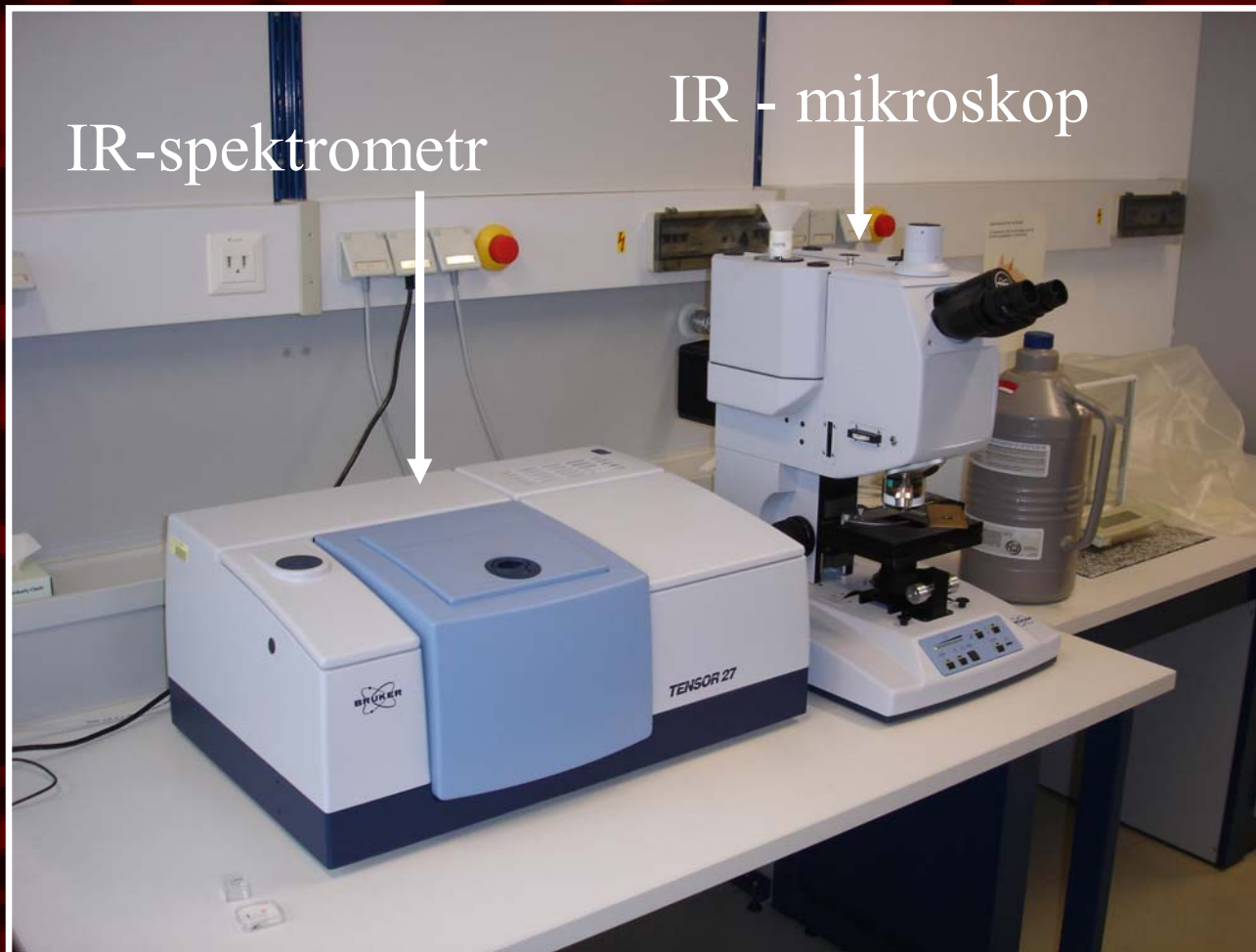
Účinek kmitání elektrického vektoru IR záření na strukturu minerálu lze znázornit pomocí mechanického kmitání – kinetické projevy (pohyb částí struktury)

Při určité vhodné frekvenci (jíž náleží konkrétní hodnota vlnočtu) dojde k rezonanci funkčních skupin, molekul či strukturních polyedrů ve zkoumané látce, označované souhrně termínem FONON (Beran & Libowitzky 2001)

Dochází ke zvýšené absorpci záření o dané frekvenci

# Přístrojové vybavení

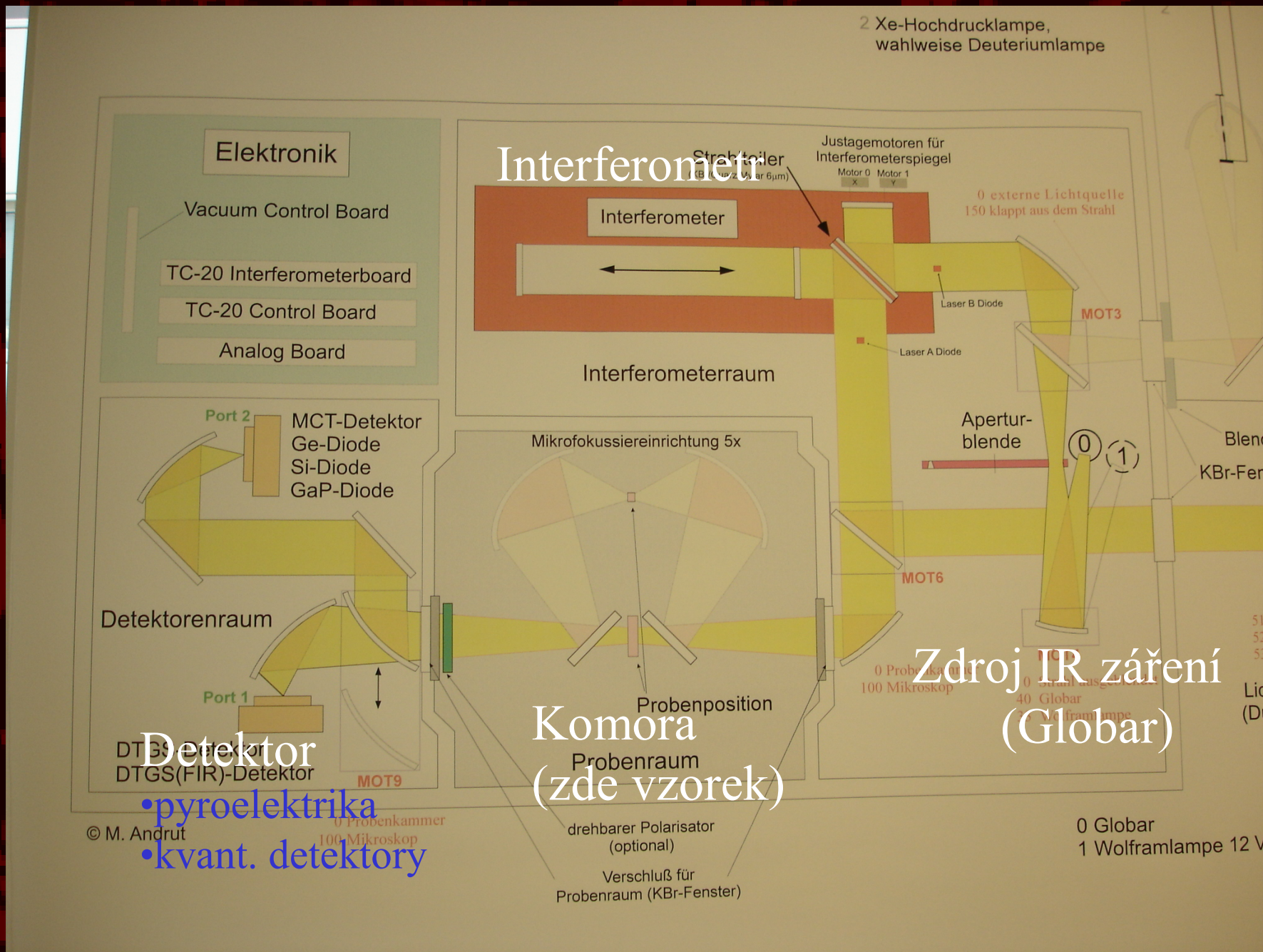
Účel IR spektrometru - prosvítit či osvítit (měření na odraz) vzorek  
IR zářením o různých frekvencích = energiích = vlnových délkách =  
vlnočtech



IR - spektrometr  
Bruker Tensor 27



# Přístrojové vybavení

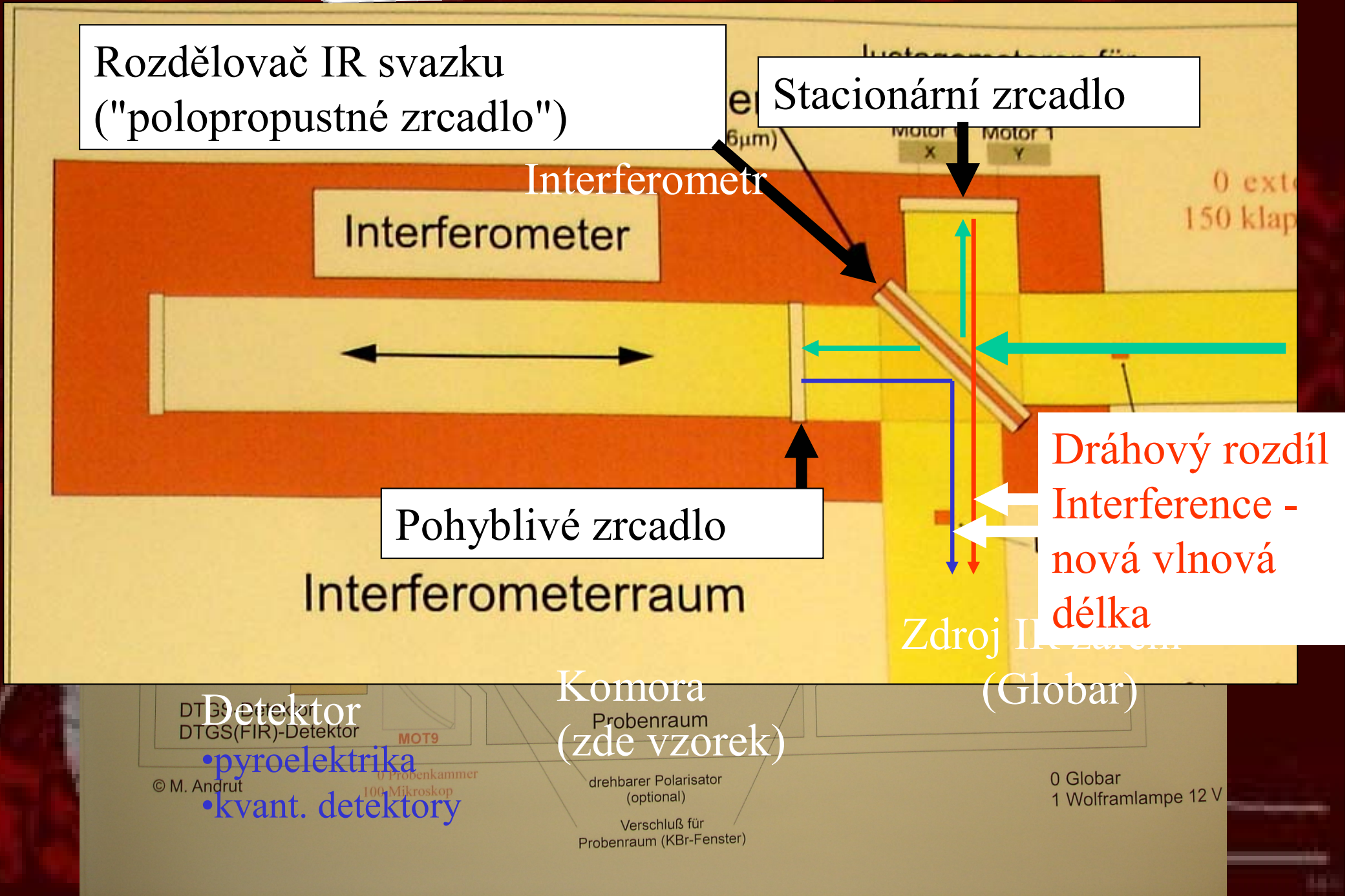


**Detektor**  
•pyroelektrika  
•kvant. detektory

**Komora (zde vzorek)**

**Zdroj IR záření (Globar)**

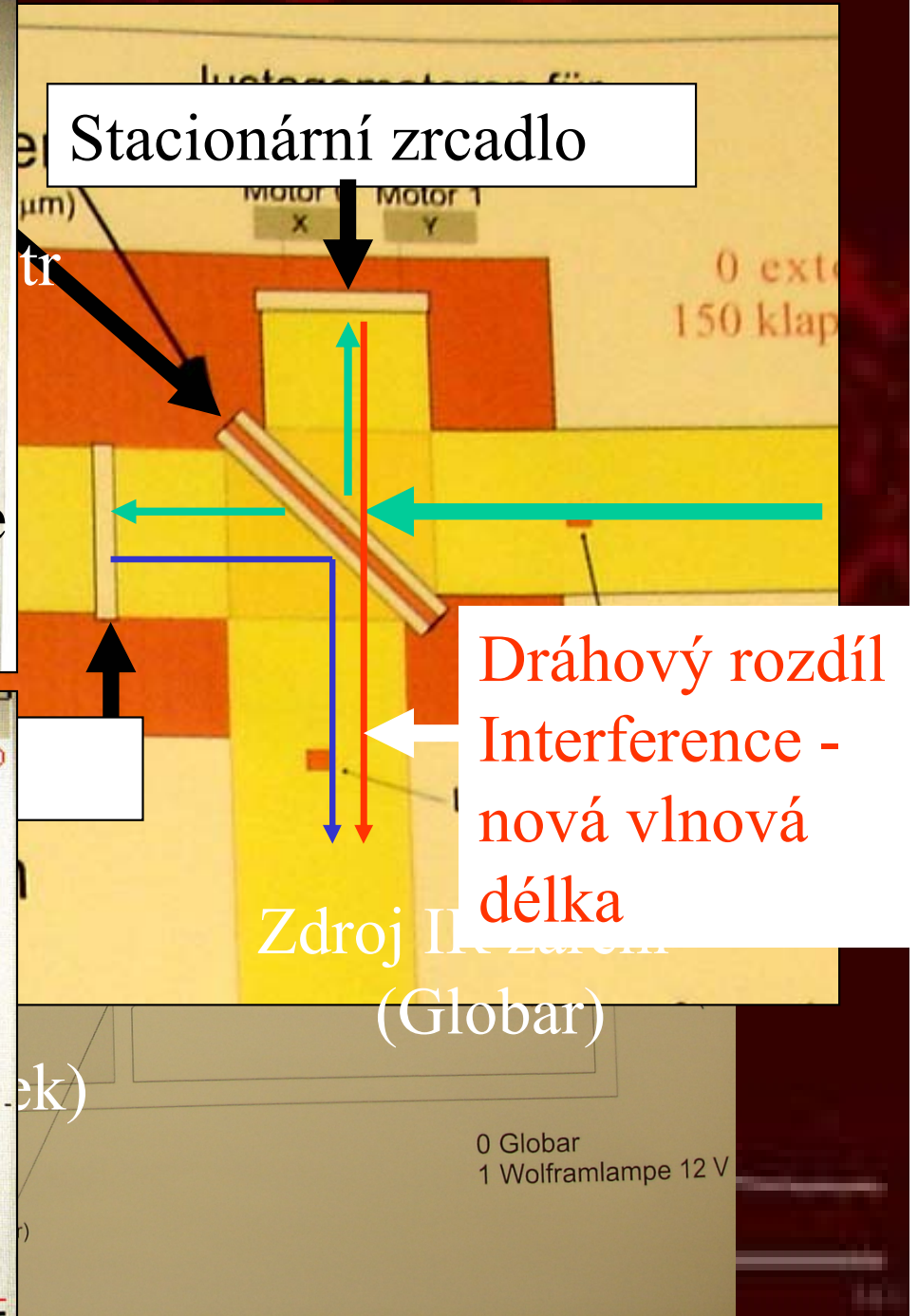
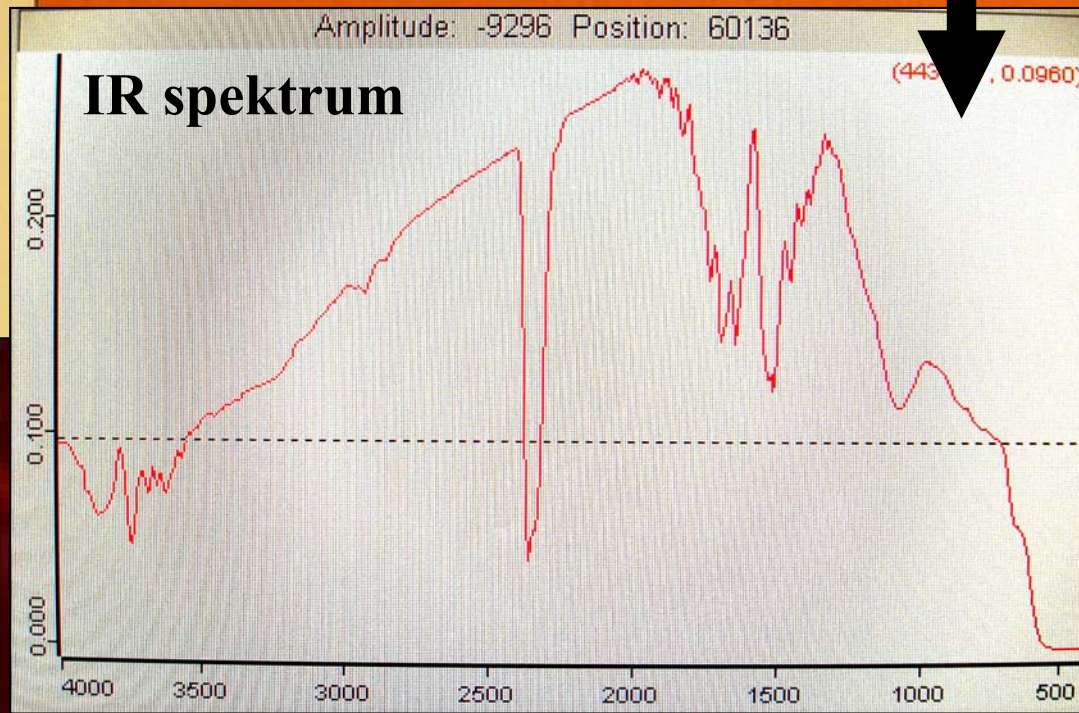
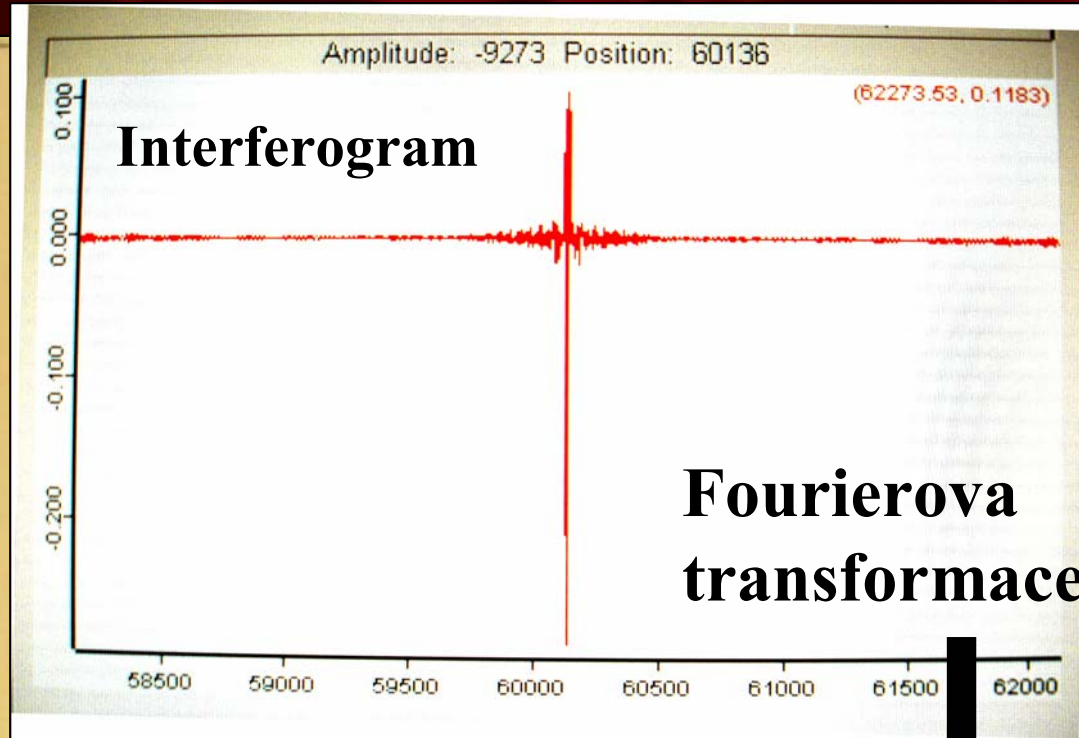
# Interferometr



Dráhový rozdíl  
Interference -  
nová vlnová  
délka

- pyroelektrika
- kvant. detektory

# Signál jdoucí do detektoru



# Přístrojové vybavení

---



Komora s úchytem pro nosiče se vzorkem



IR-mikroskop připojený k IR-spektrometru

# Vzorek



Oboustranně leštěný výbrusový preparát



Kruhové clonky (nosiče pro makrovzorky)

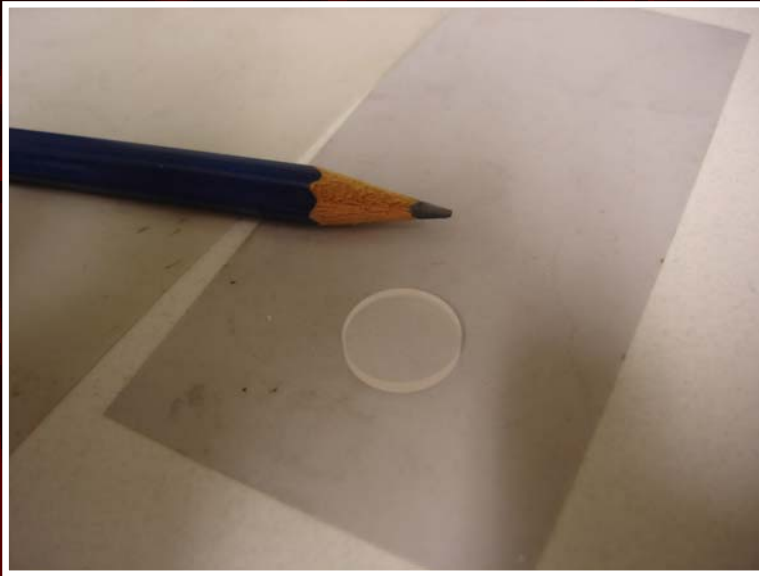


Mosazný nosič vzorků



Nosič kruhových clonek se vzorkem

# Vzorek



KBr tableta obsahující práškový vzorek



Nosič kruhových clonek se vzorkem - dimenzován i na průměr KBr tablet



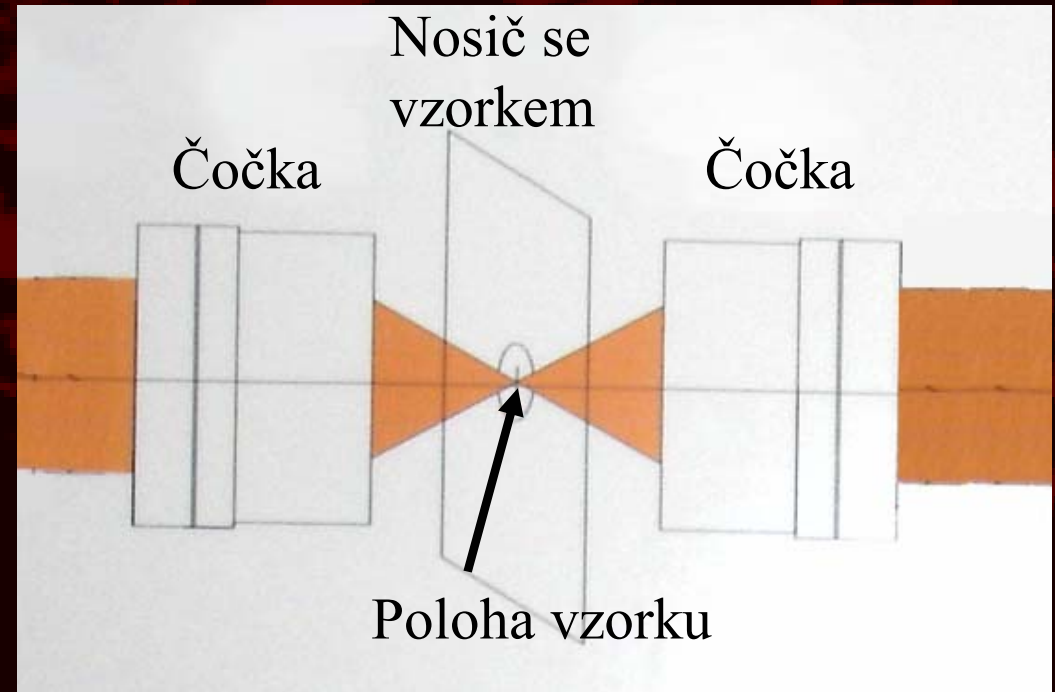
Komora pro plyny/kapaliny



# Příslušenství - kondenzor



Kondenzor

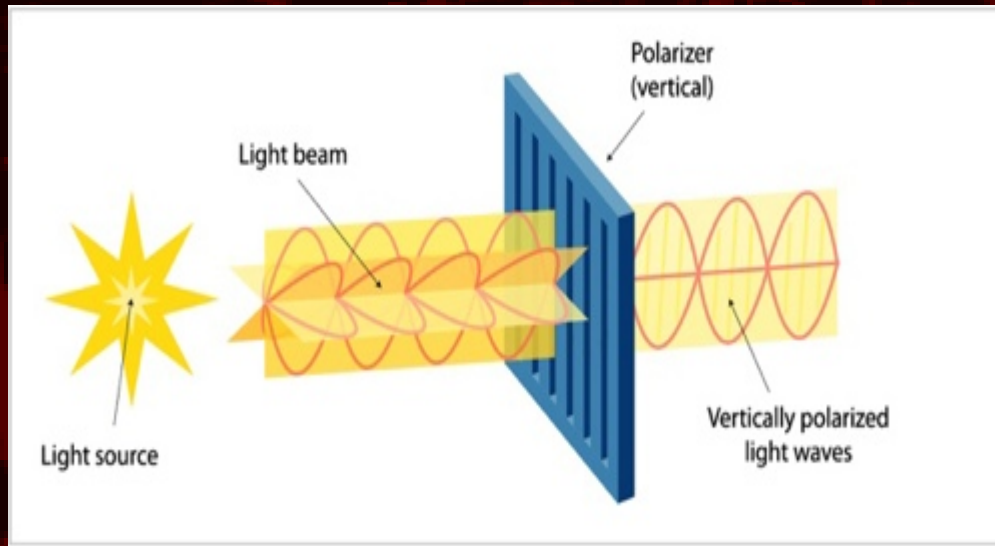


## Princip kondenzoru

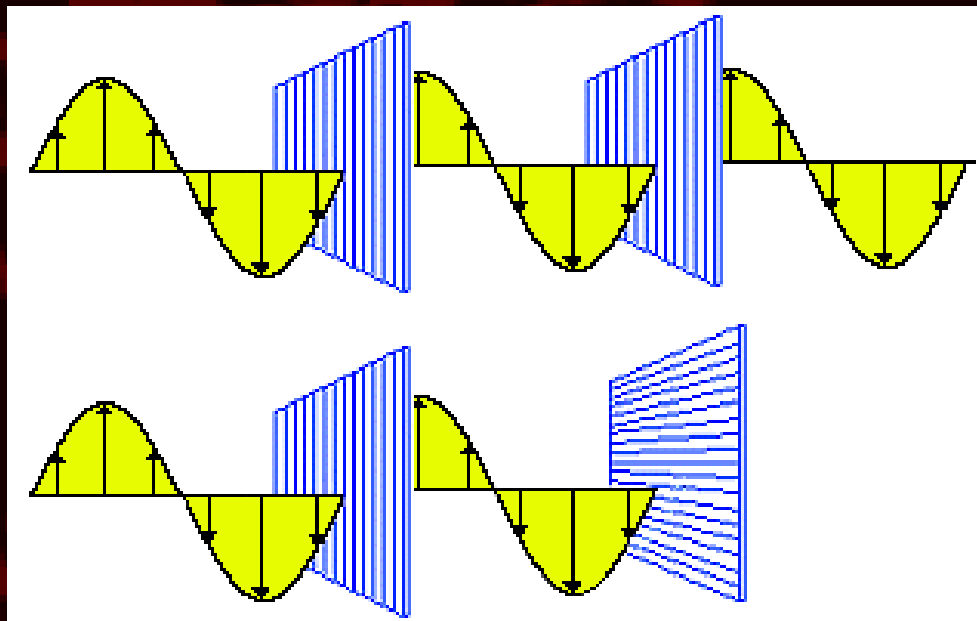
Svazek soustředěn do 1 bodu (ohniska), tam vzorek. Prozářen jen jeho malý objem, ale vysoká intenzita - více projde skrz vzorek.

