

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

jednofotonový přechod
mezi dvěma stacionárními
vibračními (vibračně-rotačními) stavy molekuly,
jejichž energie jsou E_1 a E_2 ,
vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího
záření

o frekvenci $\nu_{\text{abs}} = |E_2 - E_1| / h$
$$h \nu_{\text{abs}} = |E_2 - E_1|$$

$$h \nu_{\text{vib}} = |E_2 - E_1|$$

pro fundamentální přechody

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

vibrační (vibračně-rotační) stavy

- počty vibračních stavů
 - počet vibračních modů (stupňů volnosti)
 $3N-6$ ($3N-5$ - lineární molekuly), N - počet atomů
- pro každý stupeň volnosti - vibrační frekvence
 - potenciálová křivka
 - sada stavů (hladin)

Infračervená spektrometrie

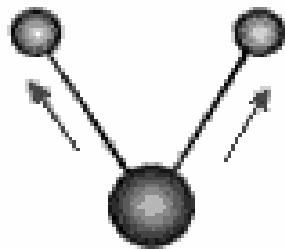
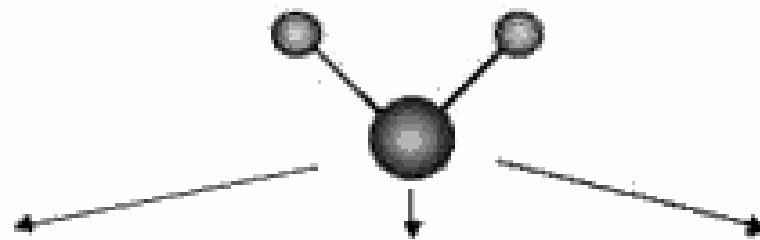
Podstata infračervené absorpce

TYPY VIBRAČNÍCH MODŮ

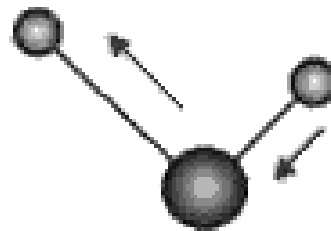
- **valenční vibrace - změna délky vazby**
 - **symetrická, antisymetrická, asymetrická**
- **deformační vibrace - změna vazebných úhlů**
 - **nůžková, deštníková, kývavá, vějířová, kroutivá**
 - **rovinná, mimorovinná**
 - **symetrická, antisymetrická, asymetrická**

Infračervená spektrometrie

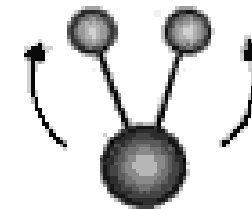
TYPY VIBRAČNÍCH POHYBŮ



**symetrická
valenční**



**antisymetrická
valenční**



**deformační
nůžková**

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

VIBRAČNÍ FREKVENCE

- model harmonického oscilátoru
 - plus anharmonicitá
 - hmotnost atomů
 - síla vazby
 - vliv typu pohybu v rámci dané skupiny atomů

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

POTENCIÁLOVÁ KŘIVKA

- model harmonického oscilátoru
plus anharmonicitu
- síla vazby
- vliv typu pohybu v rámci dané skupiny atomů

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

ENERGIE STACIONÁRNÍCH STAVŮ

- model harmonického oscilátoru
 - plus anharmonicity
 - frekvence vibrace
 - tvar potenciálové křivky

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

přechody mezi

vibračními (vibračně-rotačními) stavy

- typy možných přechodů při absorpci IČ záření
 - v rámci jednoho vibračního modu
 - fundamentální (změna kvantového čísla o jednotku)
 - vyšší harmonické - svrchní tóny
 - zahrnuto více vibračních modů
 - kombinační

Infračervená spektrometrie

Oscilující dipólový moment

pohyb molekuly spojený se změnou elektrického dipolového momentu vede k absorpci (nebo k emisi) záření