Vhodné na málo propustné vzorky.

# Příslušenství - polarizátor

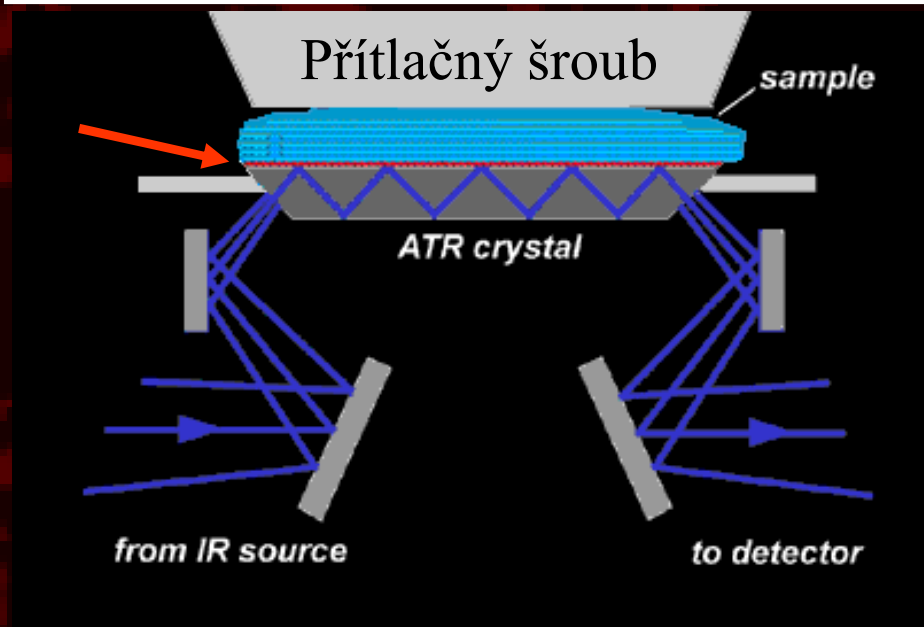
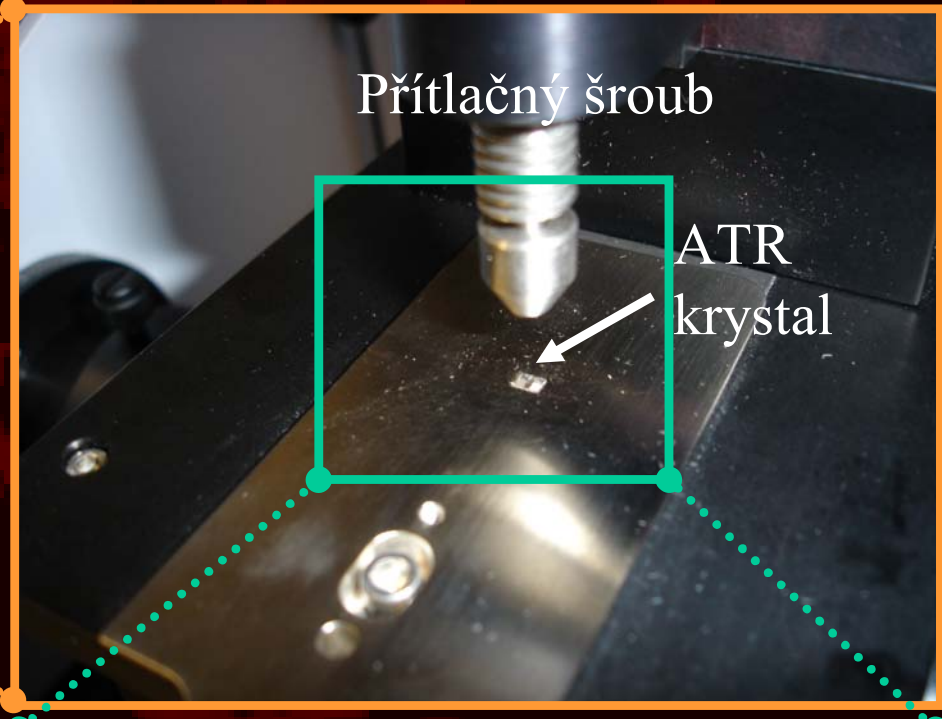
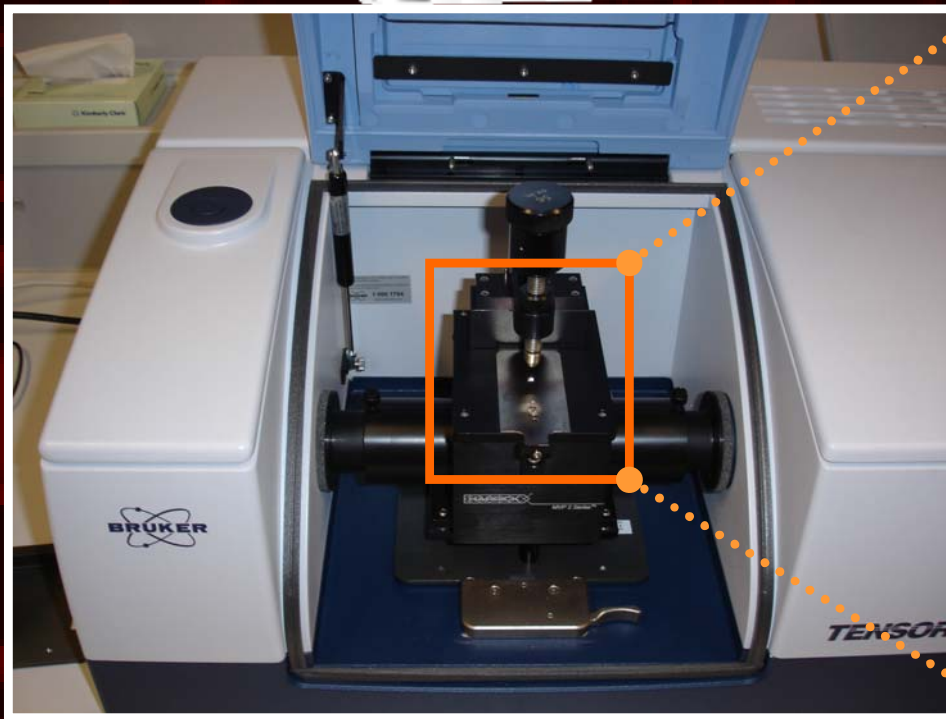


IR-Polarizátor (zlatá mřížka)



Princip polarizátoru: projde jím pouze záření s jednou konkrétní orientací el. vektoru v prostoru

# Příslušenství - ATR jednotka

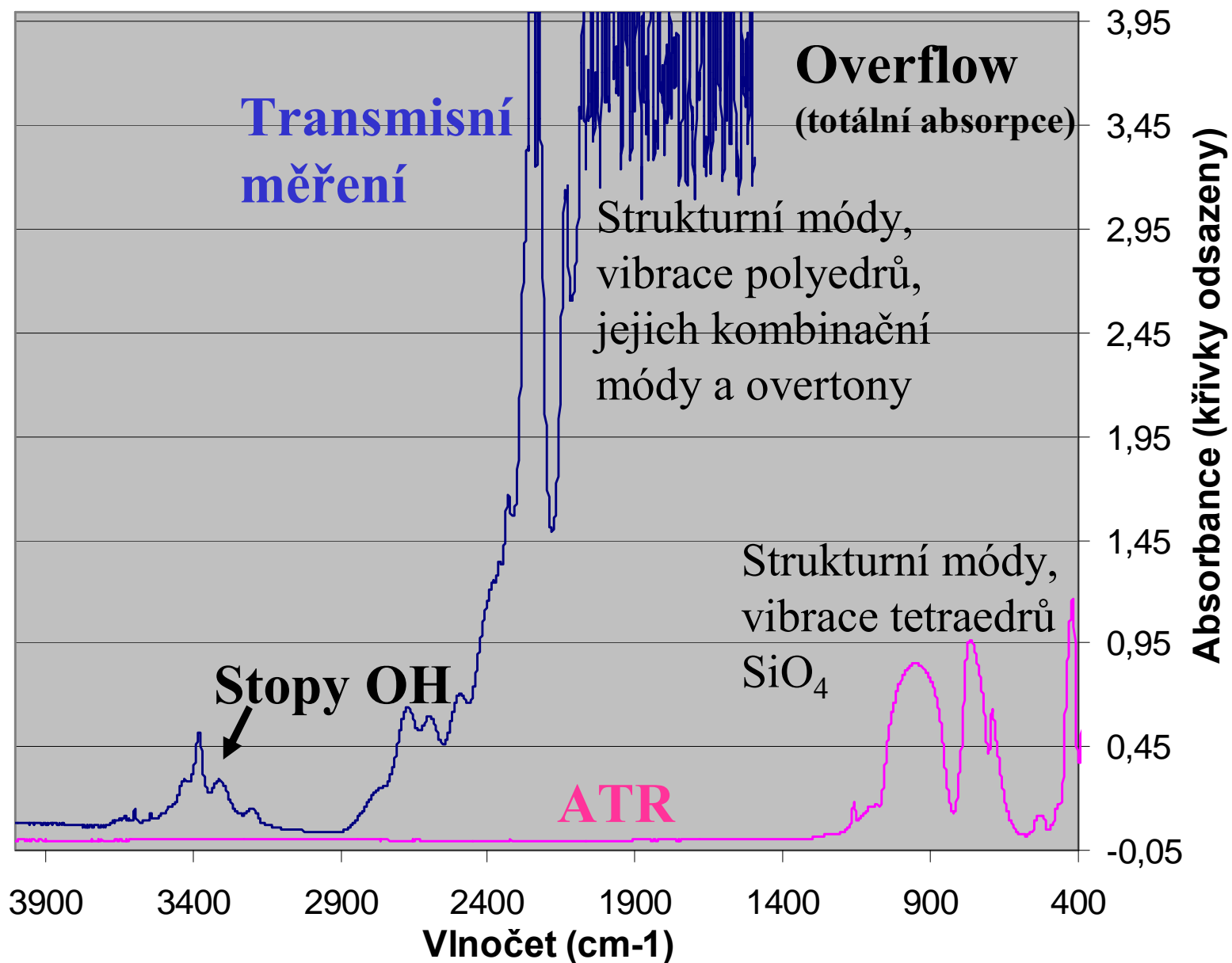


Princip ATR

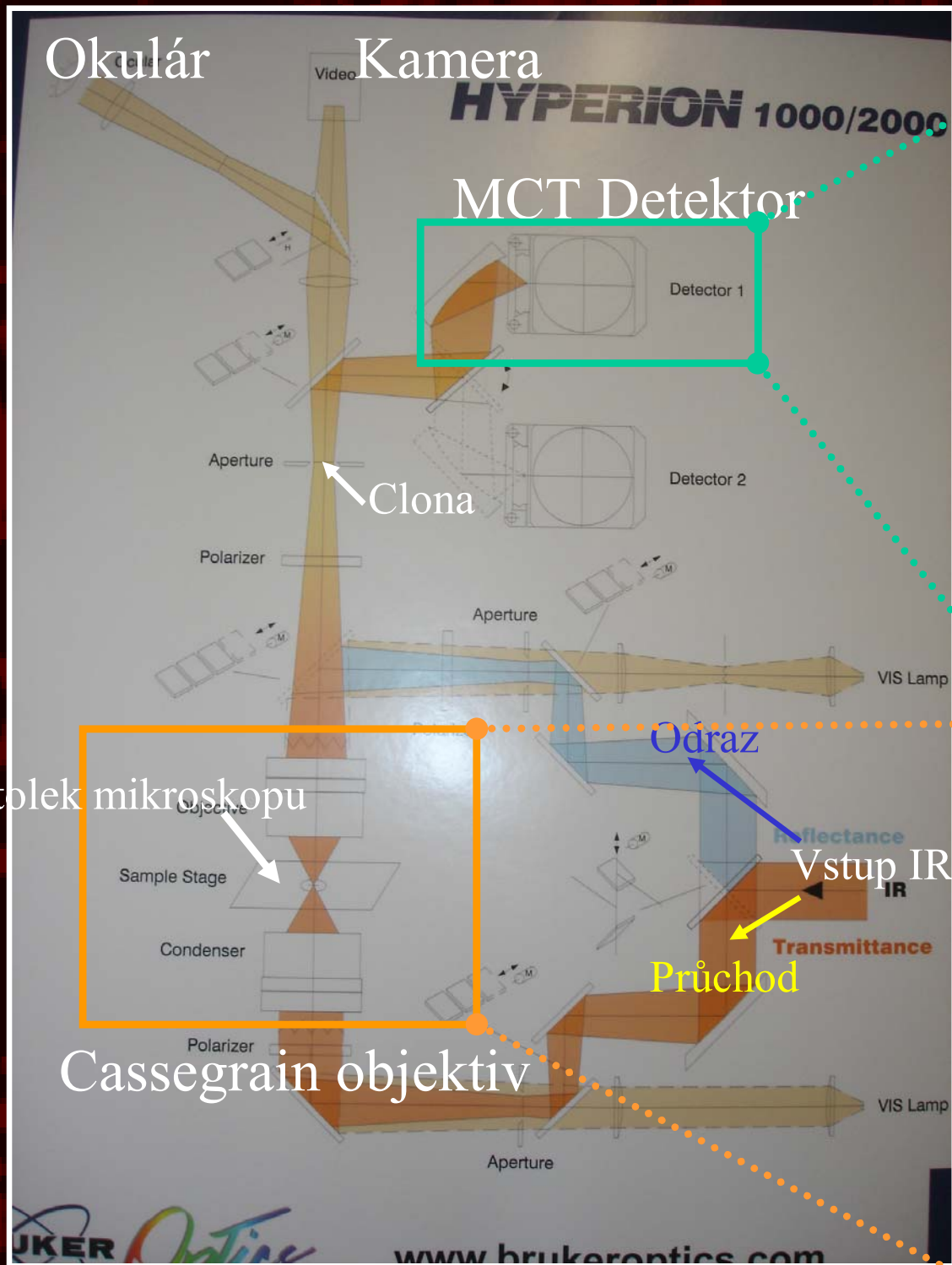


# Význam ATR v praxi - křemen

Ametyst Gerald (tloušťka 0,5cm)



# IR mikroskop



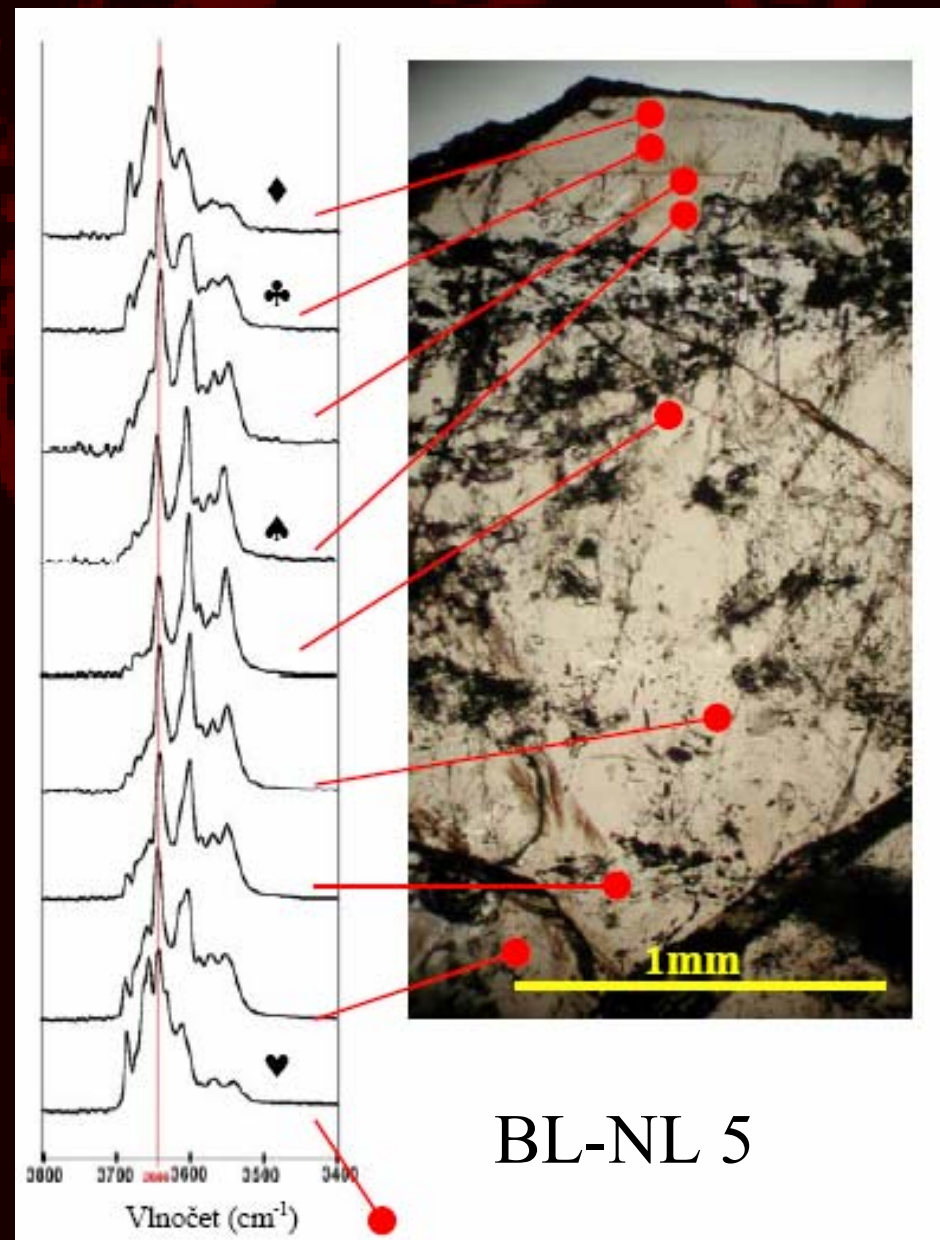
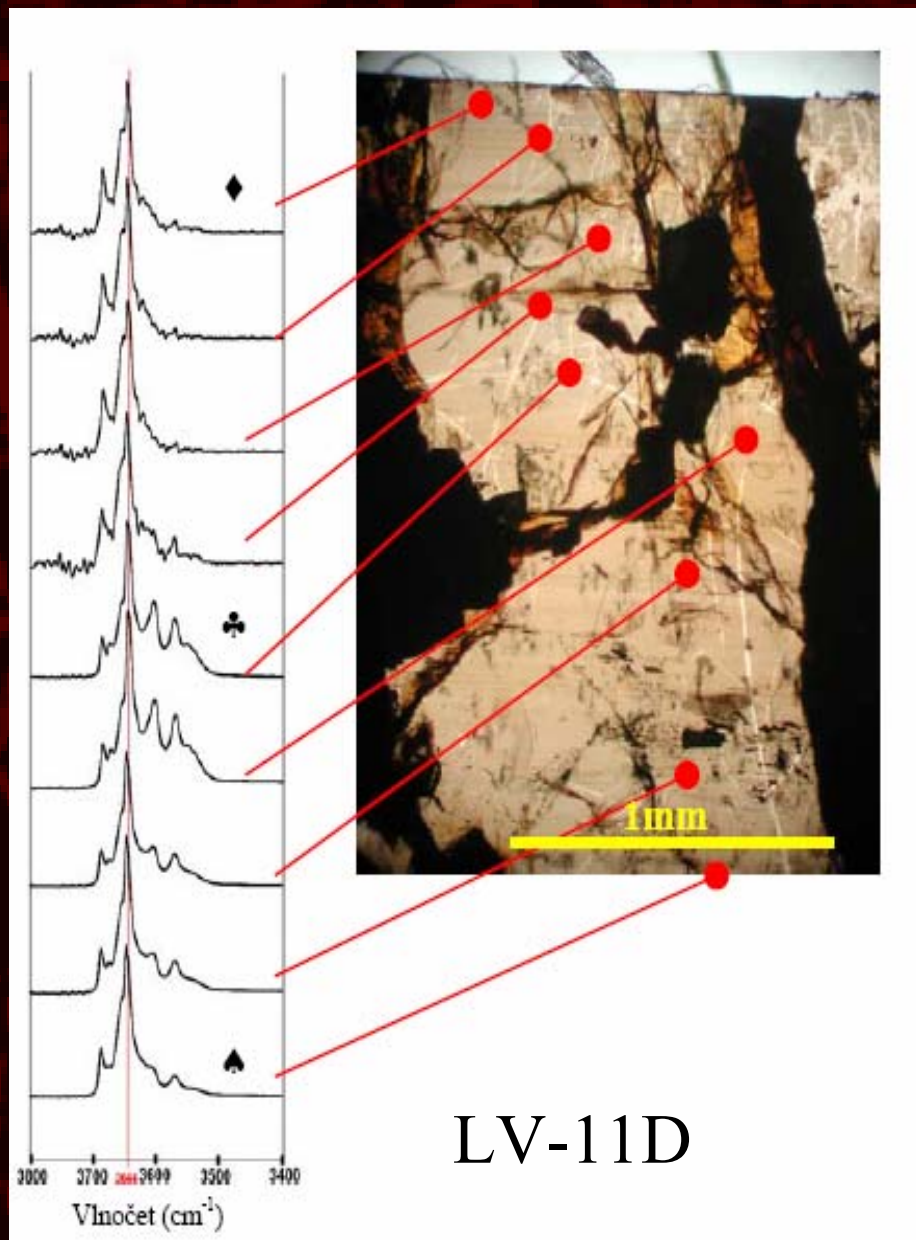
# IR mikroskop

Umožňuje:

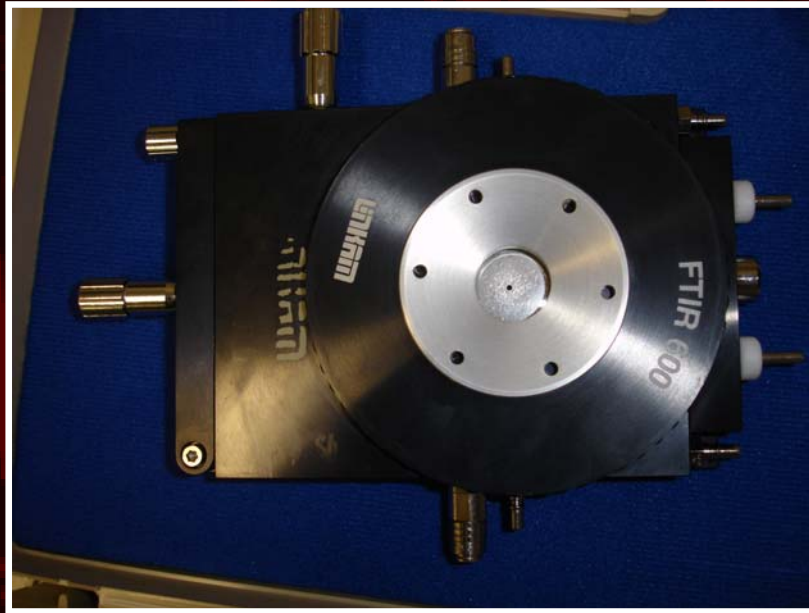
- Reflexní měření (nábrusy)
- Měření mikrovzorků
- Bodová měření (do 40 x 40  $\mu\text{m}$ )
- Použití dalších příslušenství (termometr. komora, diamantová tlak. komora...)



# Vzhled IR spekter podél profilu ve studovaných granátech ("bodová" měření IR mikroskopem)

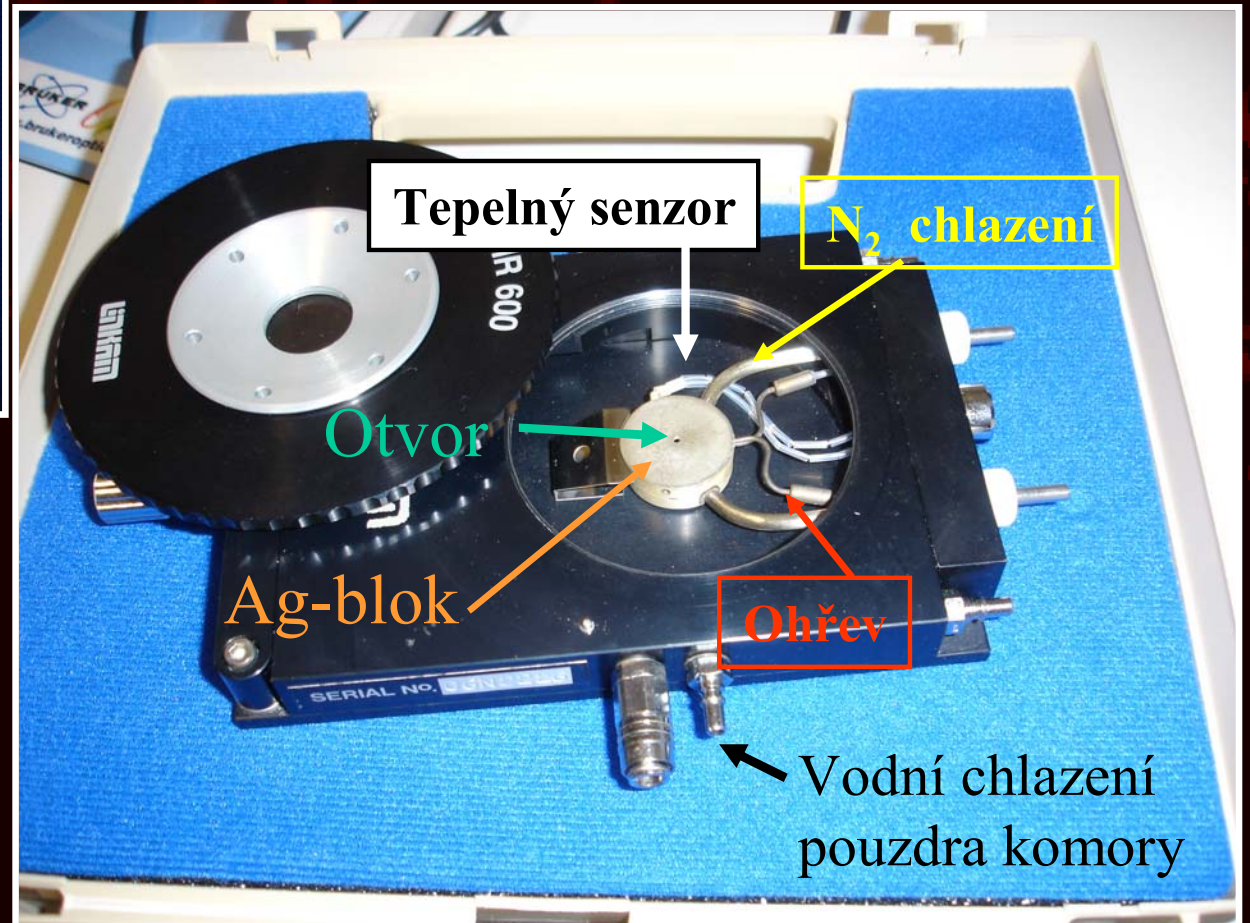


# Příslušenství - mikrotermometrická komora



Celkový pohled

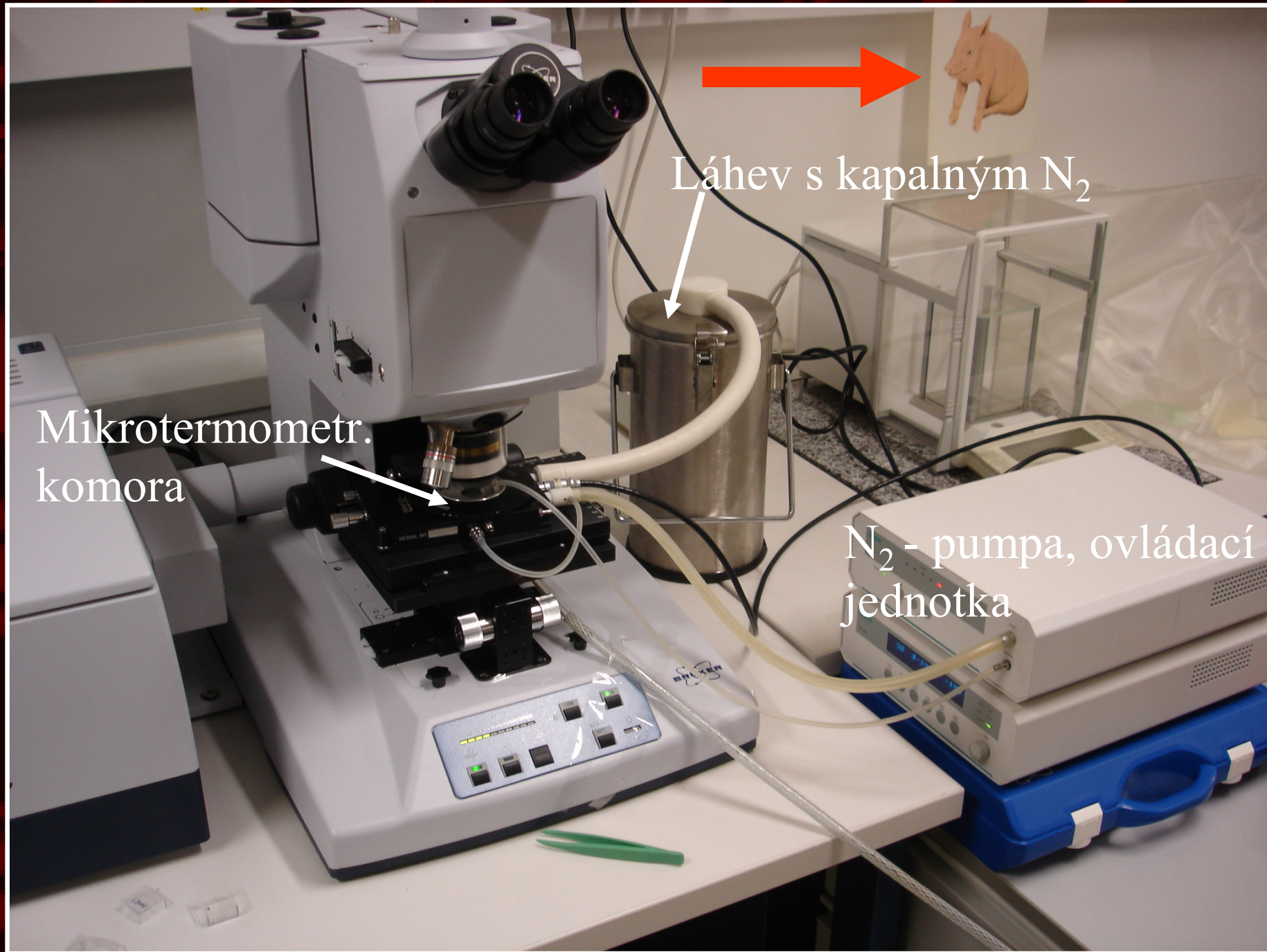
**Teplotní rozsah:**  
-196°C ↔ 600°C  
(80K ↔ 873K)



Detail

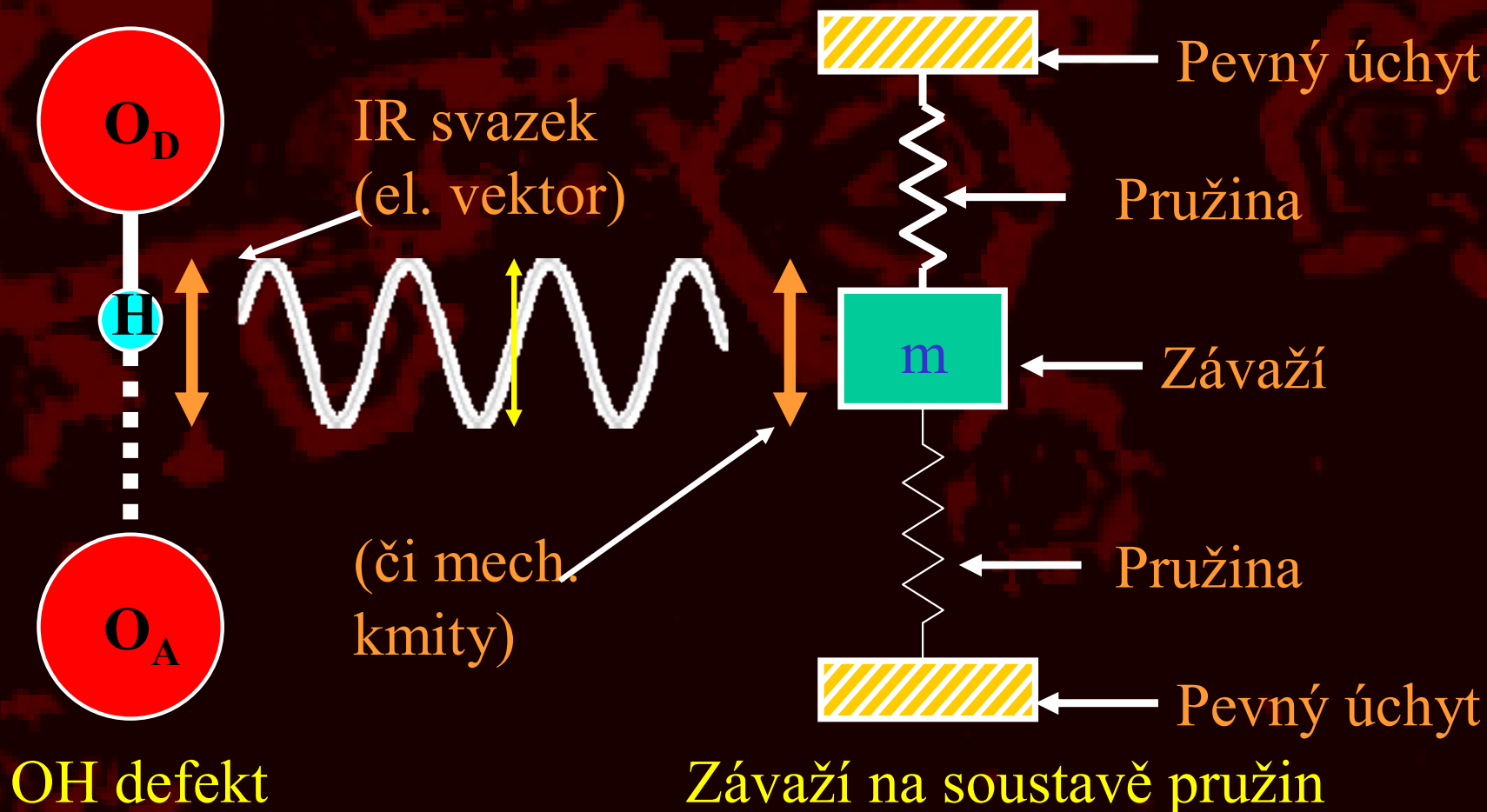


# Příslušenství - mikrotermometrická komora



# Model OH defektu v minerálu a jeho analogie k mechanickému oscilátoru

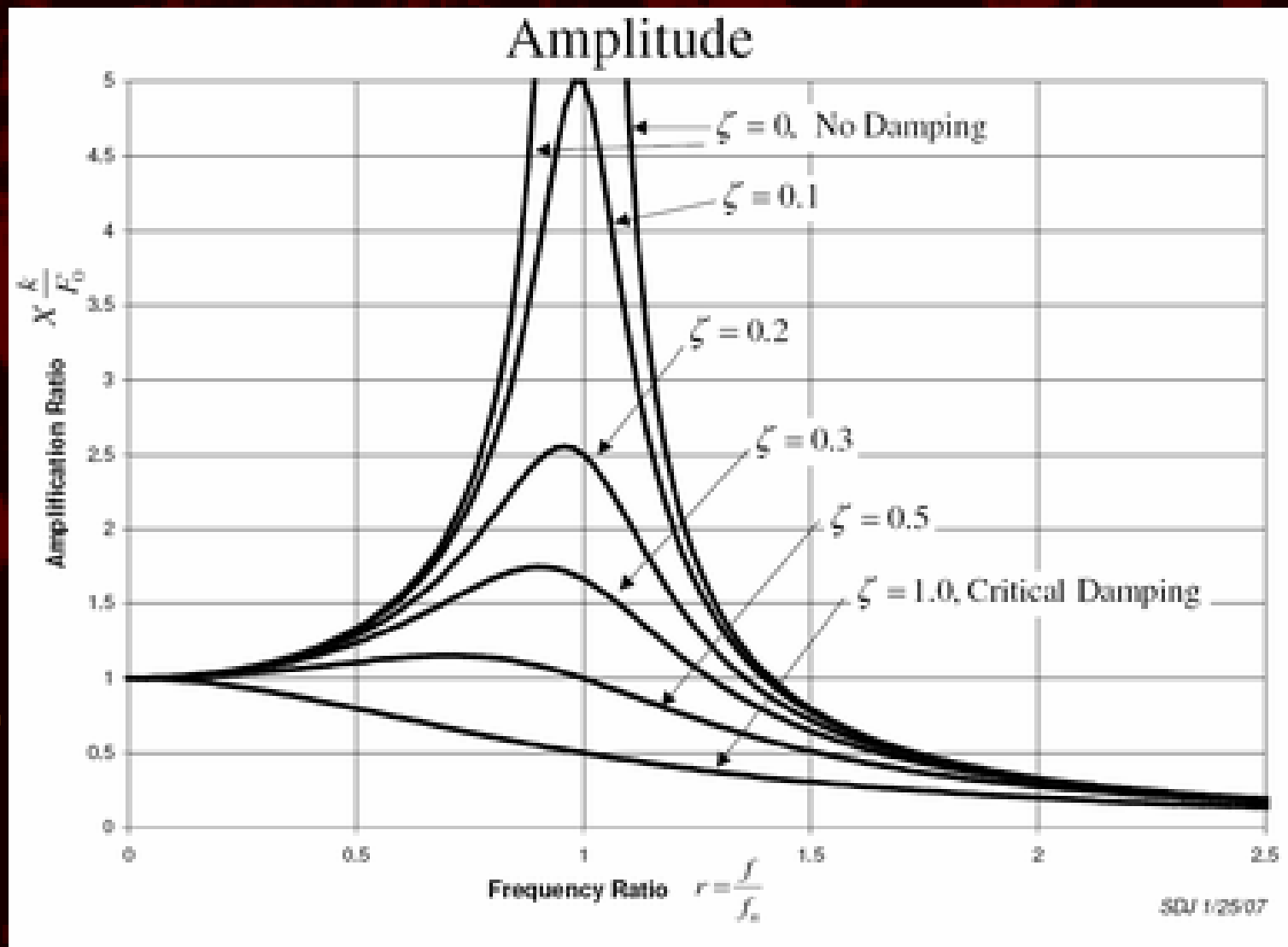
Kmitavý pohyb spjatý s vlněním o správné frekvenci (vlnočtu) způsobí rozhybání oscilátoru (ať už vodíku či závaží)



Zeslabení intenzity záření o dané frekvenci – silnější absorpce !!!

# Rezonance

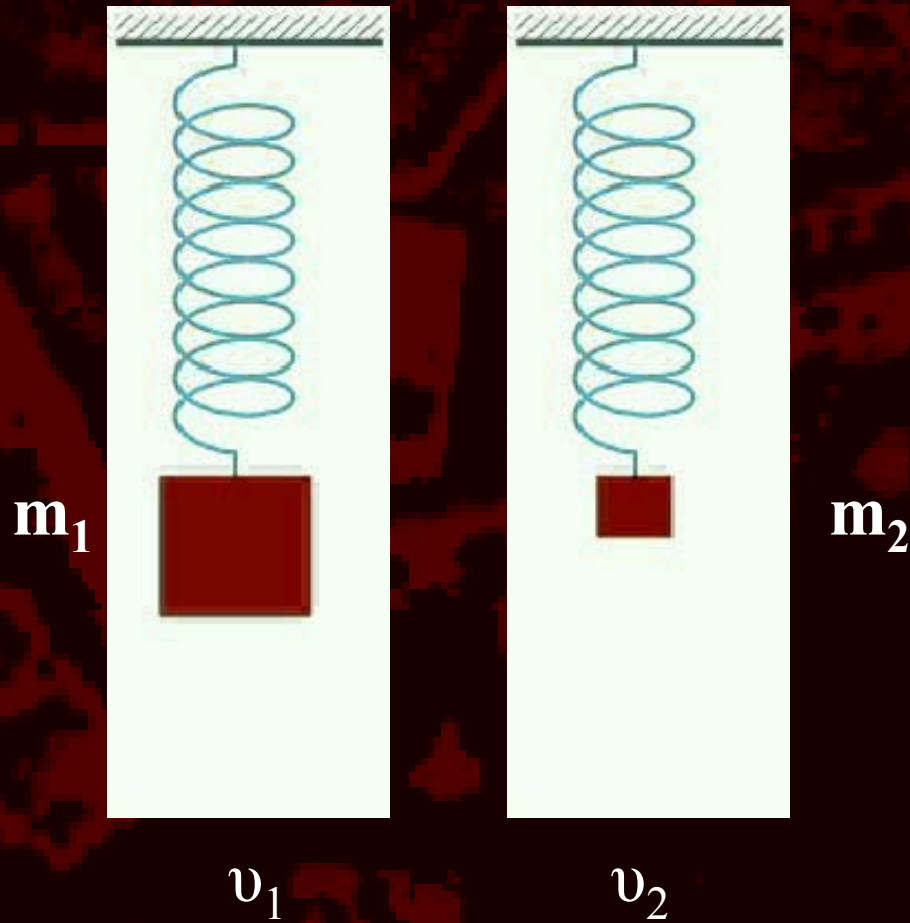
Amplituda vibrace závislého oscilátoru



Poměr aktuální frekvence/rezonanční frekvence

Reakce "závislého" oscilátoru na frekvenci nuceného kmitání

# Mechanický oscilátor



Různá hmotnost oscilátoru

$$m_1 > m_2$$
$$\nu_1 < \nu_2$$

Nepřímá úměrnost

Tuhost pružiny

Rez. frekvence

Tuhost pružiny

Rez. frekvence

$$k_1 < k_2$$

$$\nu_1 < \nu_2$$

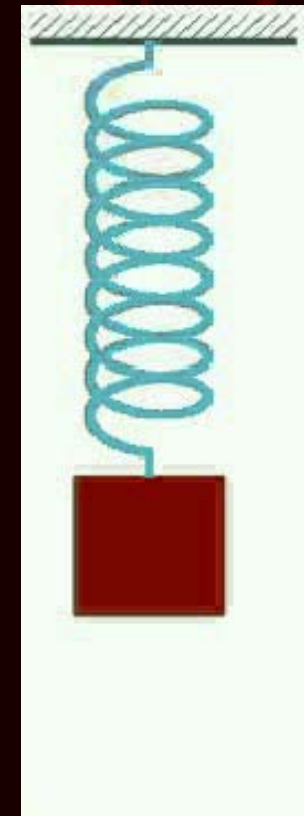
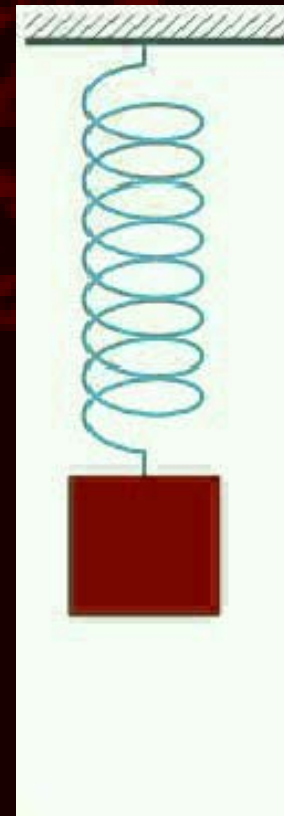
Přímá úměrnost

$k_1$

$\nu_1$

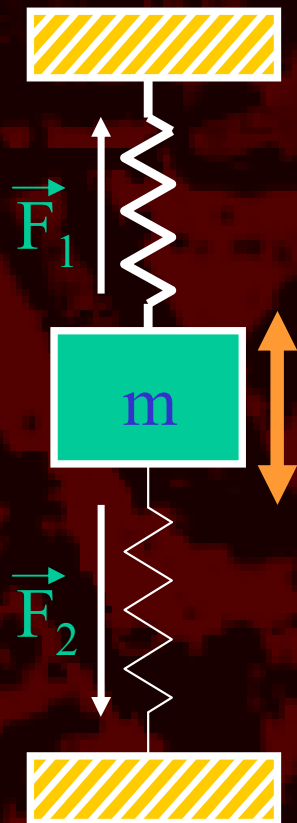
$\nu_2$

$k_2$



Různá tuhost pružiny

# Pozice absorpčních peaků ve spektru



Silový účinek pružin se částečně ruší – F1 vs. F2

$$\nu = 1/2\pi * (k/m)^{0,5} \quad (\text{Beran \& Libowitzky 2001})$$

Rezonanční frekvence ( $\nu$ ) mechanického oscilátoru přímo úměrná tuhosti pružiny ( $k$ ) a nepřímo úměrná hmotnosti závaží ( $m$ ). **TOTÉŽ V IR SPEKTROSKOPII !!!**

Čím tužší pružina a čím lehčí závaží, tím vyšší je rezonanční frekvence.

V IR spektroskopii OH defektů: hmotnost ( $m$ ) oscilujícího vodíku neměnná, „tuhost pružiny“ (pevnost O-H vazby) proměnlivá – více peaků ve spektru.

Vliv vodíkového můstku: Čím silnější, tím více oslabena vazba mezi  $O_D$  a H, tím nižší frekvence vibrace a tedy vlnočet

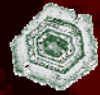
# Typy kinetických účinků IR záření - H<sub>2</sub>O molekula



Translace – volné H<sub>2</sub>O molekuly (pára) Mikrovlnná oblast



Rotace – volné H<sub>2</sub>O molekuly (pára)  
Mikrovlnná oblast



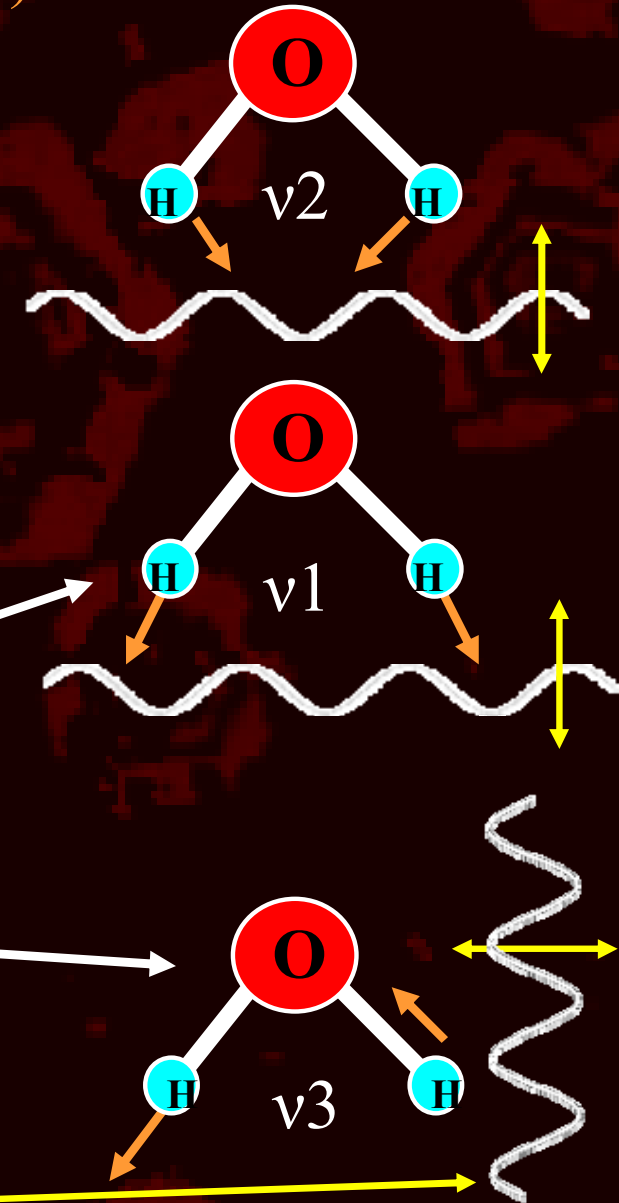
Ohyb – Změna H-O-H úhlu  
~ 1600 cm<sup>-1</sup>



"Stretching vibration" –  
periodická oscilace atomů  
podél vazeb  
(rozpínání/smršťování vazby)

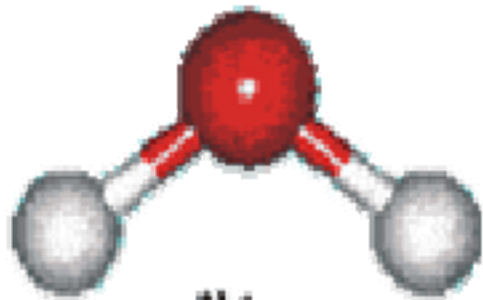
- Symmetrická v1
- Antisymmetrická v3

**Pro vybuzení symetrické či asymetrické vibrace  
nutná oscilace elek. vektoru IR svazku v  
náležitém směru!!!!**



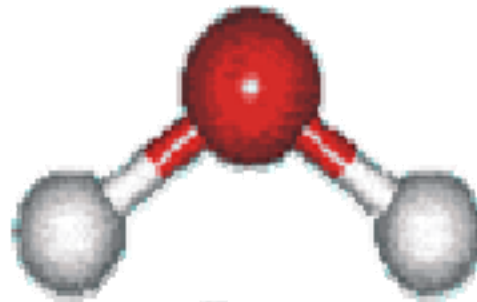
# Typy kinetických účinků IR záření - H<sub>2</sub>O molekula

---



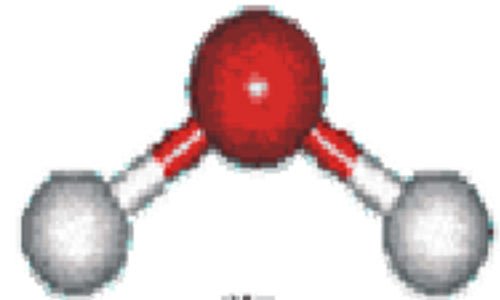
$\nu_1$

Symetrická vibrace



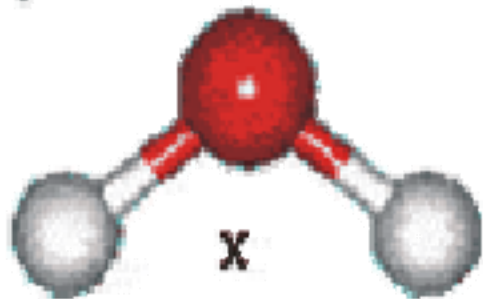
$\nu_3$

Asymetrická vibrace

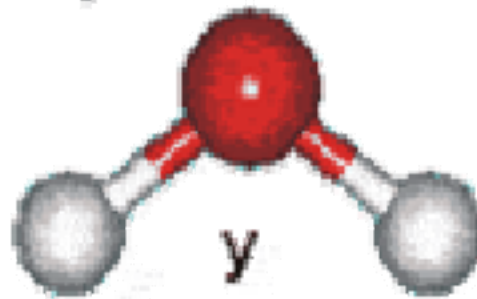


$\nu_2$

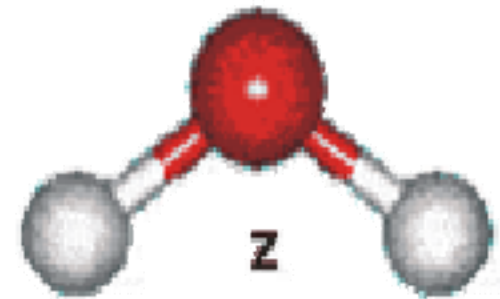
Ohyb



x



y

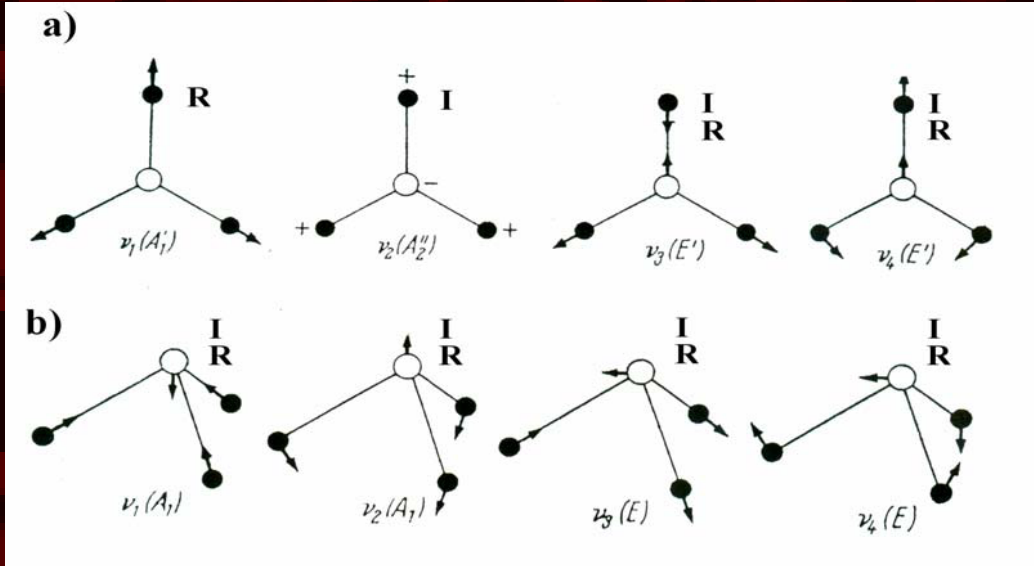


z

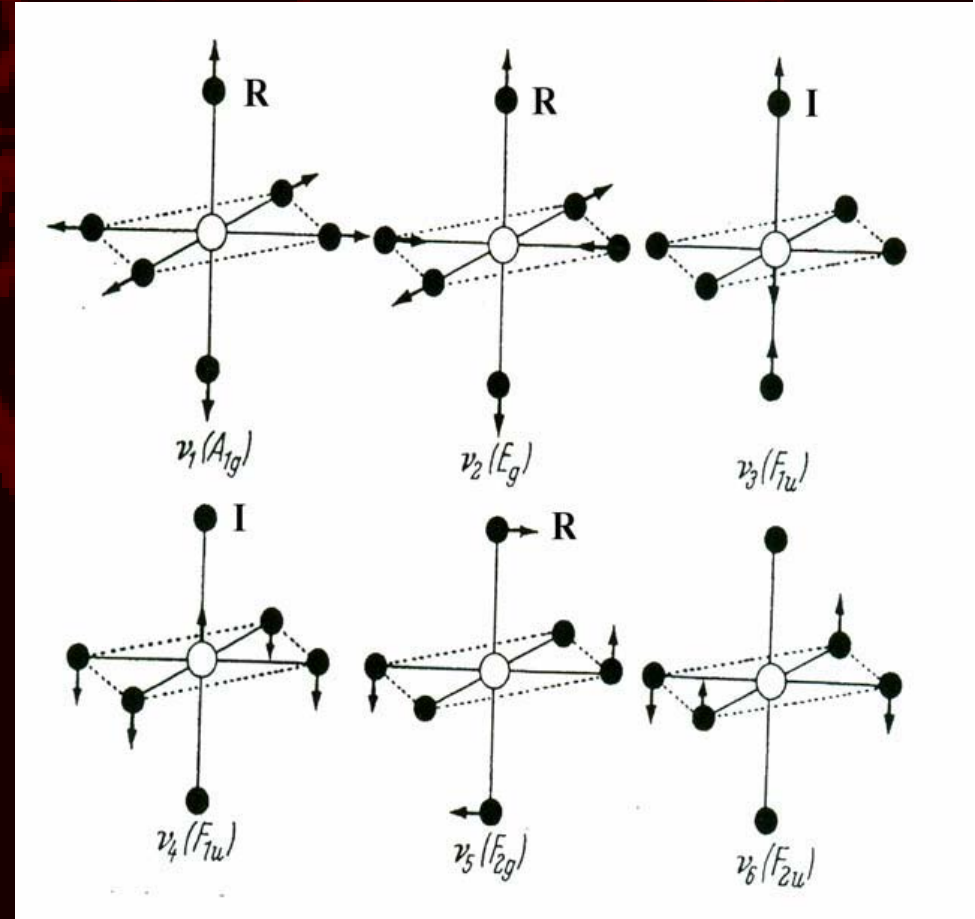
Rotace, kývání

# Typy kinetických účinků IR záření - strukturní polyedry

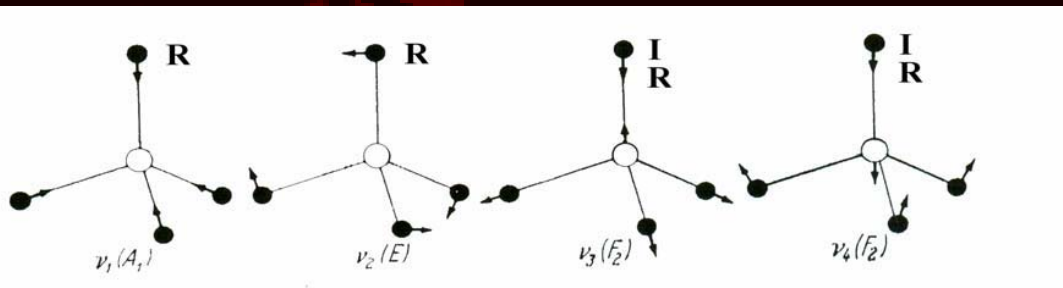
 Ohyb a stretching vibrace typické pro strukturní polyedry, přítomny na nízkých vlnočtech



Planární a pyramidální polyedry  
( $\text{CO}_3$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , ...)



Oktaedry ( $\text{CaO}_6$ ,  $\text{MgO}_6$ , ...)



Tetraedry ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ , ...)



# Oblasti ohybu a stretching vibrací důležitých strukturních polyedrů

Group	Stretch	Bend	Group	Stretch	Bend
XOH	3750–2000	1300–400	Se <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	920–830	~ 420
H <sub>2</sub> O	3660–2800	1690–1590	Cr <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	870–700	~ 350
NH <sub>4</sub>	3330–2800	1500–1390	W <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	850–740	~ 320
CO <sub>3</sub>	1600–1300	900–670	W <sup>VI</sup> O <sub>6</sub> (c)	900–700	
HCO <sub>3</sub>	1700–1200	900–600	Mo <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	850–740	~ 320
NO <sub>3</sub>	1500–1200	850–700	Mo <sup>VI</sup> O <sub>6</sub> (c)	1000–750	
NO <sub>2</sub>	1400–1200	800–700	VO <sub>4</sub>	915–730	~ 400
BO <sub>3</sub>	(i) 1300–1200	800–600	AsO <sub>4</sub>	850–730	~ 400
	(c) 1500–1200	800–600	Se <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>	820–700	~ 400
BO <sub>4</sub>	(i, c) 1200–950	550–450	AlO <sub>4</sub> (c)	900–700	
SO <sub>4</sub>	1200–1100	680–600	TiO <sub>4</sub> (i)	800–650	~ 350
PO <sub>4</sub>	(i) 1050–950	600–550	GeO <sub>4</sub>	(i) 800–700	~ 400
	(c) 1300–850	600–550		(c) 900–800	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1300–800	600–550	GeO <sub>6</sub> (c)	650–550	
SiO <sub>4</sub>	(i) 1000–800	550–450			
	(c) 1200–900	800–400			
SiO <sub>6</sub>	(c) 950–600				

(i) Isolated polyhedra; (c) condensed polyhedra.

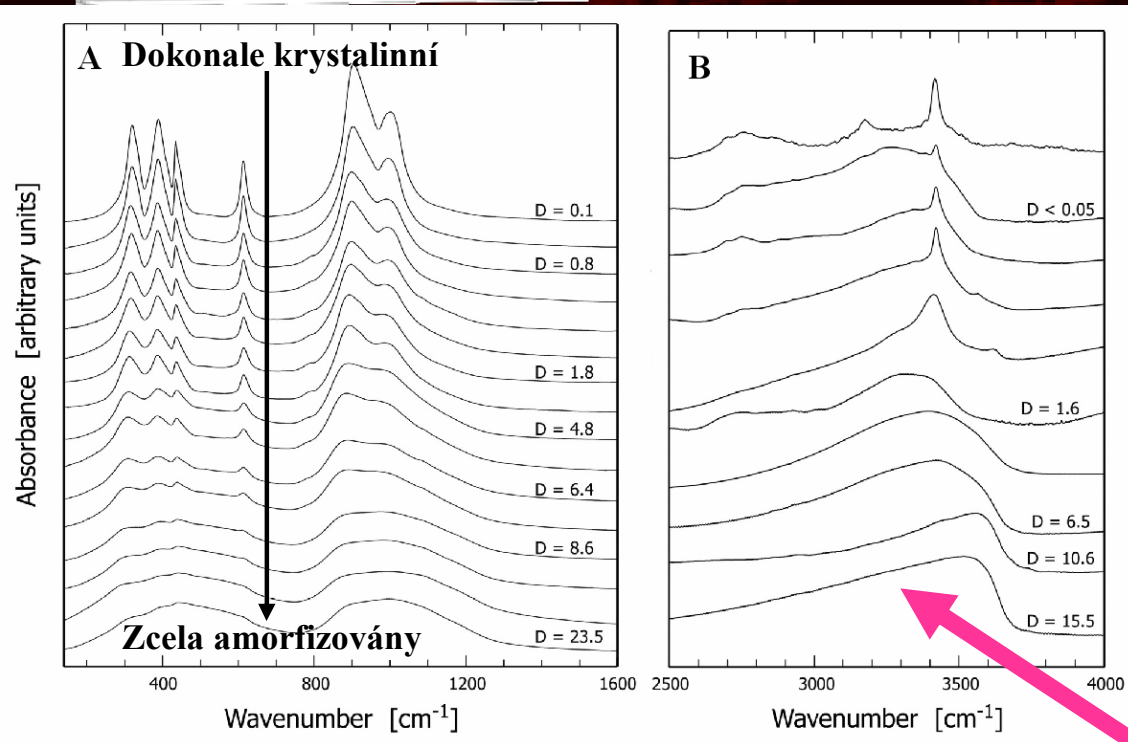
# Vliv okolní struktury na vibrace polyedrů



Polyedry v pravidelné struktuře deformovány interakcí s okolím  
**SYSTEMATICKY**

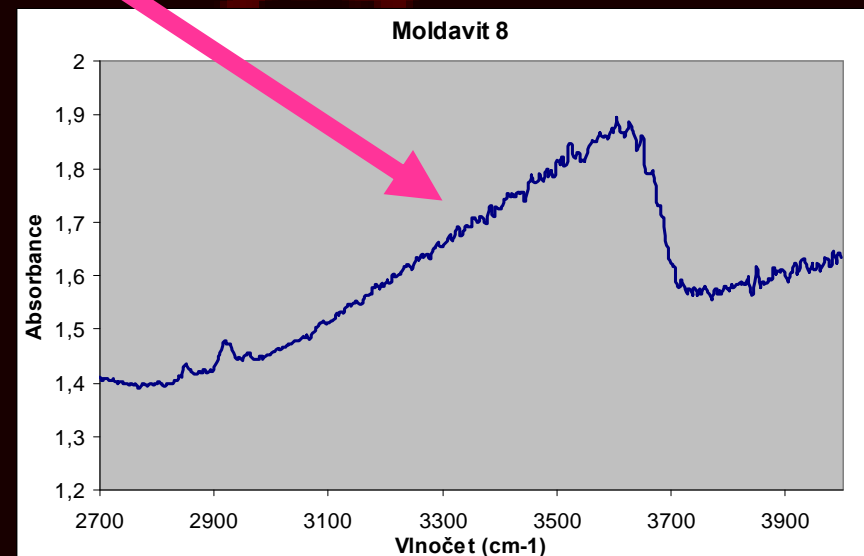
Vznik množství ostrých dobře definovaných a souměrných peaků, pleochroismus

Přítomnost více diskrétních peaků vlivem systematických deformací polyedrů u různě krystalinních vzorků zirkonu A) nízké vlnočty, strukturní módy, B) Oblast vibrací OH skupin (Nasdala et al. 2004, upr.)



Sklo (metamiktní vzorky)  
žádná pravidelnost struktury  
- nesystematické deformace polyedrů

Malé množství širokých nepravidelných peaků, žádný pleochroismus

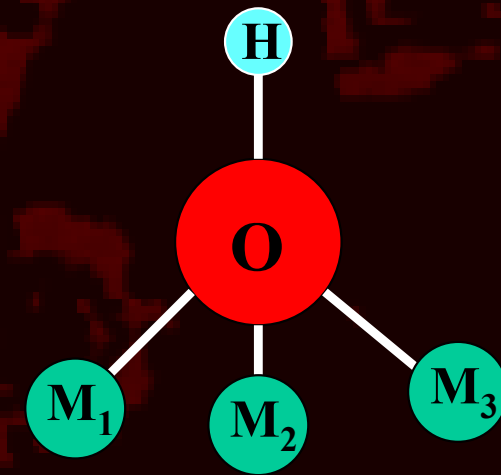
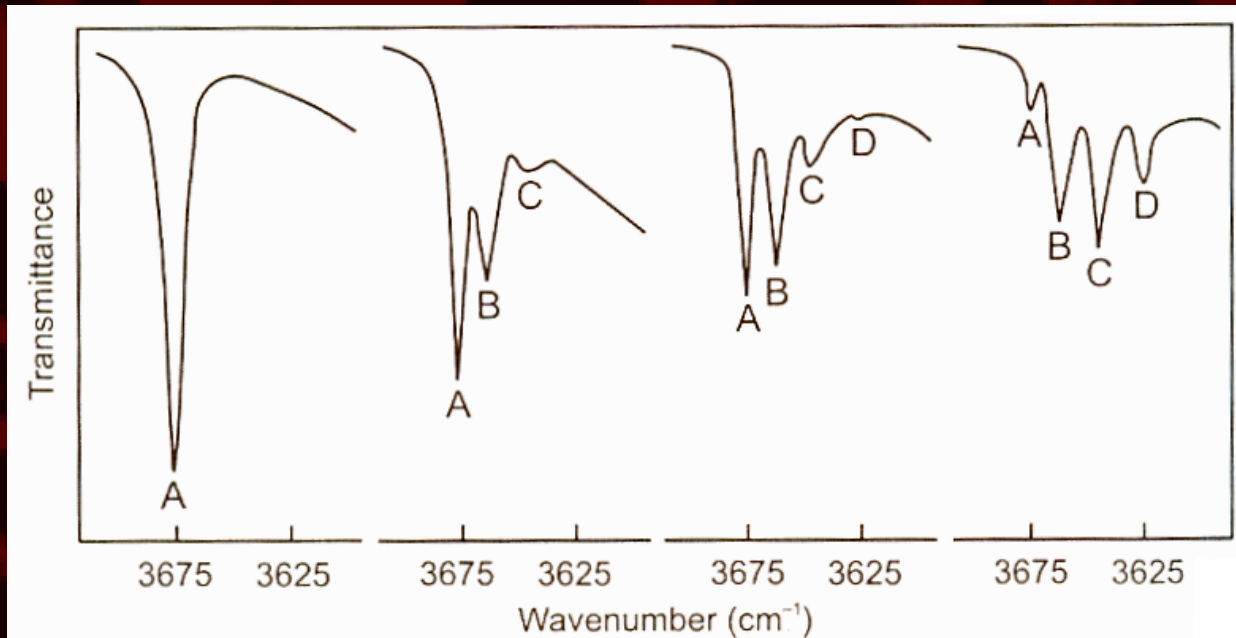


Moldavit (vltavín) - sklo

# Vliv lokálního chemického složení na rozštěpení peaků

 Rozdílná kombinace kationtů, vázaných ke kyslíku nesoucímu vodíkový atom, ovlivňuje sílu O-H vazby - vznik peaků na jiném vlnočtu

## Rozštěpení OH - absorpčního peaku v amfibolech série tremolit-aktinolit




**Rozčlenění absorpčních peaků na základě různé celkové elektronegativity kationtů vázaných k donorovému kyslíku v amfibolech série tremolit - feroaktinolit (Burns & Strens 1966). Odpovídající trojice kationtů na pozicích M:**

**A (Mg, Mg, Mg), B (Mg, Mg, Fe),  
C (Mg, Fe, Fe), D (Fe, Fe, Fe).**

**Schéma rozložení kationtů kolem vodík nesoucího kyslíku v amfibolu. Donorový kyslík je vázán ke třem kationtovým pozicím, do nichž může vstupovat Mg, či Fe**

# Odlišení komponent ve vzorku pomocí IR spektroskopie

---

 Na základě různé pevnosti vazeb a atomů jimi vázaných absorpce na jiných frekvencích (někdy charakteristických)

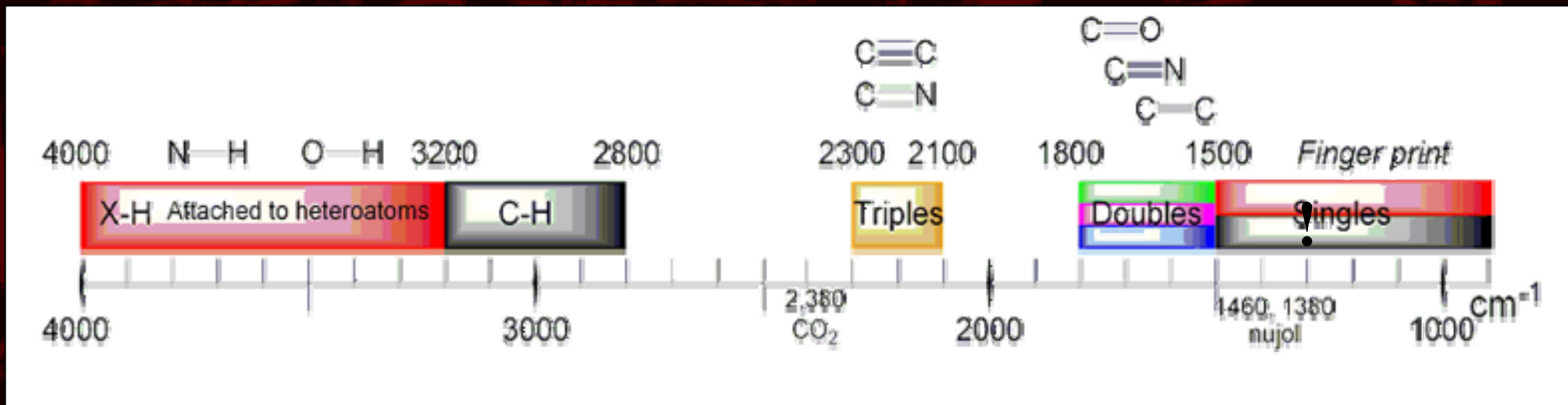
Odlišení funkčních skupin -  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ ...

Odlišení fází ?

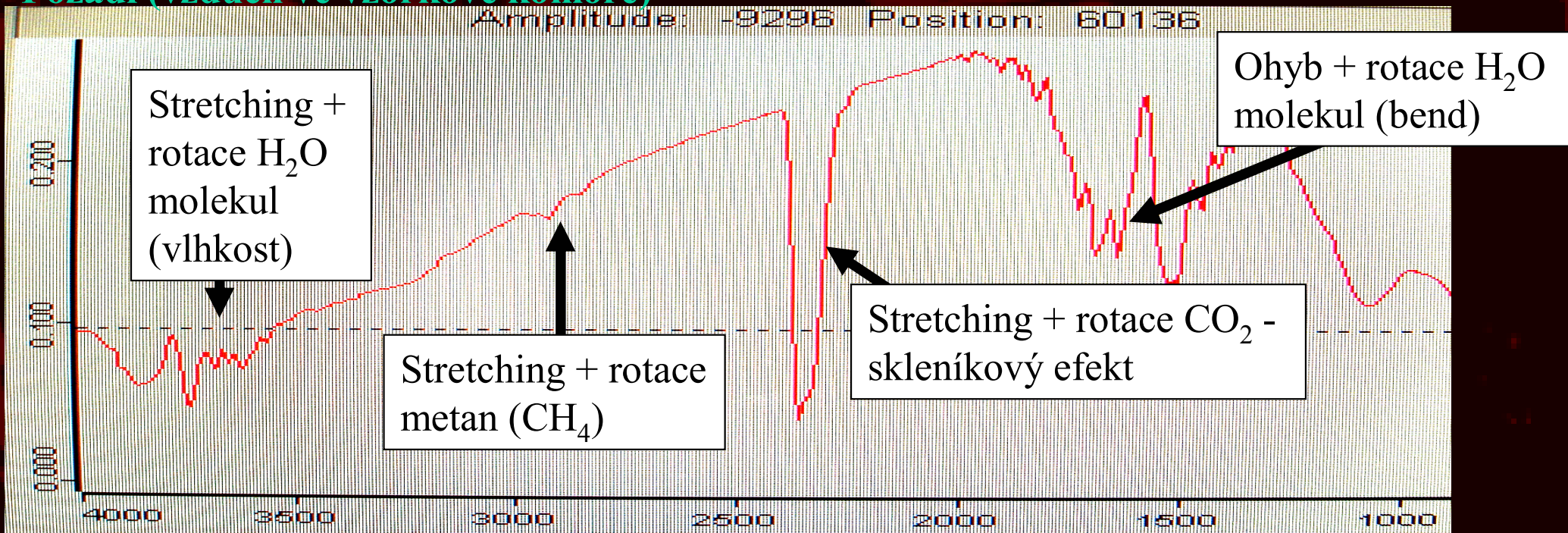
Zkoumána též oblast FIR, kde přítomny i tzv. strukturní módy (vibrace a ohyb celých částí krystalové mřížky)

Vhodné preparáty: vše, monokrystaly měřit nejlépe ATR (jinak nutný extrémně tenký výbrus)

# Typy rezonujících funkčních skupin v závislosti na vlnočtu použitého IR záření



## Pozadí (vzduch ve vzorkové komoře)



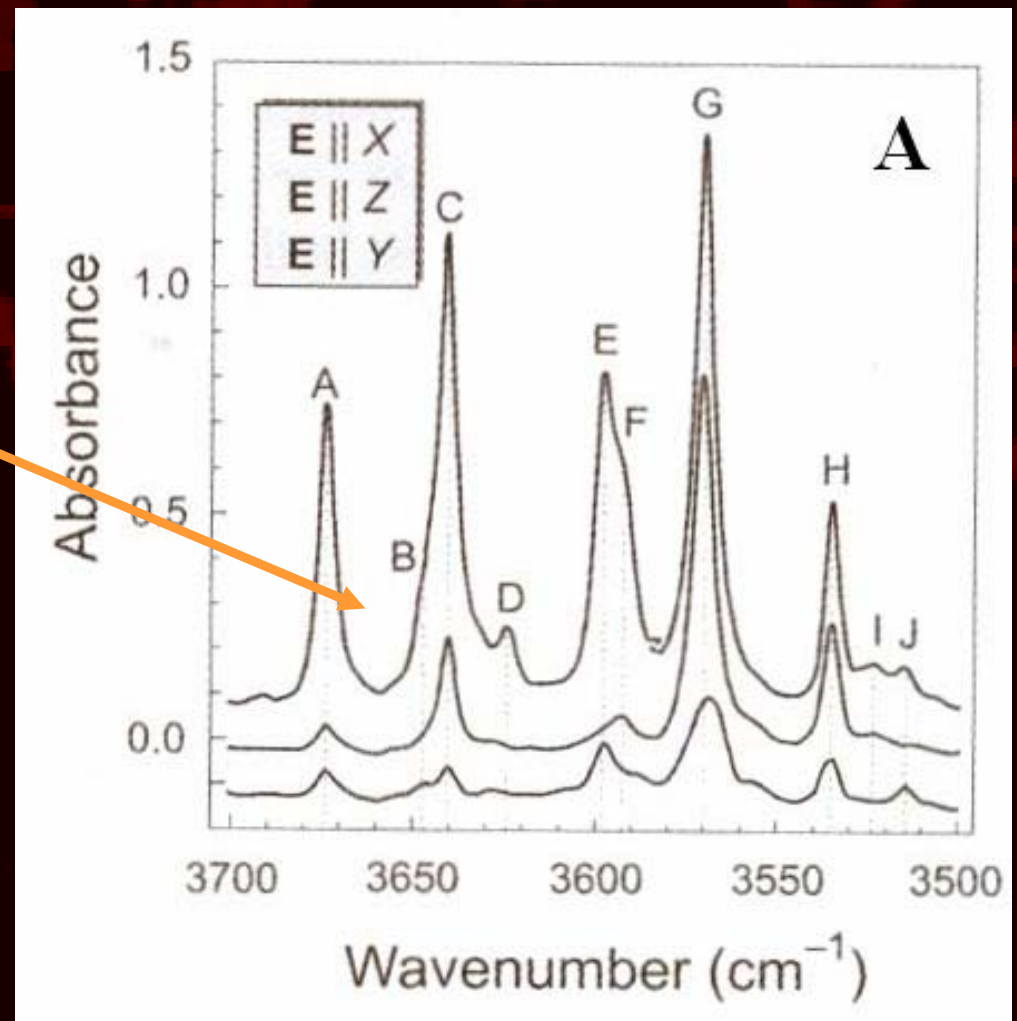
# "Fingerprinting" pomocí IR spektroskopie

 Prosté porovnání tvaru změřeného IR spektra s referenčním spektrem z databáze

Identifikace materiálů (pozor na směsi!!!) především izotropního charakteru, u anizotropních buď ve formě prášku či měřit nepol. svazkem - nebezpečí prepolarizace kvůli vícečetným odrazům na zrcadlech

Opět možnost odlišit funkční skupiny

Vhodné preparáty: izotropní média (kapaliny, plyny, pryskyřice, izotropní minerály; prášek v KBr tabletě či měření nepolarizovaným svazkem



Polarizované spektrum OH - absorpční oblasti olivínu podél hlavních optických směrů

# Problém prepolarizace

 Odraz světla od určité plochy způsobuje jeho polarizaci

## Polarizace světla odrazem



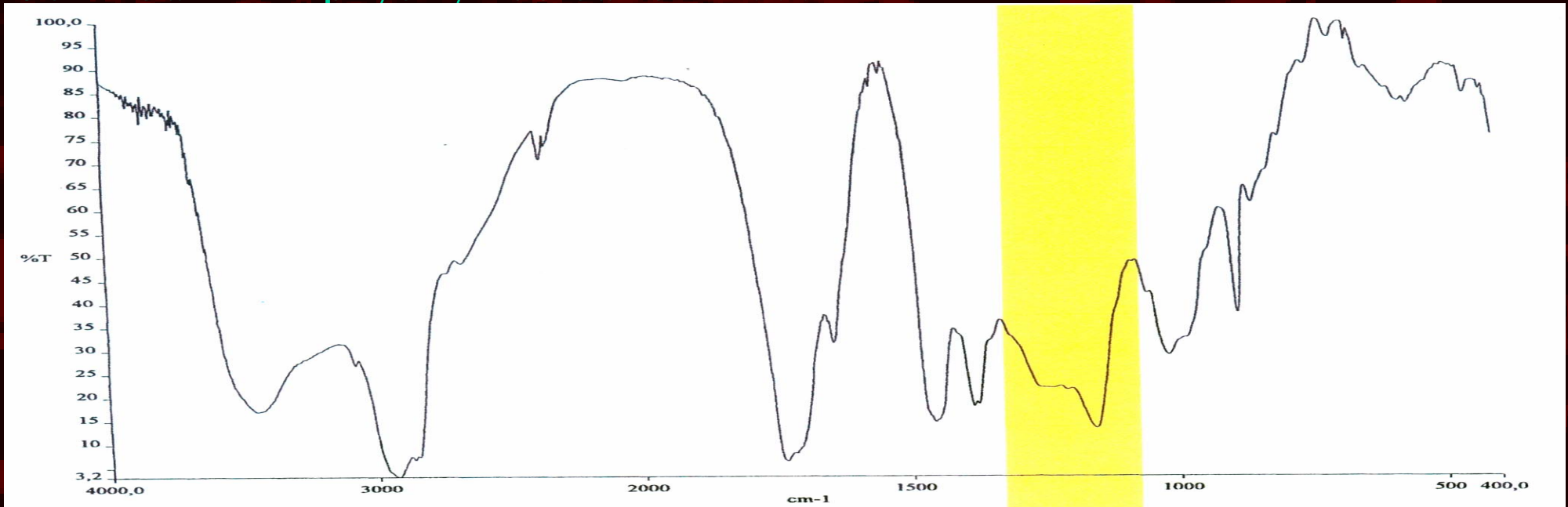
Polarizátor rovnoběžně se směrem kmitů E světla

Polarizátor kolmo na směr kmitů E světla

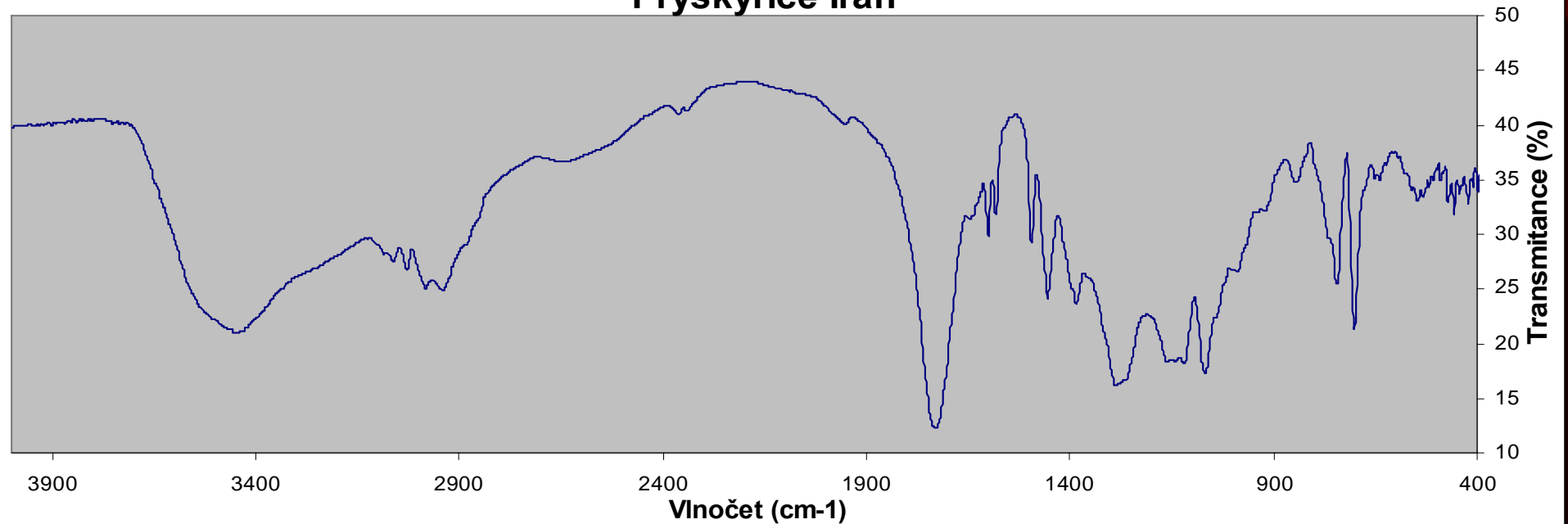
Odraz světla od vlhkého bláta v záplavové oblasti

# "Fingerprinting" pomocí IR spektroskopie

Je zkoumaná pryskyřice sukcinin???



Pryskyřice Irán





# Overtony a kombinační módy

---



## Overtony (vyšší harmonické frekvence)

K resonanci oscilátoru nedochází pouze při jeho základní rezonanční frekvenci, ale i při jejích celistvých násobcích

Příklad: rezonanční frekvence: 20Hz

1. overtone (1. vyšší harmonická f.):  $2 \cdot 20\text{Hz} = 40\text{ Hz}$

Vlnočet se změní analogicky!



## Kombinační módy

Dvě (nebo více) rezonančních frekvencí se mohou sečíst a vytvořit do určité míry "směsnou resonanci"

Příklad: rezonanční frekvence 1: 20Hz

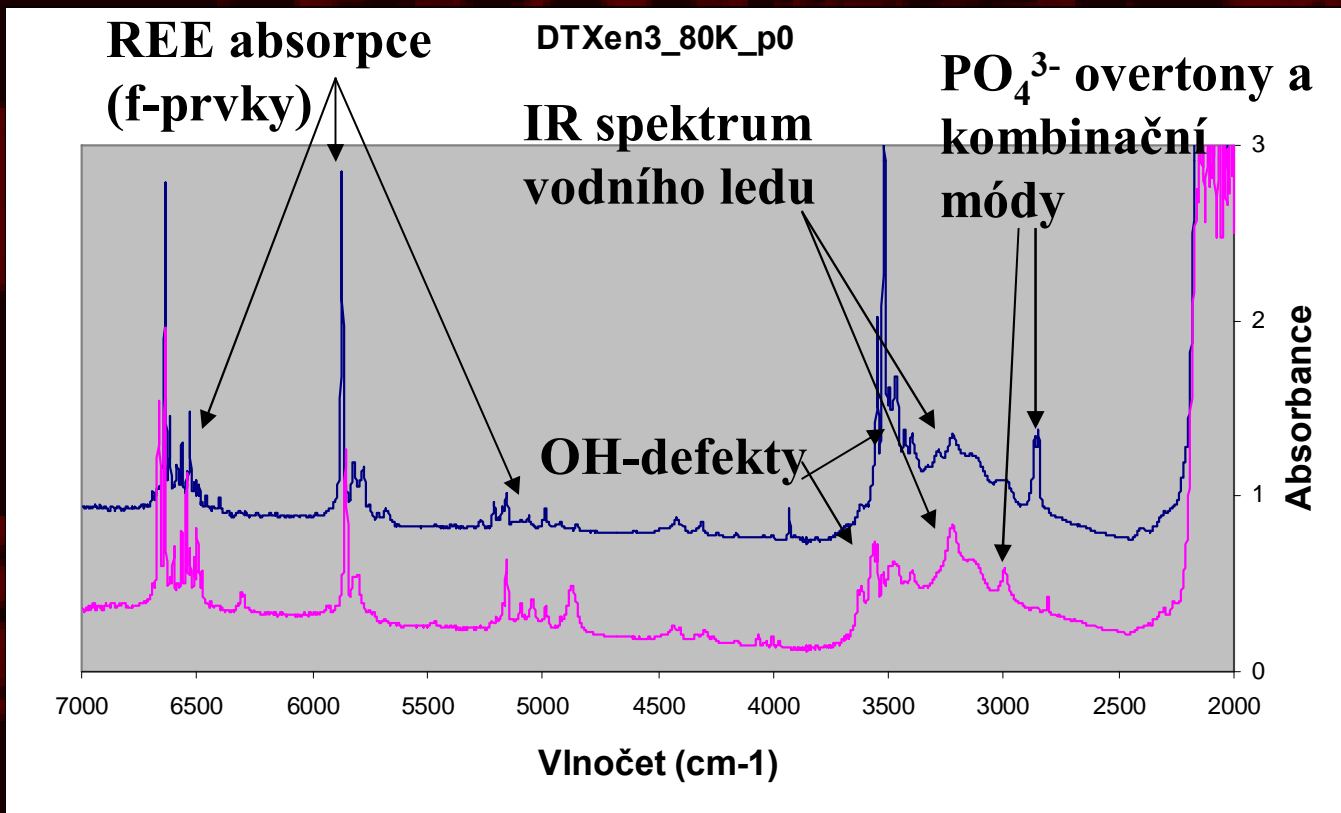
rezonanční frekvence 2: 40 Hz

výsledný kombinační mód:  $20+40 = 60\text{ Hz}$

Vlnočet se změní analogicky!

# Peaky overtonů, kombinační módů, jiných spektrálních jevů a artefaktů

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
overtony a  
kombinační  
módy

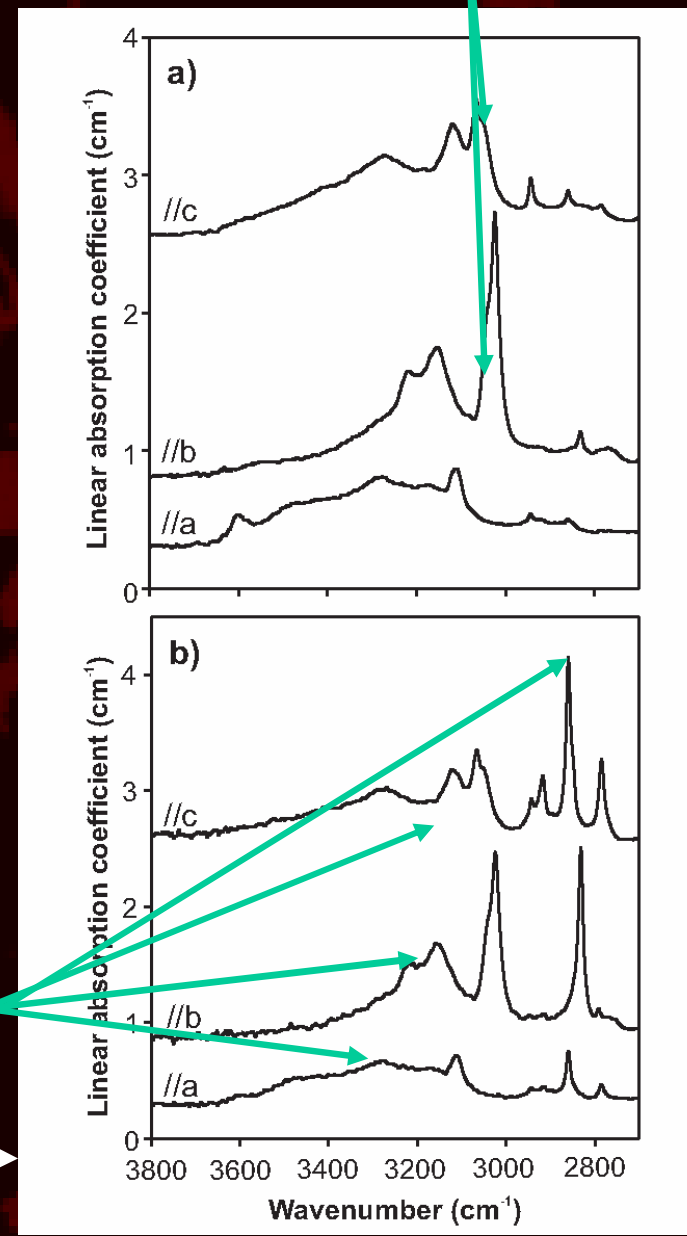


Xenotim Ibitiara, BRA

Inkluze, šum...

OH - defekty

Baryt a) Pohla, DE b) Příbram

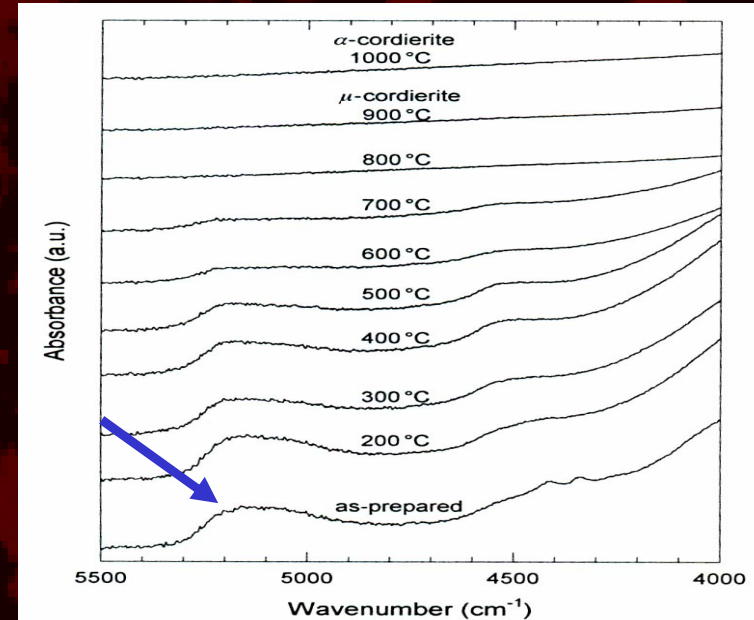


# Užitečné overtóny a kombinační módy



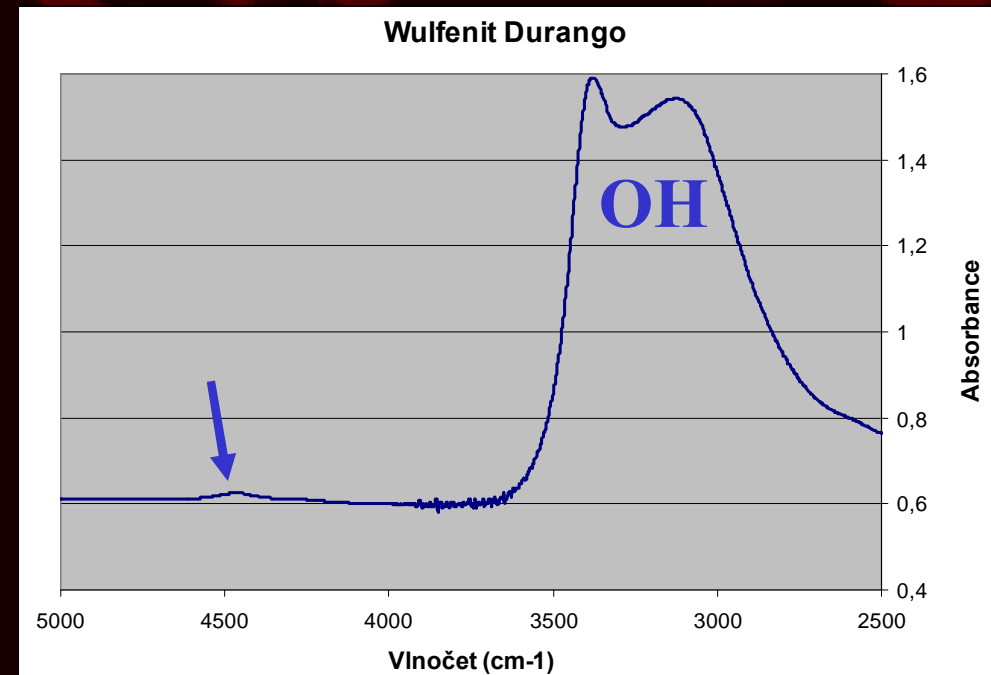
Kombinační mód  
stretching H<sub>2</sub>O  
(3600 cm<sup>-1</sup>) + ohyb  
(1600 cm<sup>-1</sup>) na **5200 cm<sup>-1</sup>**

Důkaz přítomnosti strukturně  
vázané vody přímo v minerálu



Kombinační mód  
stretching OH (3500 cm<sup>-1</sup>)  
+ ohyb (3500 cm<sup>-1</sup>) na **4500  
cm<sup>-1</sup>**


Důkaz přítomnosti strukturně  
vázaných OH skupin přímo v  
minerálu



Pozor na cizorodé inkluze pev. fází !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

# Měření koncentrace absorbující komponenty IZOTROPNÍ MÉDIA

---

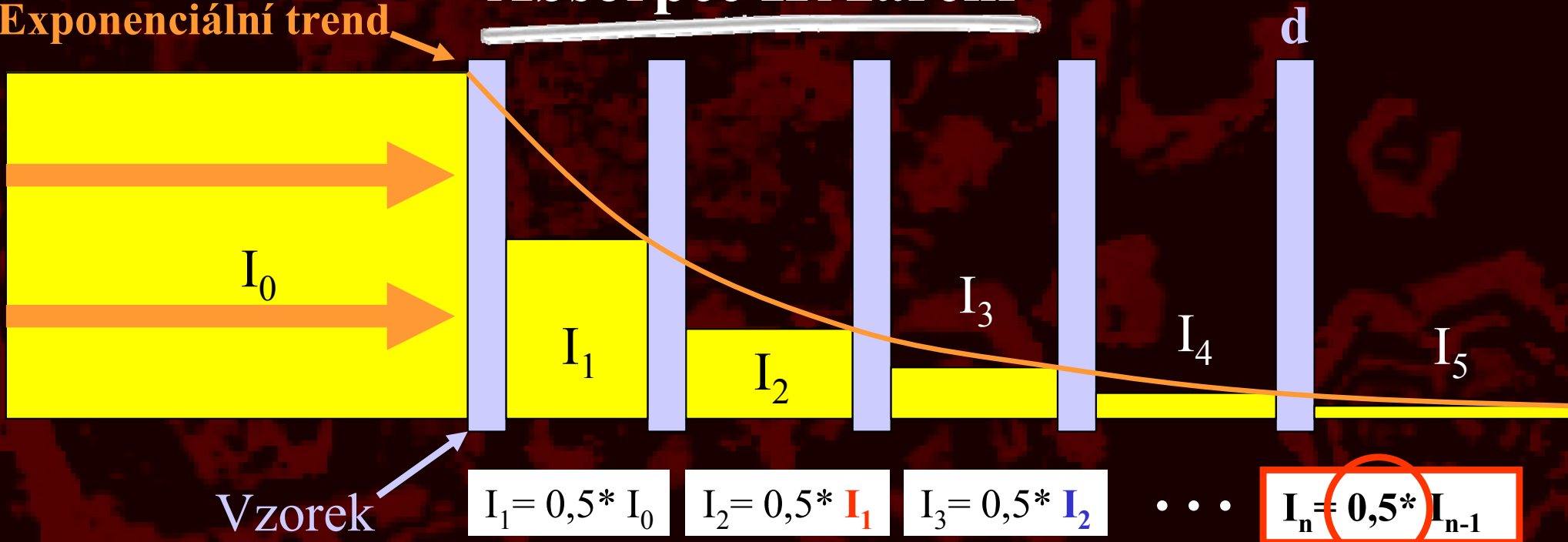
 Absorpční peaky v IR spektru mají různou amplitudu v závislosti na tloušťce preparátu a koncentraci absorbující komponenty ve vzorku

Po náležité kvantifikaci míry absorpce daného peaku/peaků možno vypočítat koncentraci absorbující komponenty

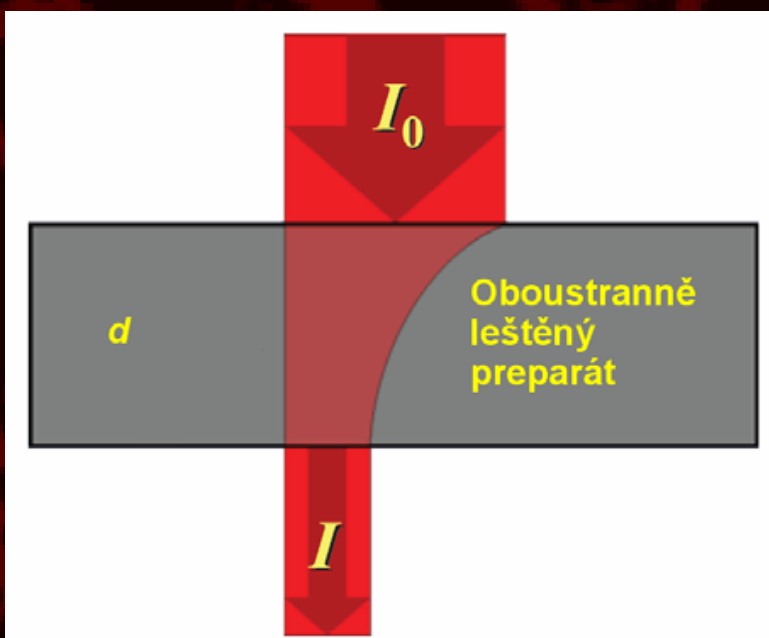
KBr tablety - nutno předem znát hmotnostní podíl vzorku smíchaného s KBr v tabletě !! (celý vzorek sám o sobě dodatečně "zředěn" KBr)

# Absorpce IR záření

Exponenciální trend



## Beerův zákon



Výsledná intenzita menší

Absorpční koeficient

$$I = I_0 * e^{-\mu d}$$

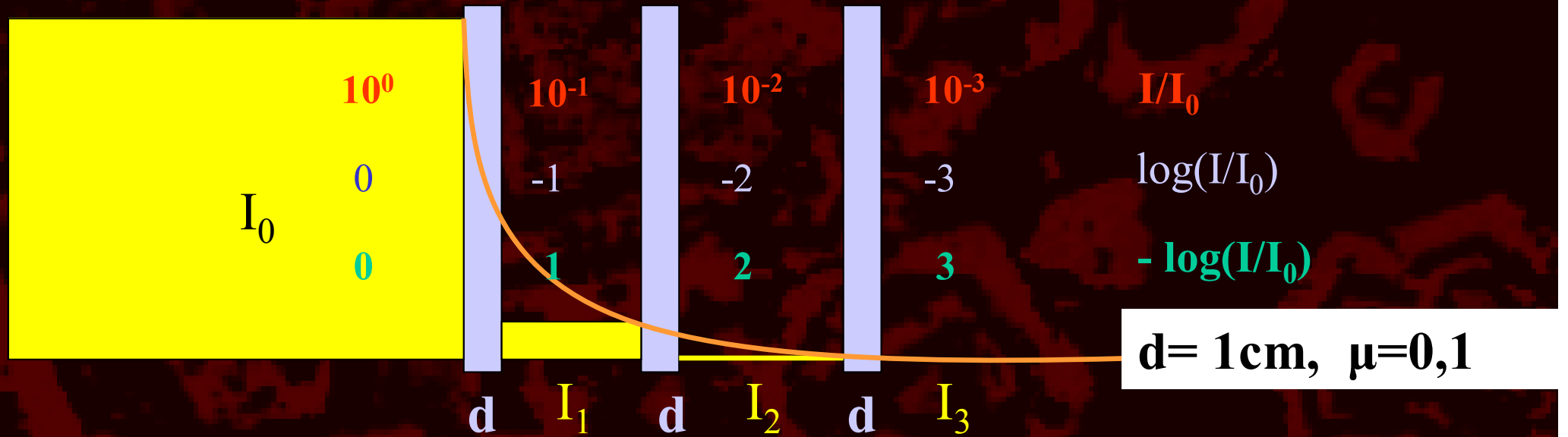
Výsledná intenzita

Počáteční intenzita

Základ přír. logaritmu

Tloušťka preparátu

# Transmittance vs. absorbance

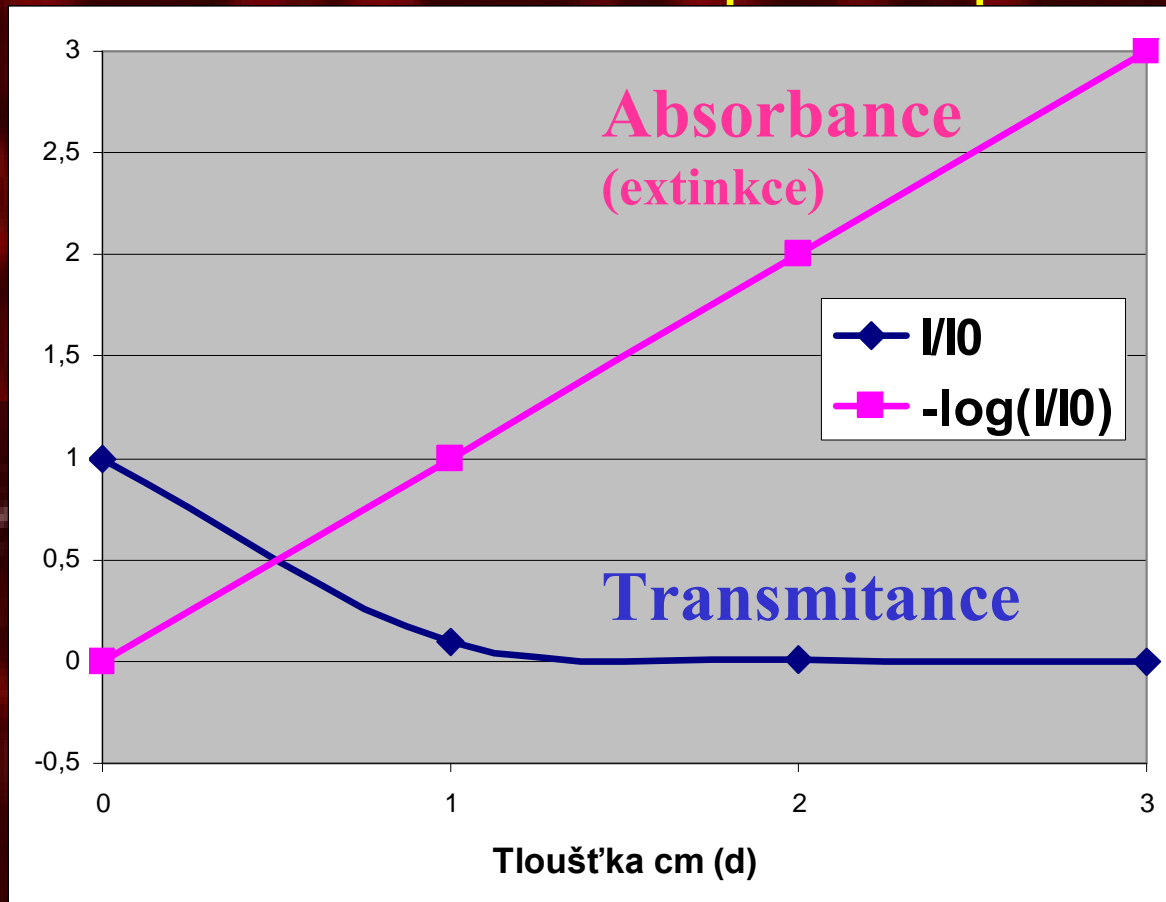
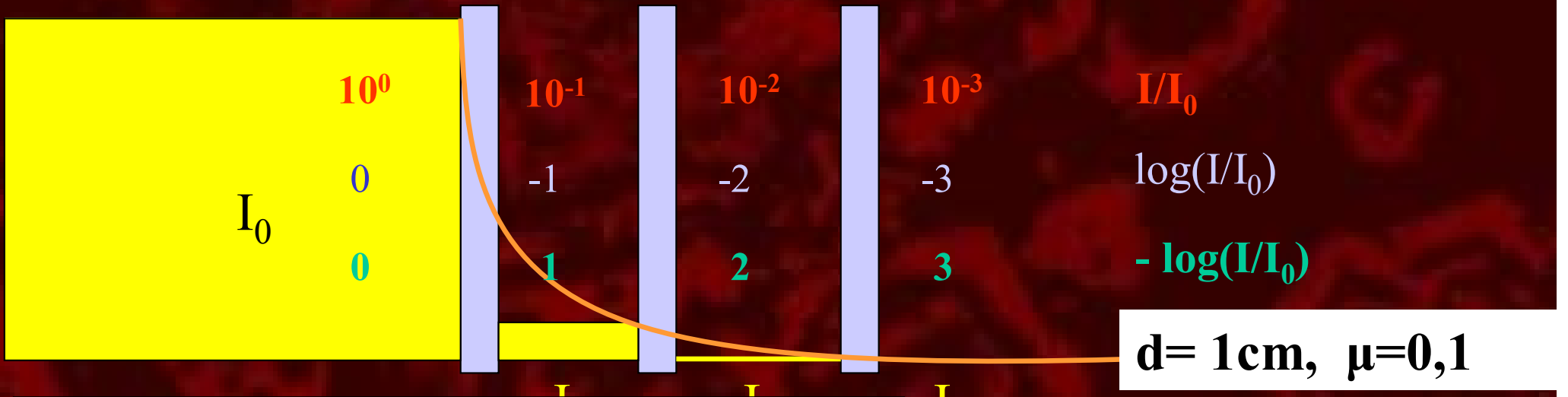


$$I_1 = 0,1 * I_0 = I_0 * 10^{-1}$$

$$I_2 = 0,1 * I_1 = 0,1 * 0,1 * I_0 = 0,01 * I_0 = I_0 * 10^{-2}$$

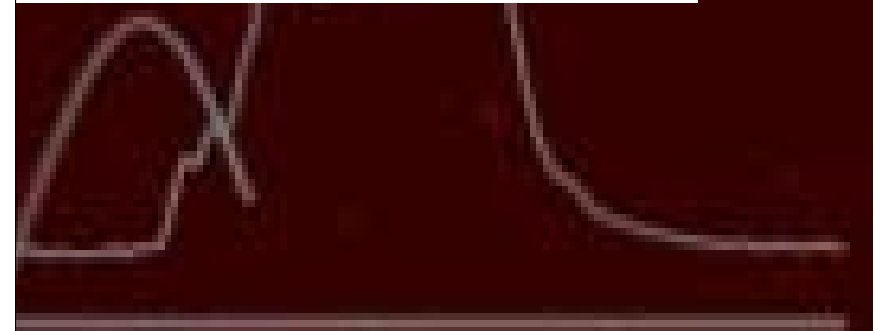
$$I_3 = 0,1 * I_2 = 0,1 * 0,1 * 0,1 * I_0 = 0,001 * I_0 = I_0 * 10^{-3}$$

# Transmittance vs. absorbance

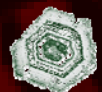
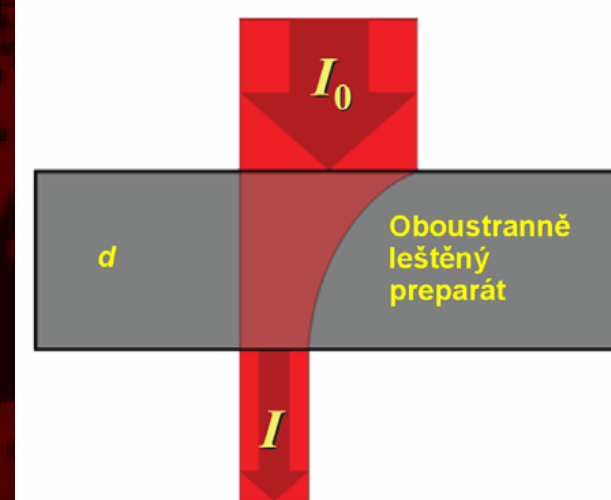


$I_1 = 0,01 * I_0 = I_0 * 10^{-2}$

$I_2 = 0,001 * I_0 = I_0 * 10^{-3}$

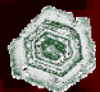


# Kvantifikace míry absorpce IR záření



Transmittance (T)

$$T = I / I_0 \quad [* 100\%]$$



Absorbance (A)

$$A = - \log(T) = - \log (I / I_0 )$$



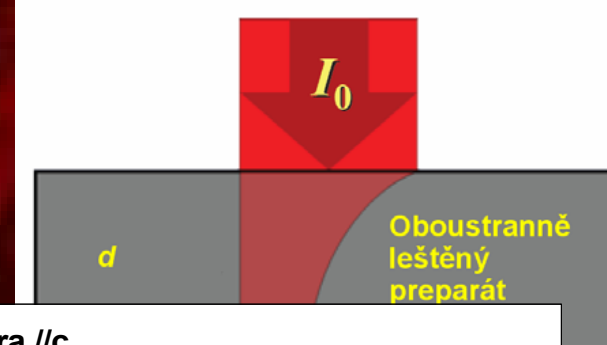
Lineární absorpční koeficient ( $\alpha$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$$\alpha = A / d \quad d - \text{tloušťka vzorku}$$

Absorbance dělená tloušťkou preparátu v cm

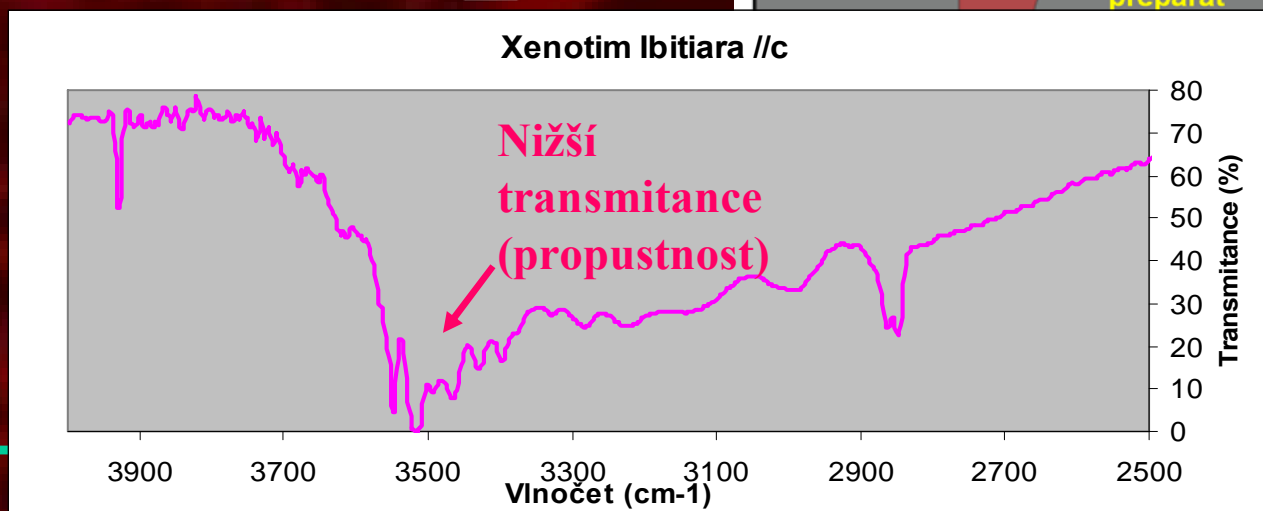


# Kvantifikace míry absorpce IR záření



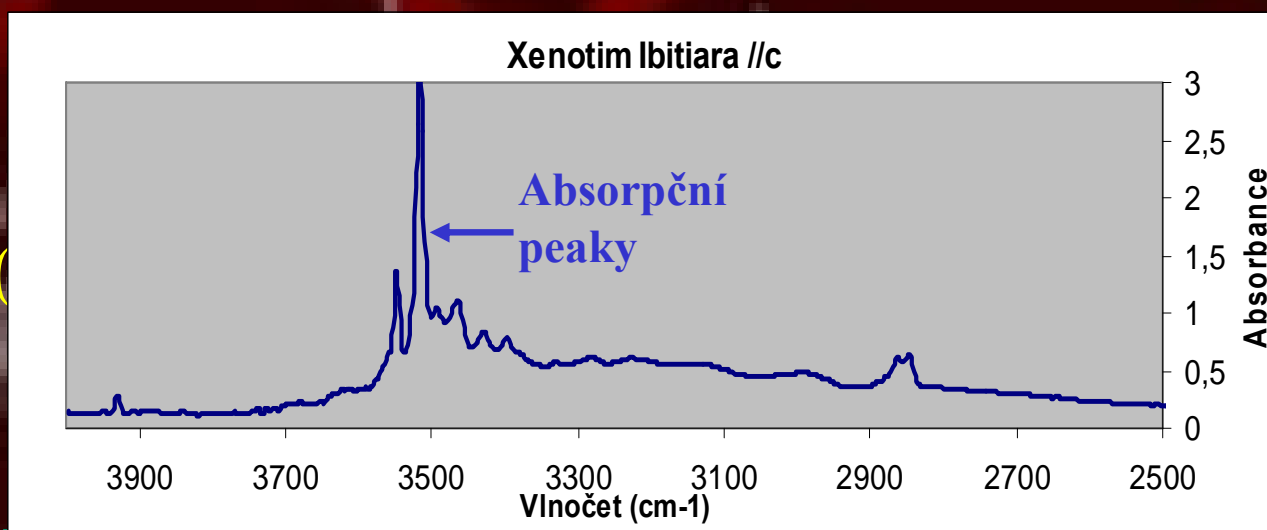
Transmittance (T)

$$T = I / I_0 \quad [* 100\%]$$



Absorbance (A)

$$A = -\log(T) = -\log(I / I_0)$$

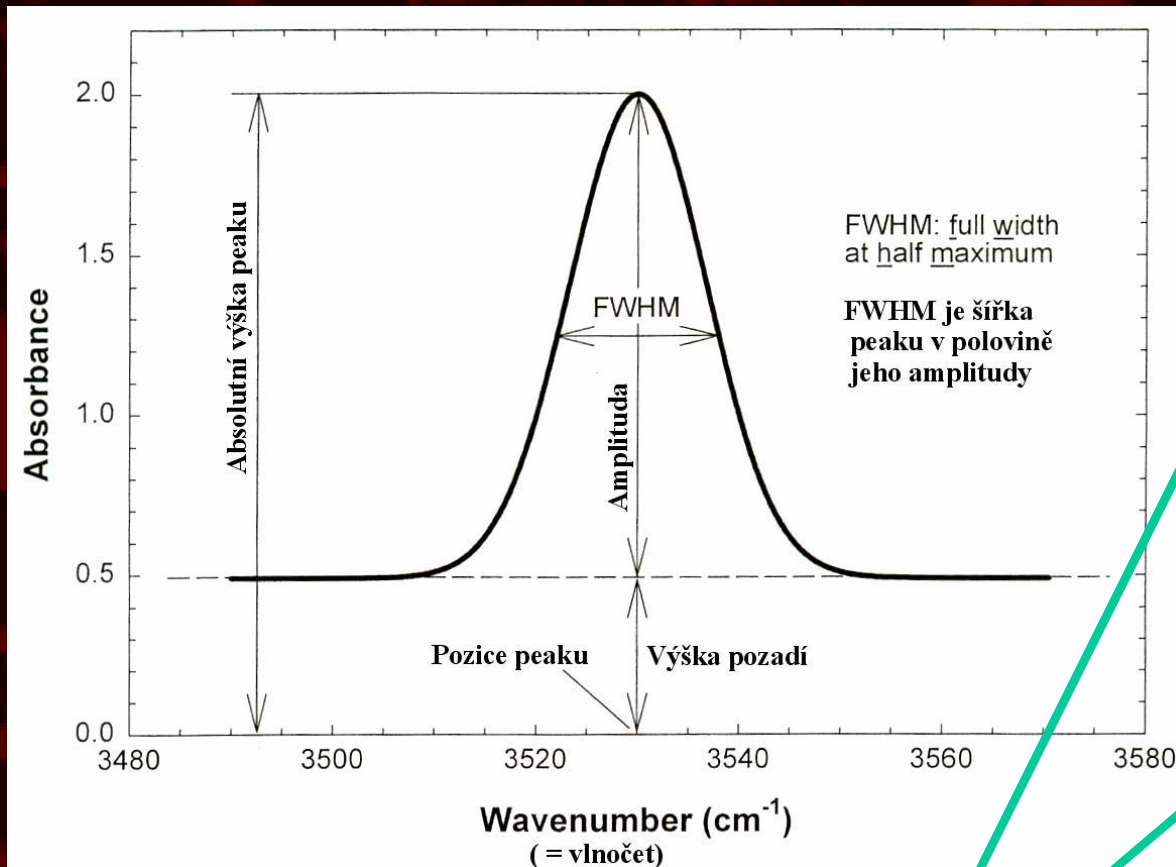


Lineární absorpční koeficient ( $\alpha$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$$\alpha = A / d \quad d - \text{tloušťka vzorku}$$

Absorbance dělená tloušťkou preparátu v cm

# Lineární vs. integrální absorbance



## Důležité vlastnosti peaku

 **Děleno tloušťkou preparátu [cm]**

Lineární absorbní koeficient [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Integrální absorbní koeficient [ $\text{cm}^{-2}$ ]

 **Lineární absorbance**

Číselně rovna amplitudě daného peaku

Spektrum musí být znázorněno v jednotkách absorbance!

Bezrozměrná

 **Integrální absorbance**

Plocha pod křivkou daného peaku

Přibližně rovna amplitudě daného peaku \* FWHM

Spektrum musí být znázorněno v jednotkách absorbance!

Jednotka  $\text{cm}^{-1}$  !!!

# Stanovení koncentrace absorbéru



Míra absorpce IR záření závislá i na koncentraci absorbéru v preparátu

## Lambert-Beerův zákon

Lineární závislost mezi absorbancí **A** (absorpčním koeficientem  **$\alpha$** ) a koncentrací absorbéru **c**

$$\text{Absorbance} \rightarrow A = \epsilon * c * d$$

↑  
molární absorpční koeficient

← tloušťka preparátu [cm]

Absorpční koeficient

$$\alpha = A/d = \epsilon * c$$

← koncentrace

V případě stopových koncentrací stačí zhotovit tlustší vzorek !!!



$$c = A/(\epsilon * d)$$
$$c = \alpha/\epsilon$$

# Molární absorpční koeficient $\epsilon$ , výsledné jednotky koncentrace

- Charakterizuje přímou úměrnost mezi absorbancí  $A$  (absorpčním koeficientem  $\alpha$ ) a koncentrací absorbéru

$$\alpha = \epsilon * c$$

Přímá úměrnost veličin x a y

$$y = k * x$$

Koeficient přímé úměrnosti k

- Jednotky  $\epsilon$  závislé na použitém typu absorbance/abs. koeficientu

Lineární absorbance/abs. koeficient [--]:  $l * \text{mol}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}} * \text{cm}^{-1}$

Integrální absorbance/abs. koeficient [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $l * \text{mol}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}} * \text{cm}^{-2}$

- Jednotky výsledné koncentrace:  $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{l}$

Obskurní - nutný další přepočet na wt%.

Molární hmotnost absorbující složky [ $\text{g} * \text{mol}^{-1}$ ]

$$c[\text{wt}\%] = c[\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{l}] * (0,1 * M_{\text{specie}}) / \rho_{\text{min}}$$

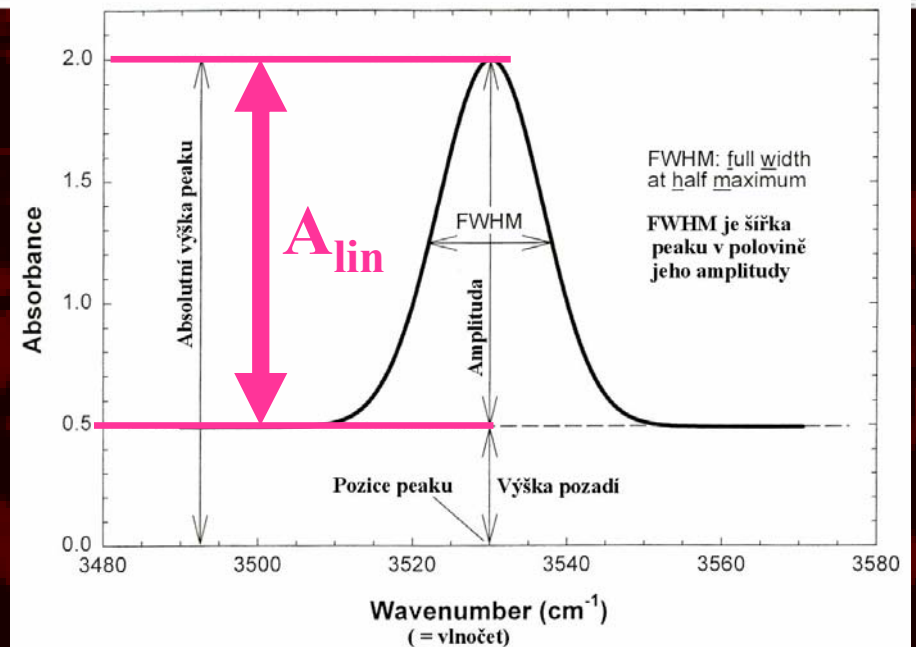
← hustota minerálu [ $\text{g} * \text{cm}^{-3}$ ]

# Lineární versus integrální absorpční veličiny

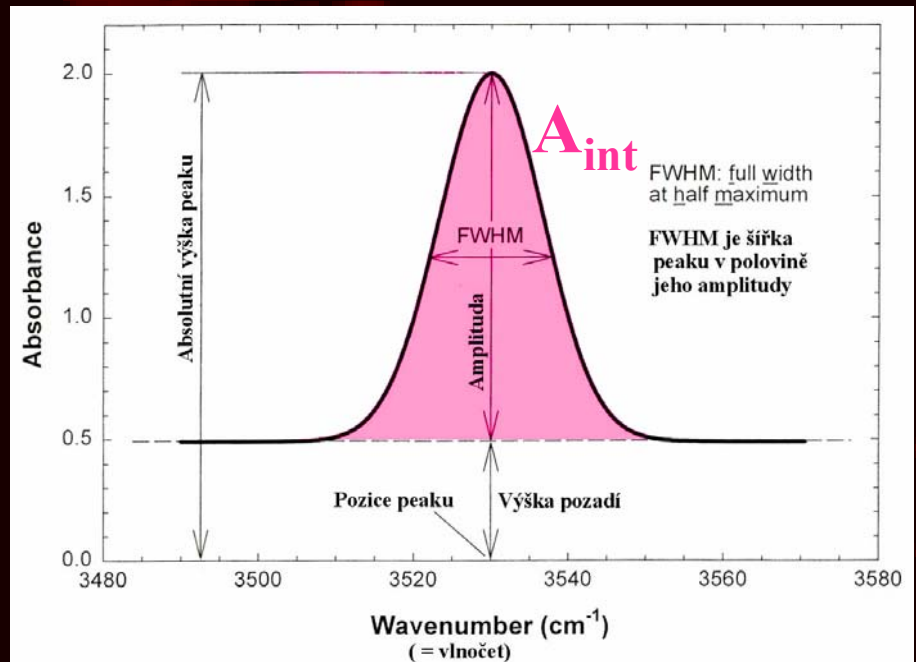
## CO JE VÝHODNĚJŠÍ?



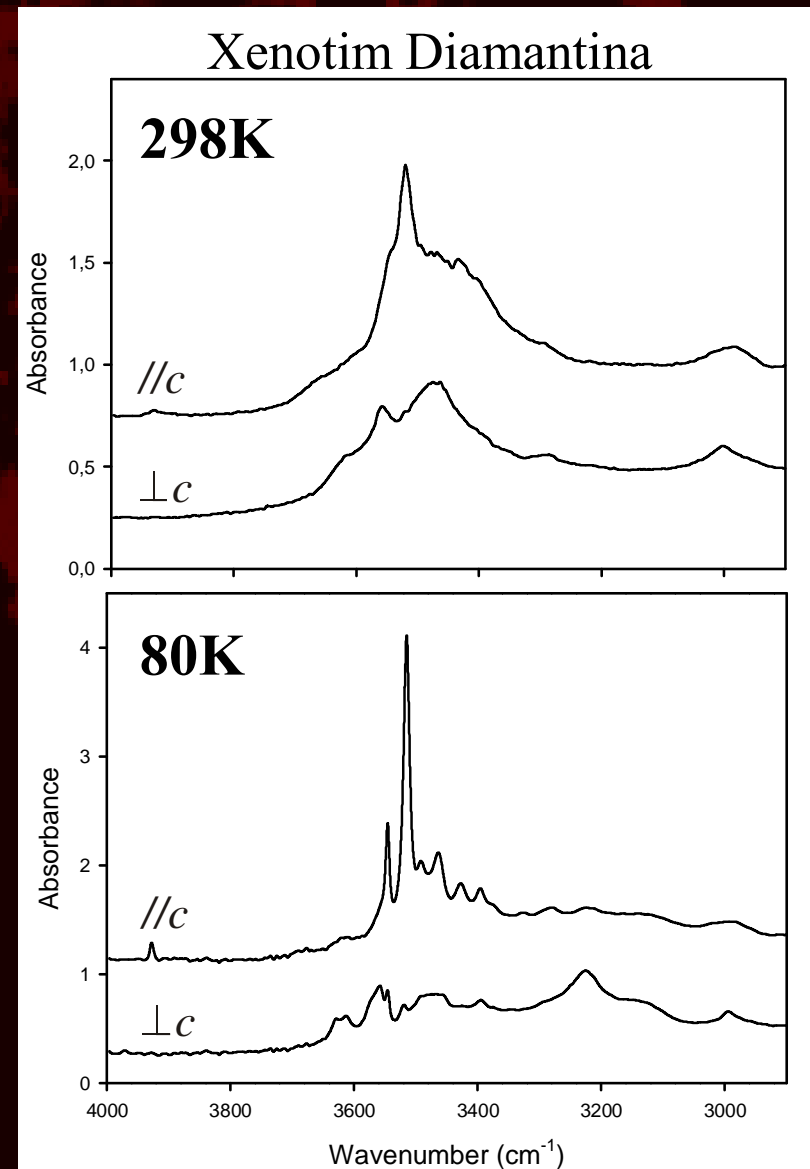
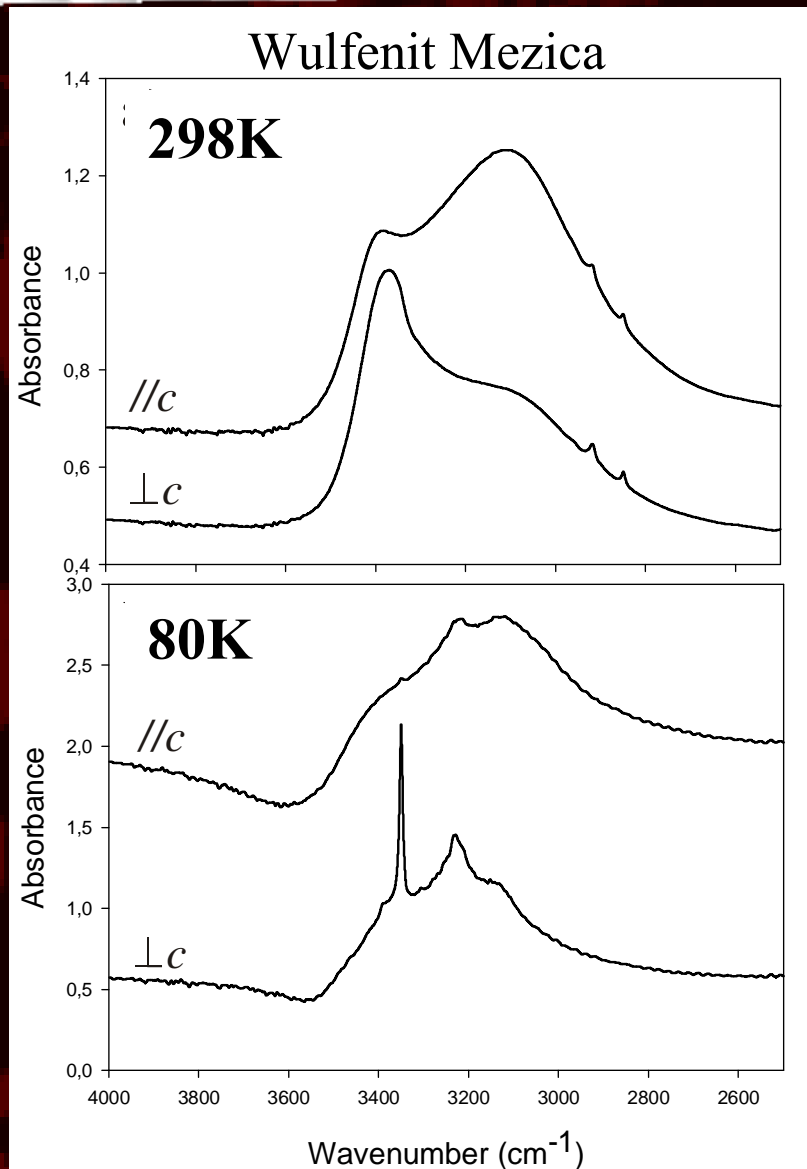
Lineární podoba - bere v potaz pouze amplitudu peaků



Integrální podoba - plocha pod peakem



# Měření wulfenitu za normální a snížené teploty



Amplituda peaků silně závislá na teplotě vzorku!!!



Plocha pod peaky zůstává víceméně konstantní !!!

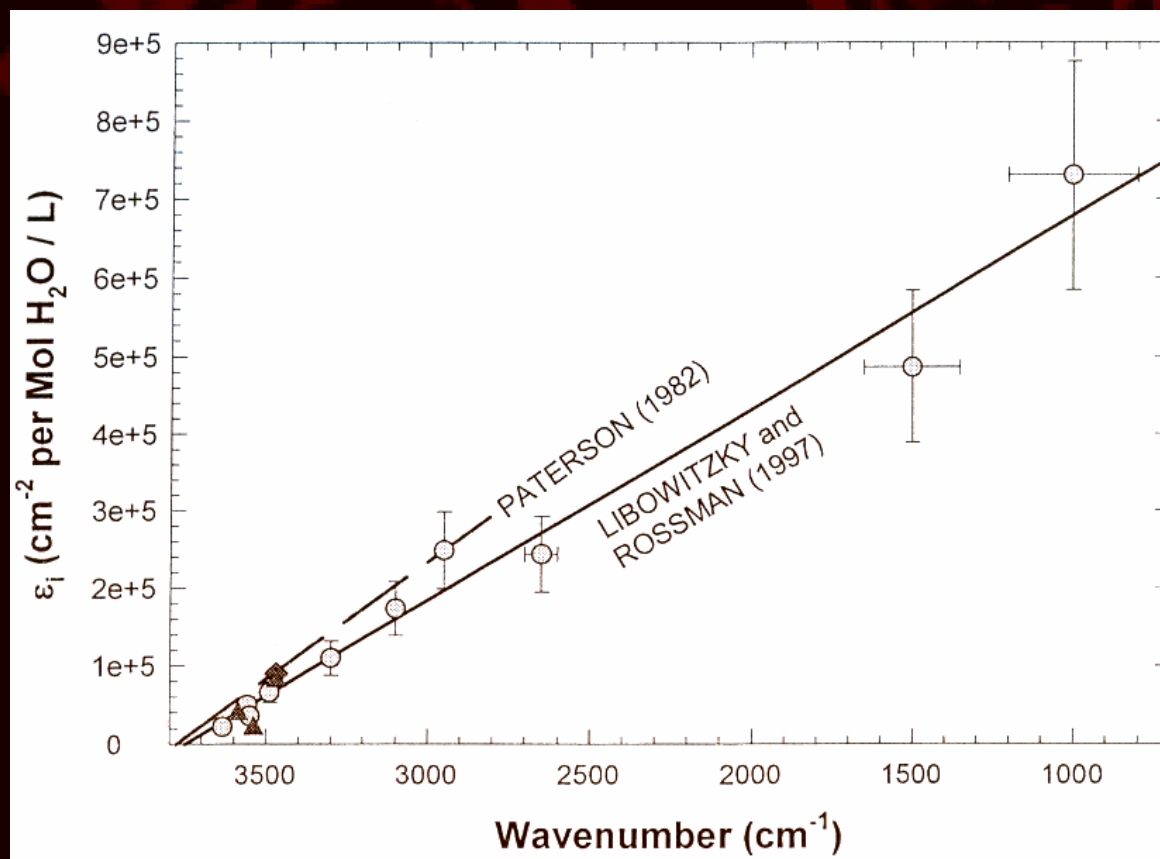
# Stanovení hodnoty molárního absorpčního koeficientu $\epsilon$

Stanovení koncentrace absorbéru nezávislými metodami, následná korelace s absorbancí peaků ve spektru

Nezávislé metody stanovení koncentrace OH/H<sub>2</sub>O : Proton MAS-NMR, Karl-Fischerova titrace, NRA...

Odvození hodnoty  $\epsilon$  ze známých trendů

Lineární korelace  $\epsilon$  s vlnočtem středů peaků v případě vodných specií - více variant!!!



# Postup stanovení obsahu vody v izotropním minerálu (granátu)



Zjistit plochu pod křivkou IR spektra znázorněného v podobě absorbance  $\underline{A}$

Nutno fitovat pomocí PeakFitu a extrahovat numerická data



Stanovit či odvodit molární absorpční koeficient  $\underline{\epsilon}$

Pro vlnočety těžiště OH absorpcí odečíst  $\epsilon$  z korelačního trendu (Libowitzky and Rossman 1997)



Zjistit tloušťku vzorku v cm  $\underline{d}$

Mikrometrické měřidlo, paměť



Zjistit hustotu vzorku minerálu v  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   $\underline{\rho}$  a molární hmotnost absorbéru v  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $\underline{M}_{\text{specie}}$

Pyknometr, přibližná hodnota hustoty minerálu např. pomocí údajů z [www.mindat.org](http://www.mindat.org)

Mol. hmotnost výpočtem pomocí periodické tabulky



Vypočíst koncentraci ve wt% pomocí upraveného vztahu

$$c[\text{wt}\%] = A/(\epsilon*d) * (0,1*M_{\text{specie}})/\rho_{\text{min}}$$



# Cvičení I

Seznámení s programem Peakfit v.4

tipy na **SMYSLUPLNÉ** fitování IR spekter (příklad granát)

Výpočet koncentrace  $\text{H}_2\text{O}$  v granátu s použitím získaných údajů

Fitování IR spektra xenotimu měřeného za normální teploty příklad  
problémů s odlišením jednotlivých peaků v IR spektru

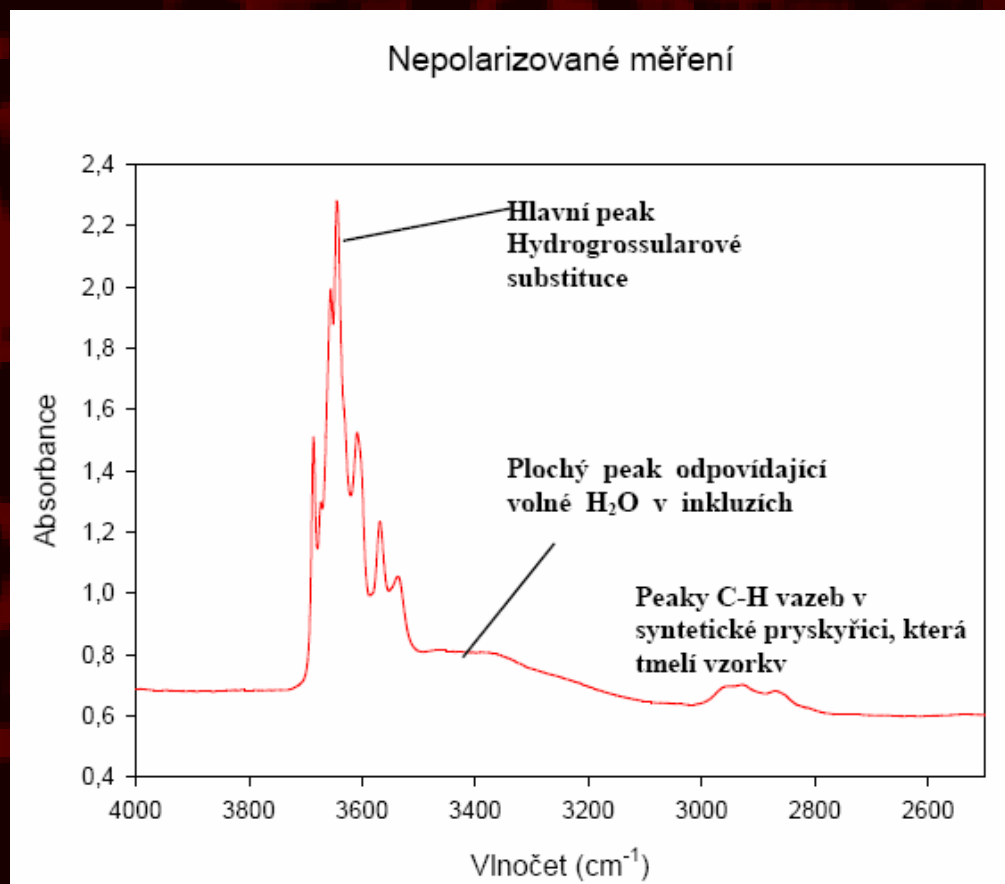
Fitování IR spektra xenotimu po doplňkových informacích z IR  
spektra tohotéž vzorku za 80 K

# Vzhled IR spekter granátů

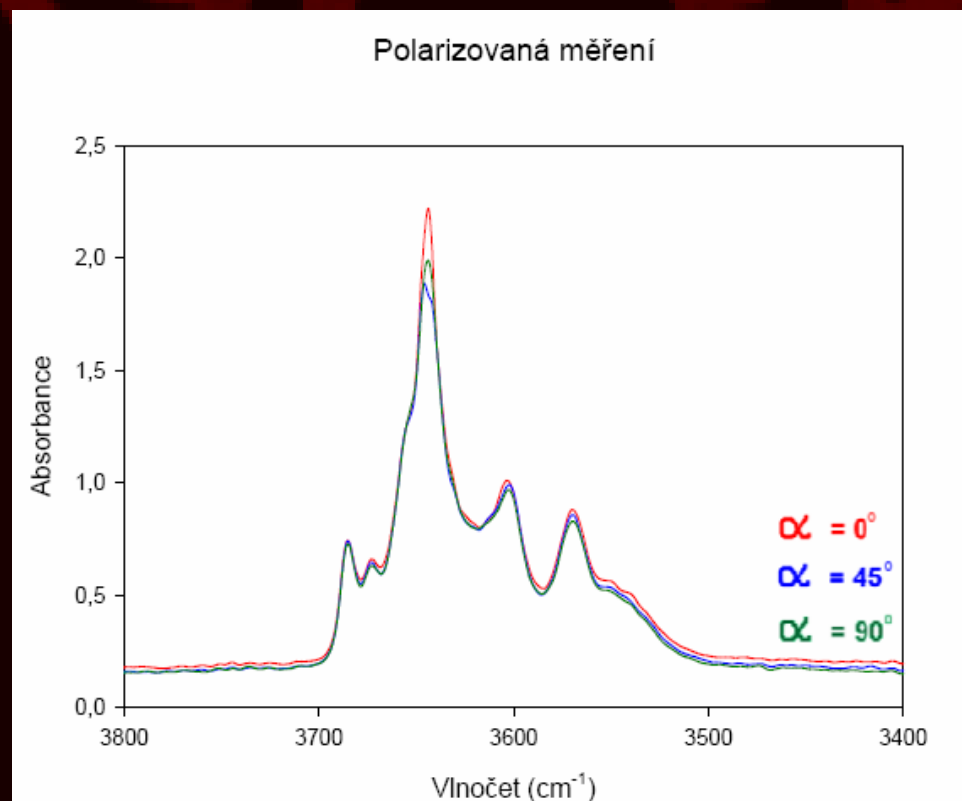
Všechna spektra načtena ve směru kolmém na (110)

Typické jevy v OH spektrální oblasti granátu typu grossular – andradit.

Oba grafy: vzorek ST-12H, Moravské Bránice (krystal z dutiny)









Amplituda, počet a pozice peaků ve spektru nezávislá na směru kmitání polarizovaného IR svazku – spektra granátu se chovají izotropně.



# Zkoumaný granát - fakta

---

-  Grossular/andradit  $\text{Grs}_{70}\text{Adr}_{30}$
-  Tloušťka leštěného preparátu  $300\ \mu\text{m} = 0,03\ \text{cm}$
-  Izotropní minerál (při měření polarizovaným IR svazkem stále stejný tvar spektra)  
Nutno fitovat pomocí PeakFitu a extrahovat numerická data
-  Hustota grossular/andradit  $3,6 - 3,8\ \text{gcm}^{-3}$  (3,594 - [www.mindat.org](http://www.mindat.org))
-  Molární hmotnost  $\text{H}_2\text{O}$  cca.  $18\ \text{gmol}^{-1}$   
 $M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2) + 0,5M(\text{O}_2) = 2\ \text{gmol}^{-1} + 16\ \text{gmol}^{-1} = 18\ \text{gmol}^{-1}$
-  Spousta publikací o IR spektrech tohoto minerálu

# Výpočet koncentrace H<sub>2</sub>O - co již známe

Chceme

Molární absorpční koeficient

$$c[\text{wt}\%] = A / (\epsilon * d) * (0,1 * M_{\text{specie}}) / \rho_{\text{min}}$$

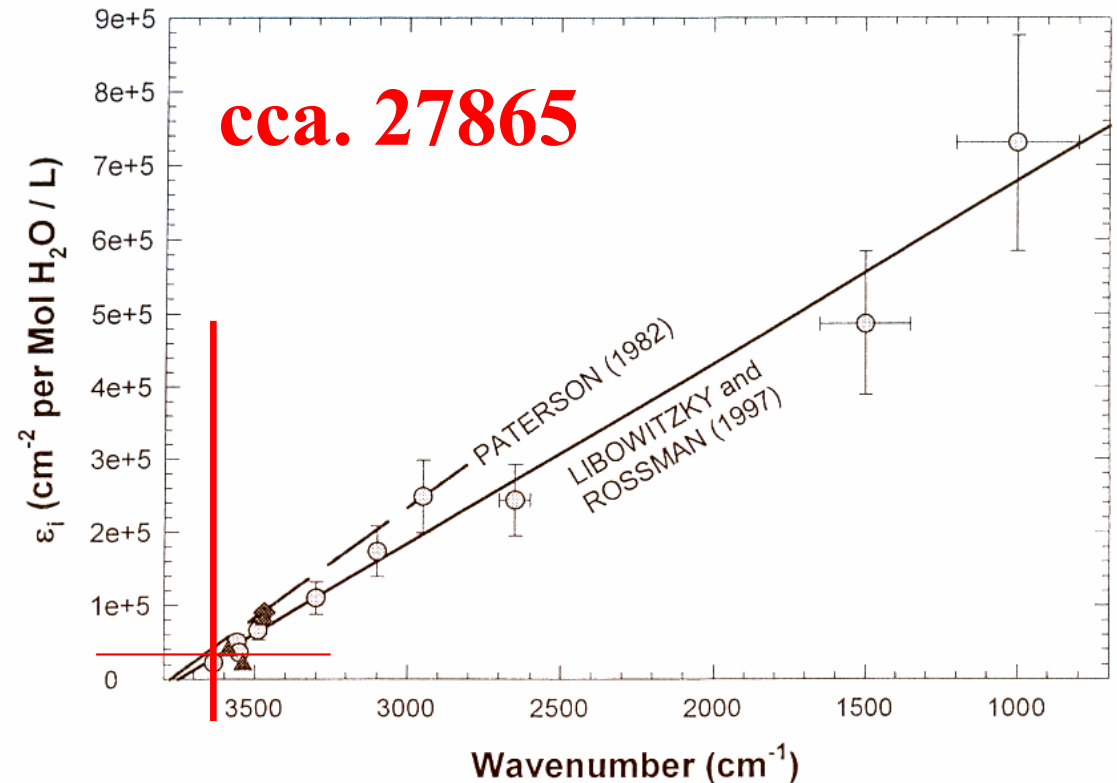
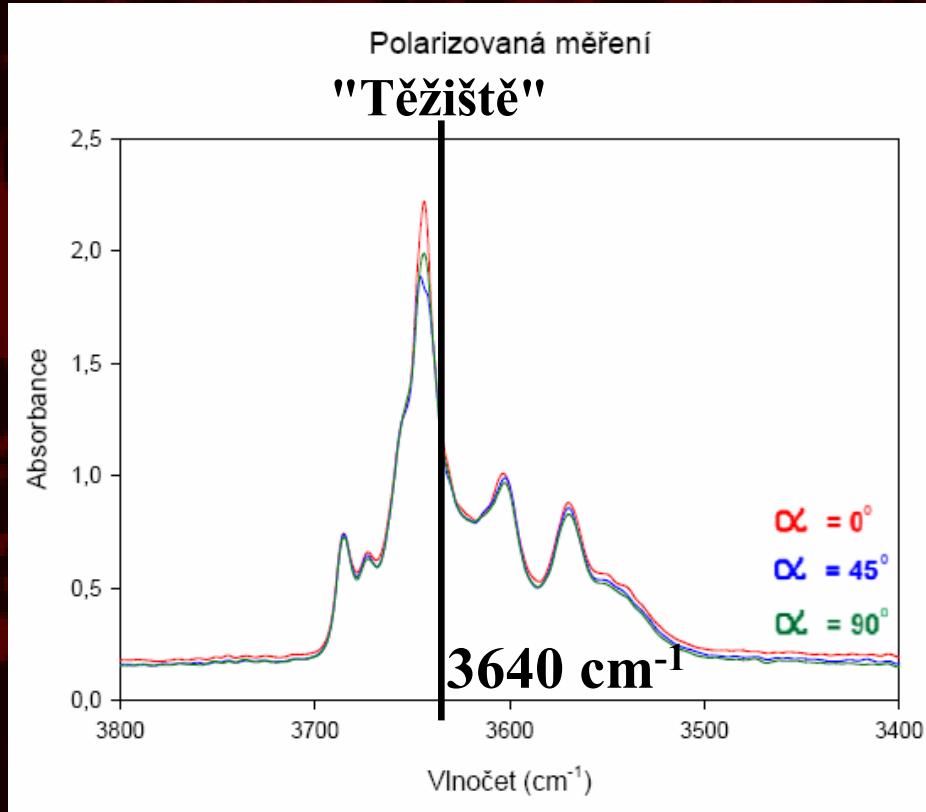
Celková absorbance spojená s OH absorpcemi

**INTEGRÁLNÍ VARIANTA !!!!**

# Odvození molárního absorpčního koeficientu



Podle všeobecného trendu vlnočet -  $\epsilon$  (Libowitzky & Rossmann 1997)



$$\epsilon_i = 246,6 * [3753 - \check{\nu}(\text{cm}^{-1})] \quad (\text{Libowitzky \& Rossman 1997}) \quad \check{\nu} - \text{vlnočet}$$



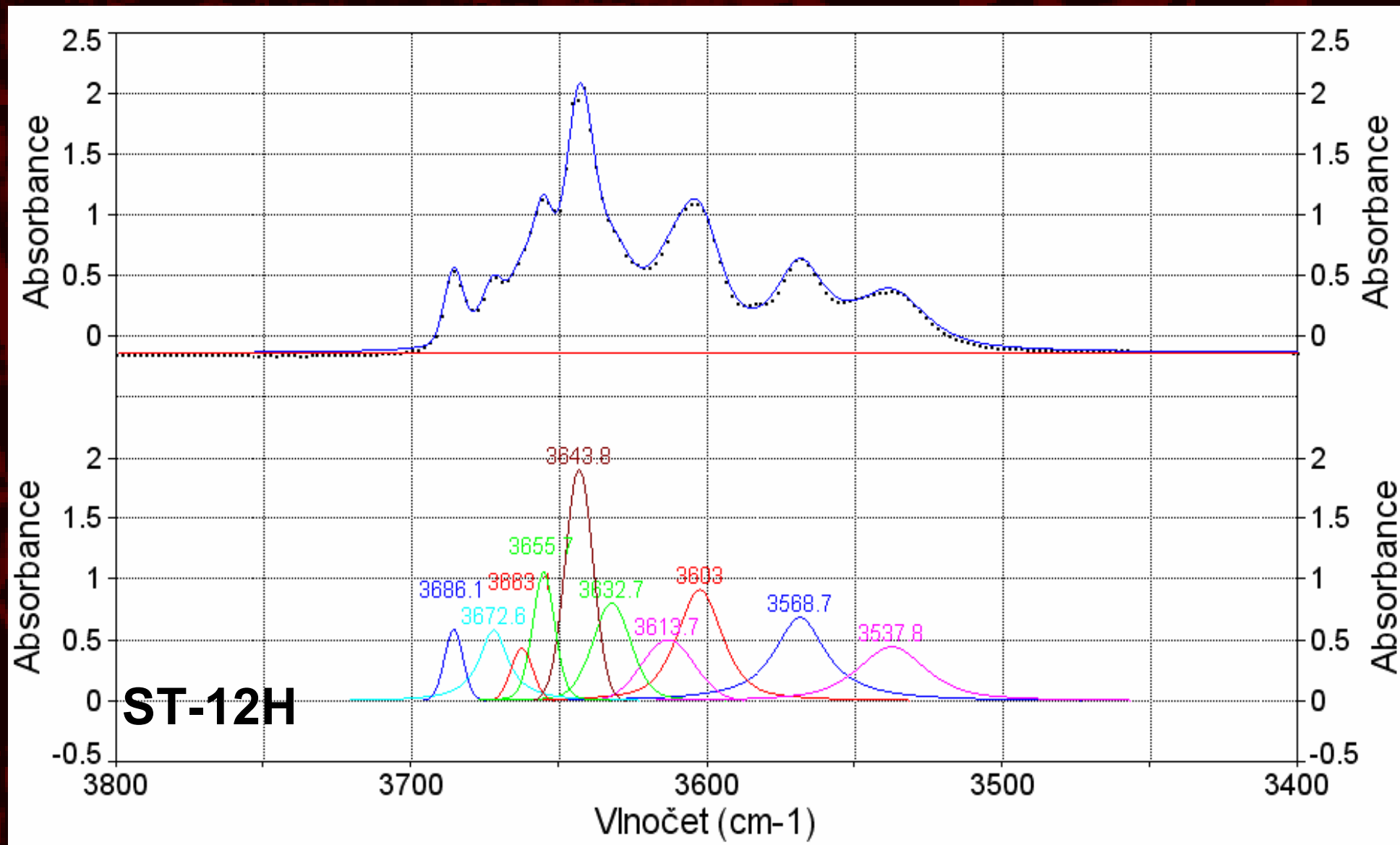
Literatura - kalibrace přesně na granát Grs/Adr **KOLIK???**  
(Maldener 2003)

# Zjištění integrální absorbance

## Peakfit v.4

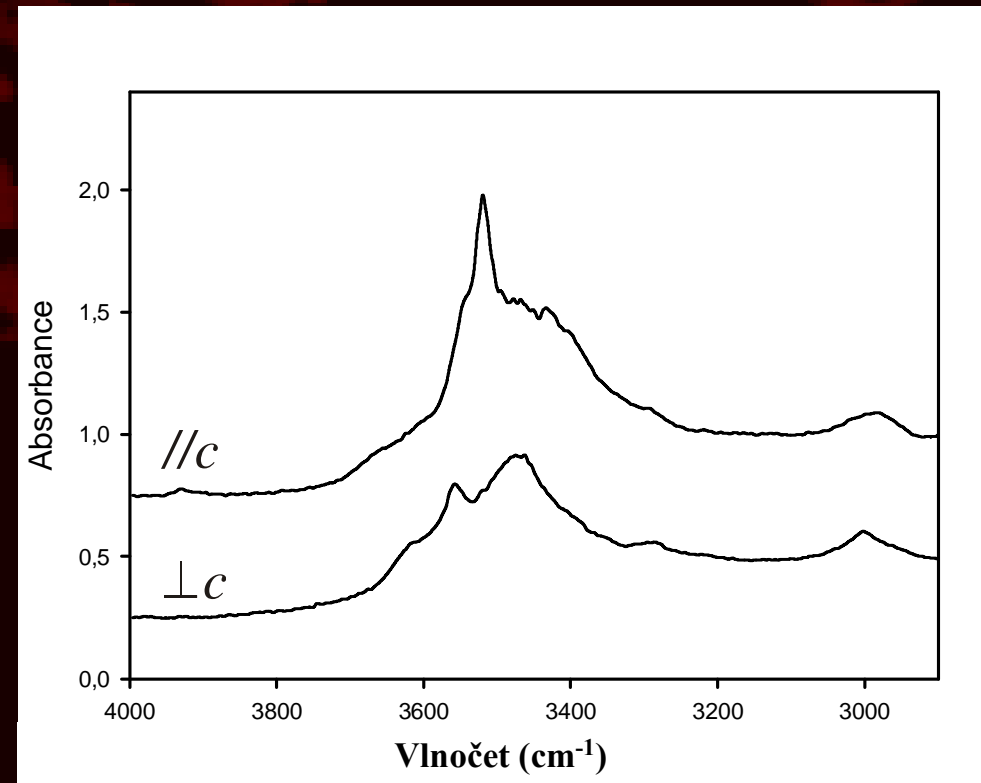


# Výsledný fit



# Fitování IR spektra xenotimu měřeného za normální teploty

IR spektrum xenotimu (Ibitiara city, BRA) měřeno za pokojové teploty polarizovaným svazkem ve směru paralelně s osou  $c$  krystalu a kolmo na ni

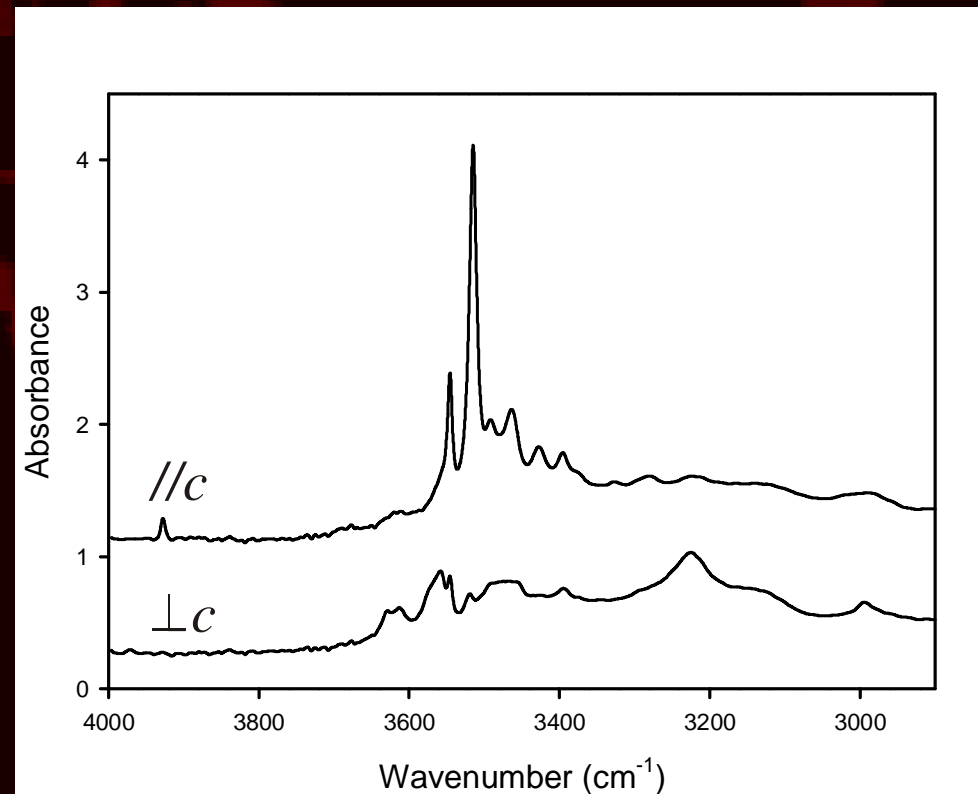


Proved'te SMYSLUPLNÝ fit obou IR spekter.



# Fitování IR spektra xenotimu měřeného za teploty kapalného dusíku (80 K)

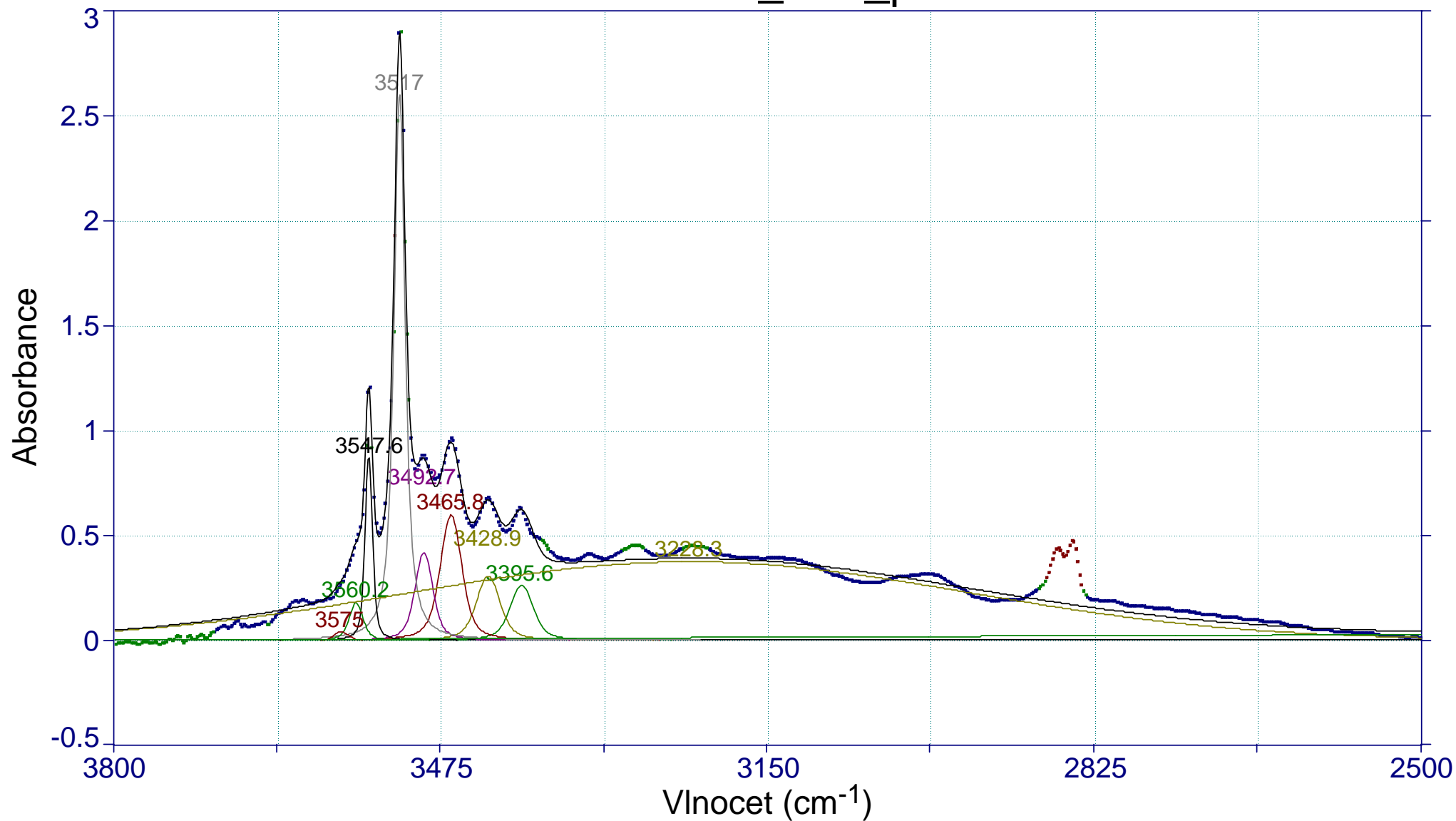
IR spektrum tohotéž xenotimu (Ibitiara city, BRA) měřeno za teploty kapalného dusíku (80 K) polarizovaným svazkem ve směru paralelně s osou  $c$  krystalu a kolmo na ni. Vede k mnohem lepšímu odlišení jednotlivých spektrálních komponent.



Proved'te SMYSLUPLNÝ fit obou IR spekter za 80 K.

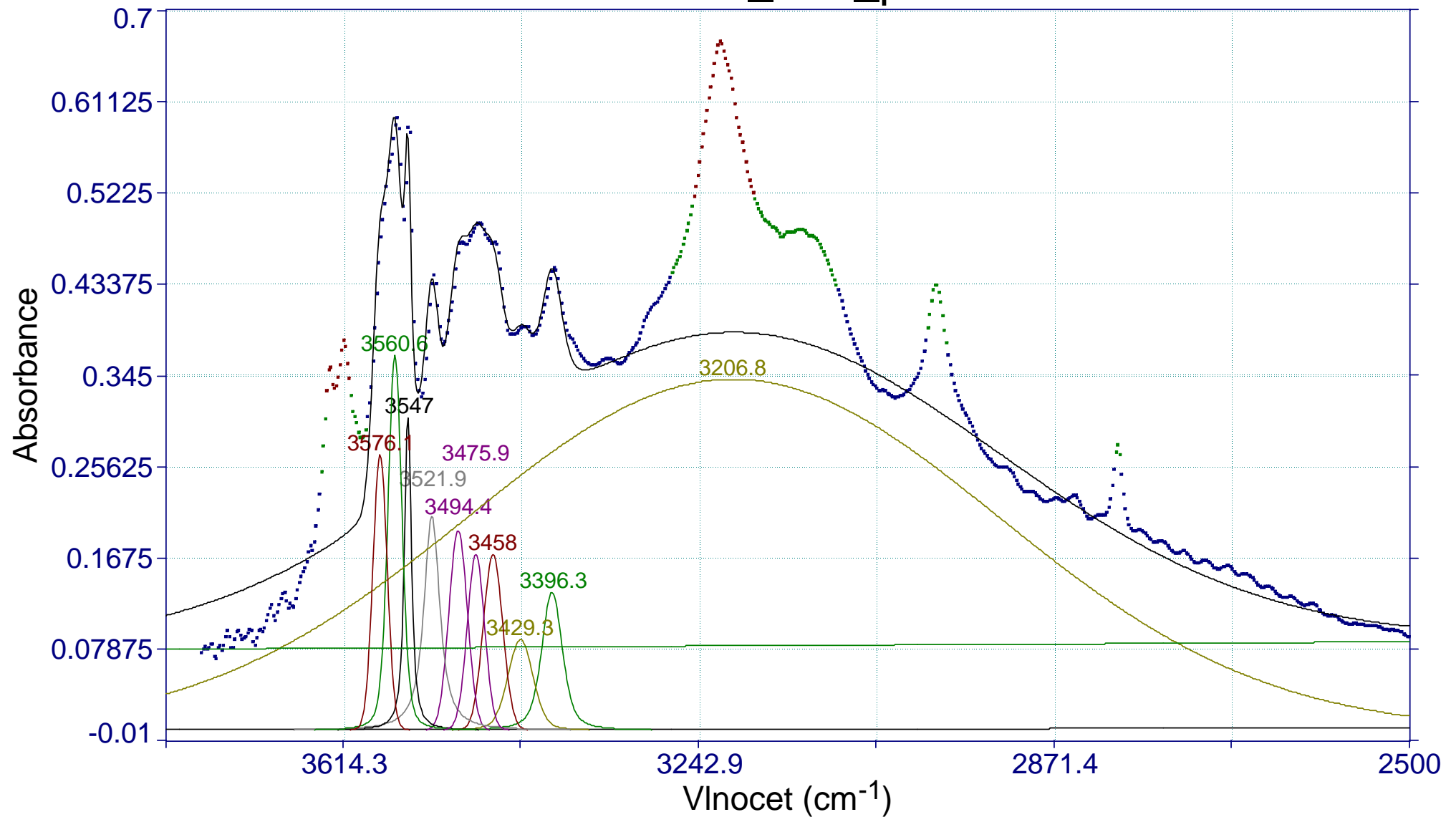
# Výsledek fitování IR spektra za 80 K

DTXen3\_80K\_p0



# Výsledek fitování IR spektra za 80 K

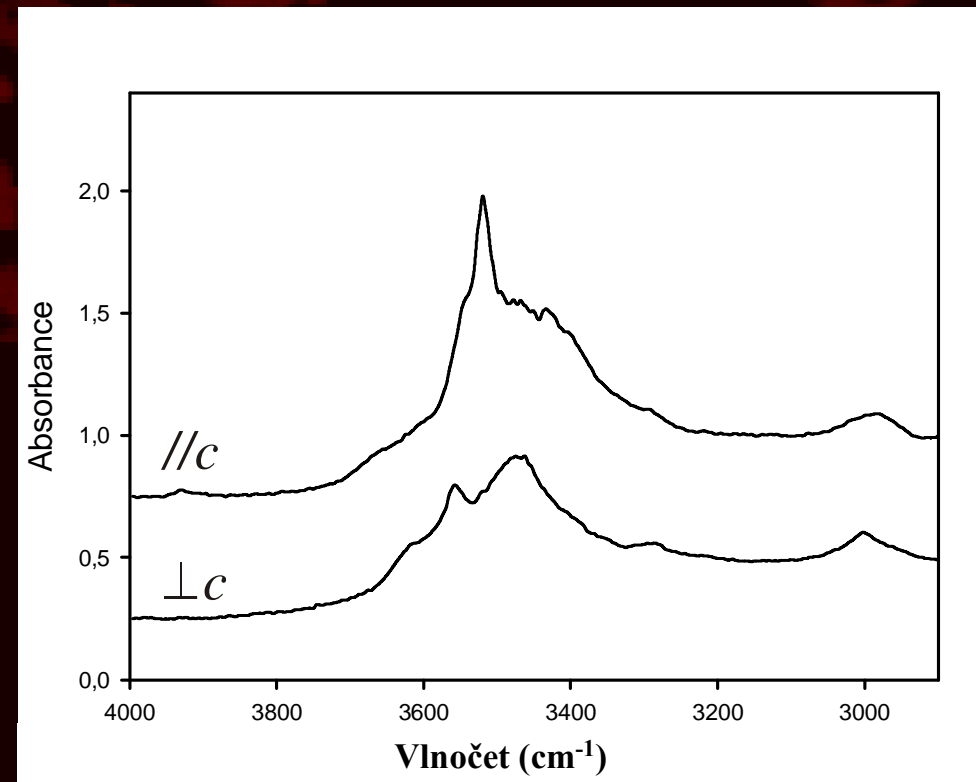
DTXen3\_80K\_p90



# Fitování IR spektra xenotimu měřeného za normální teploty - druhý pokus

Za použití nových informací o počtu a pozici peaků v IR spektru xenotimu za nízké teploty proveďte revizi fitu IR spektra za normální teploty.

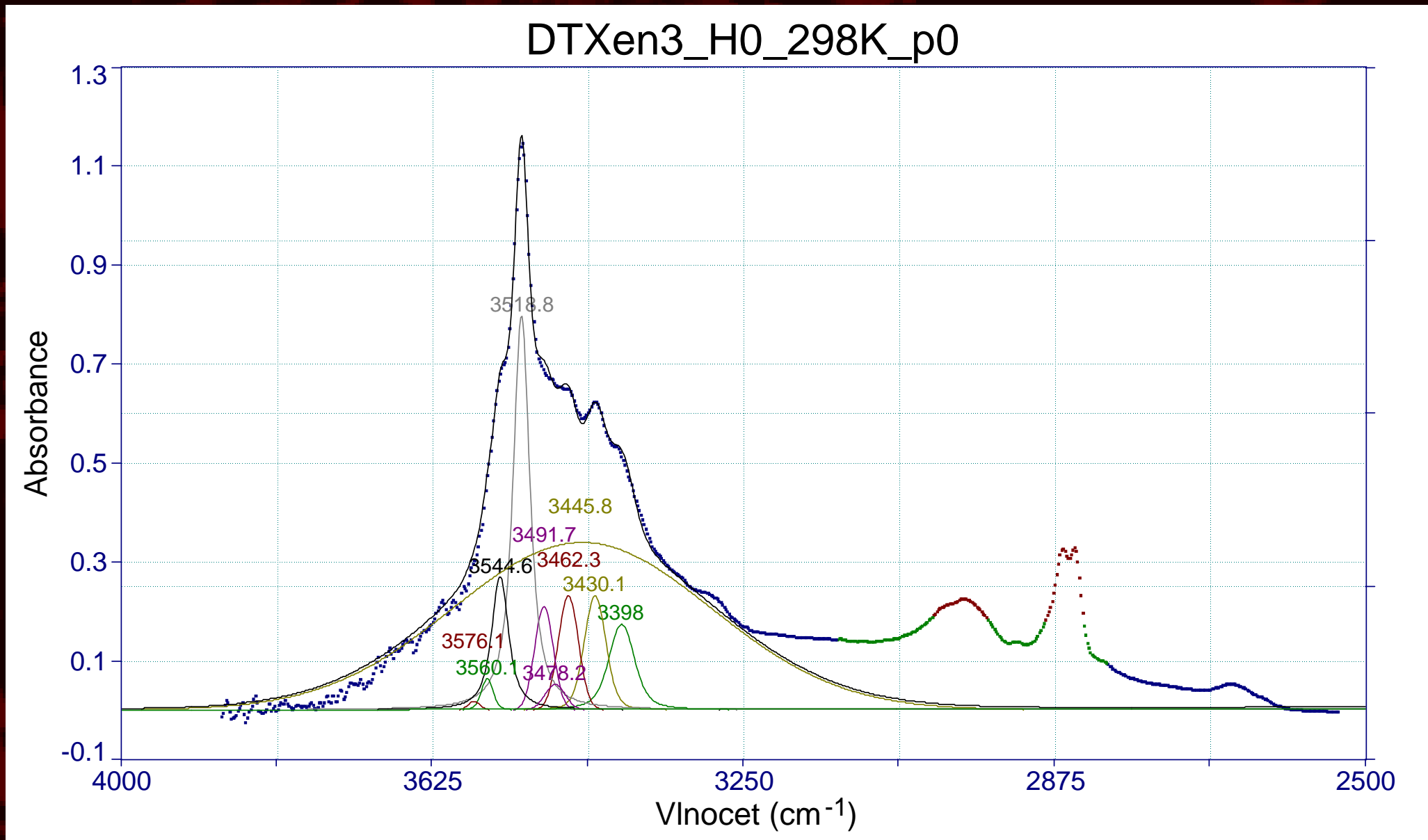
**P.S. Máte to určitě špatně, že??**



**OPRAVTE fit IR spektra za pokojové teploty.**

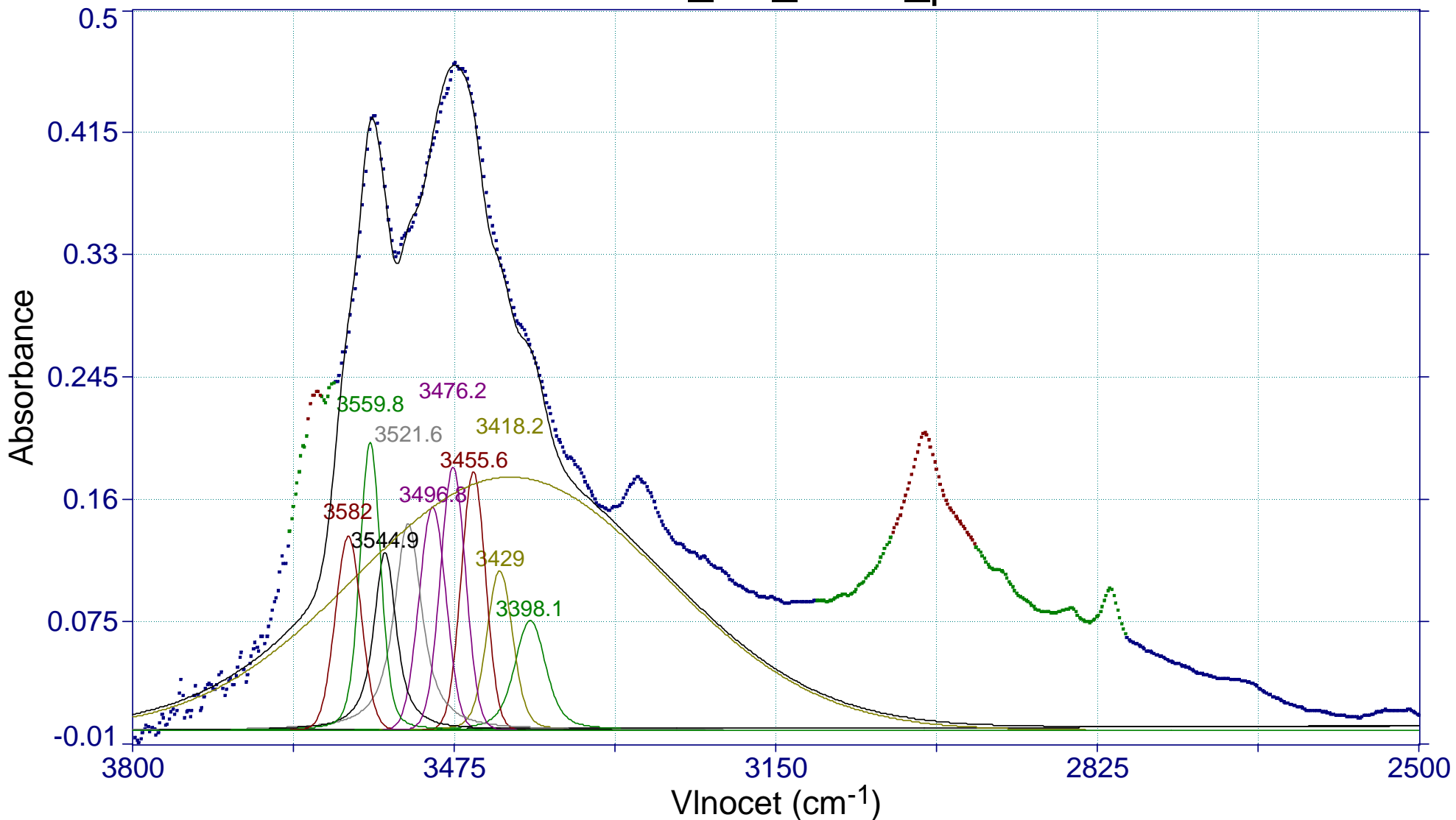
**Jako základ použijte předchozí fit!**

# Fitování IR spektra xenotimu měřeného za normální teploty - druhý pokus (výsledek)

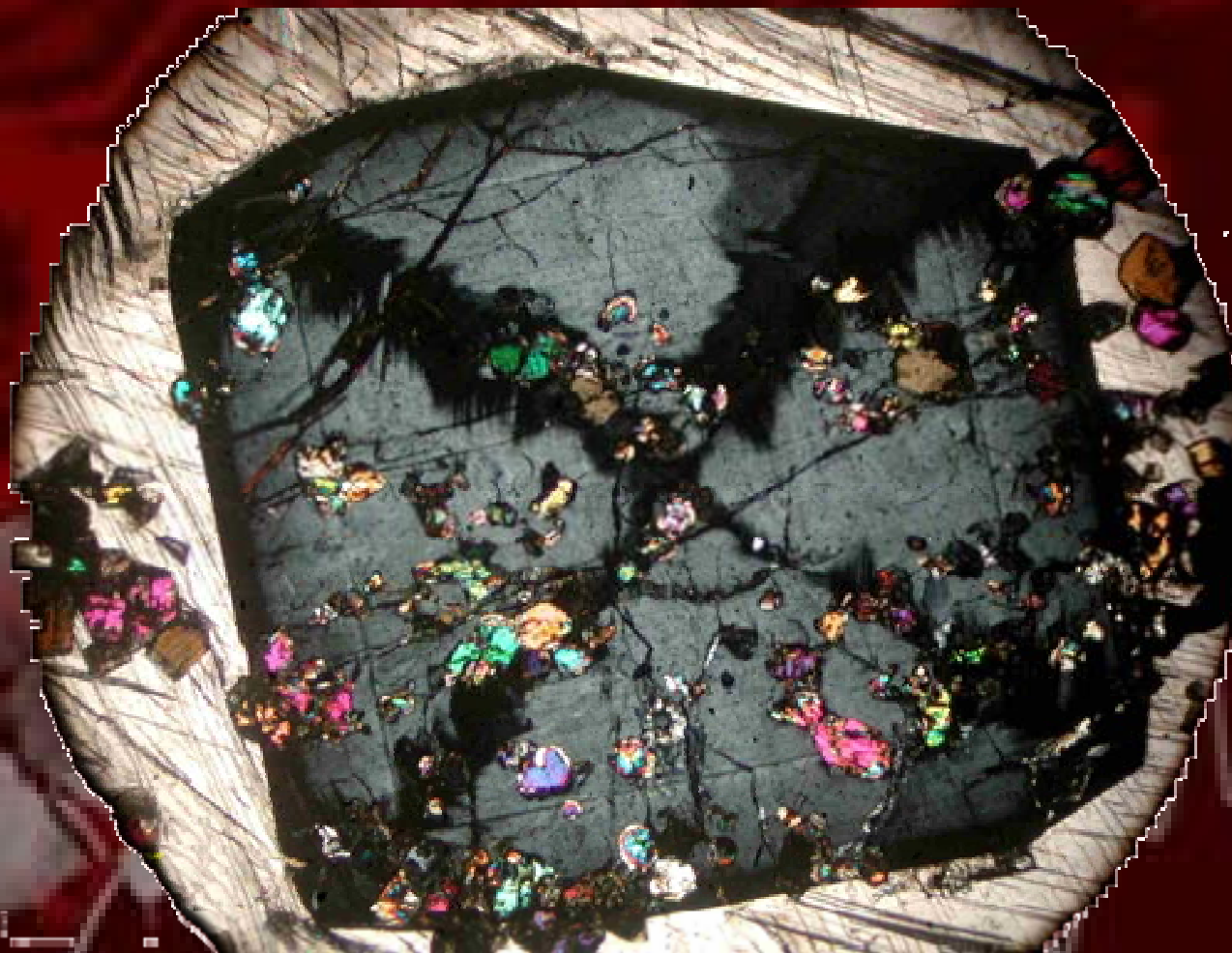


# Fitování IR spektra xenotimu měřeného za normální teploty - druhý pokus

DTXn3\_H0\_298K\_p90



Děkuji Vám



za pozornost!