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{q}} \right)_0 \mathbf{q}$$

\mathbf{p} - aktuální dipólový moment

\mathbf{p}_0 - dipólový moment v rovnovážné poloze

\mathbf{q} - normální souřadnice vibračního módu

Infračervená spektrometrie

Základní výběrové pravidlo infračervené absorpce

$$\frac{\partial p}{\partial q} \neq 0$$

***INTENZITA PÁSŮ ÚMĚRNÁ ZMĚNĚ
DIPOLOVÉHO MOMENTU BĚHEM
VIBRAČNÍHO POHYBU***

Infračervená spektrometrie

$$\frac{\partial p}{\partial q} = 0$$

NEABSORBUJÍ

IČ záření

O₂, N₂, H₂, O₃

prášková síra

křemík

uhlík - grafit, diamanty

**látka, která neabsorbuje IČ záření,
ho může reflektovat**

Infračervená spektrometrie

$$\frac{\partial p}{\partial q} \neq 0$$

**SILNĚ ABSORBUJÍ
IČ záření**

HCl, H₂O, CO₂, SO₂, N_xO_y

alkoholy, karbonylové a karboxylové sloučeniny

nitroderiváty, sulfo-deriváty

halogenderiváty

anorganické soli a komplexní sloučeniny

Infračervená spektrometrie

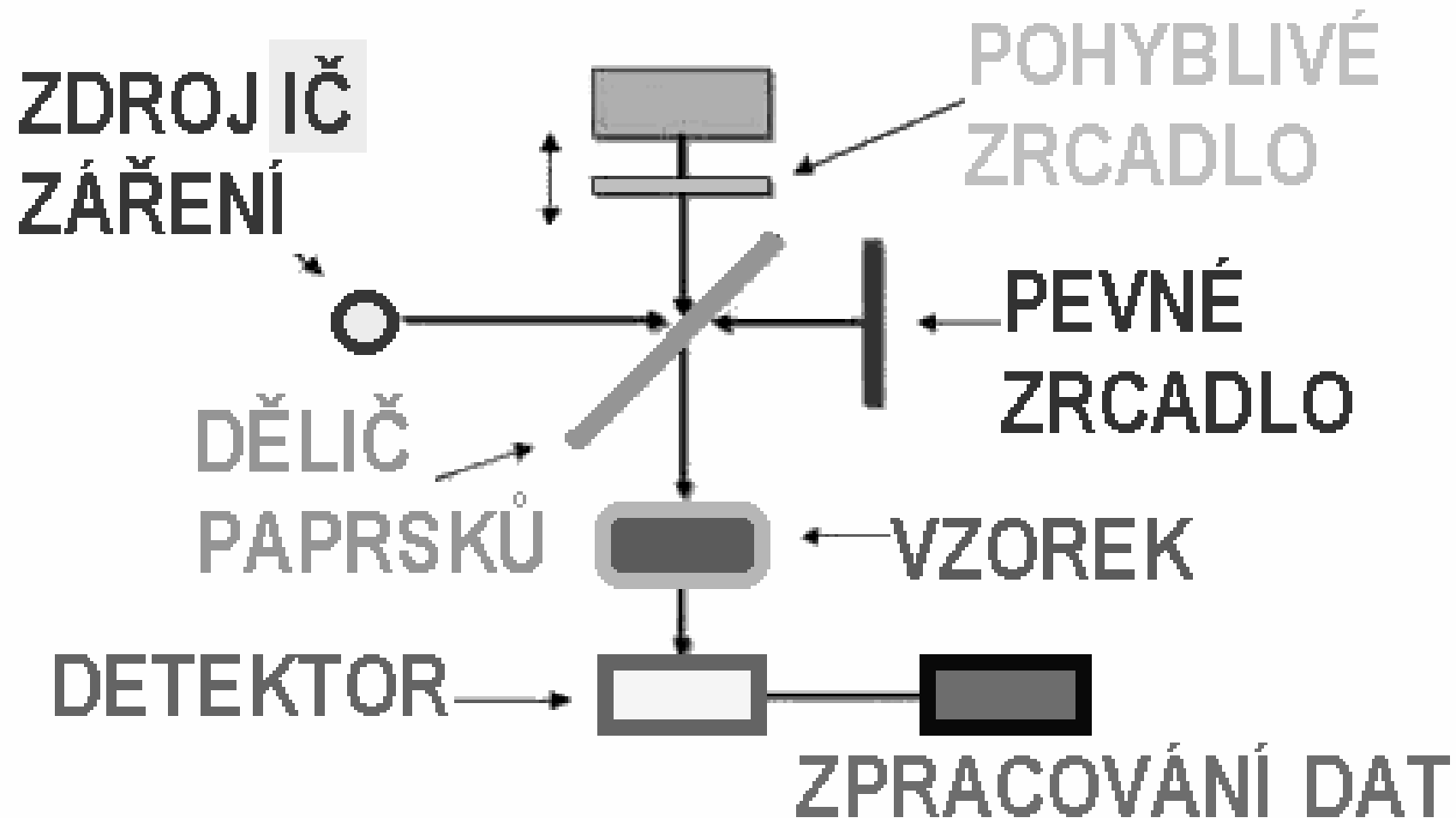
ANALYZOVANÉ TYPY MATERIÁLŮ

- **plyny** - analýza složení zemního plynu
 - monitoring vzdušných polutantů
- **kapaliny, roztoky** - analýza olejů
 - analýza odpadních vod
 - analýza mléka
- **práškové vzorky** - analýza léčiv, drog, trhavin
 - analýza rud, hnojiv
- **fázové rozhraní** - povrchová analýza

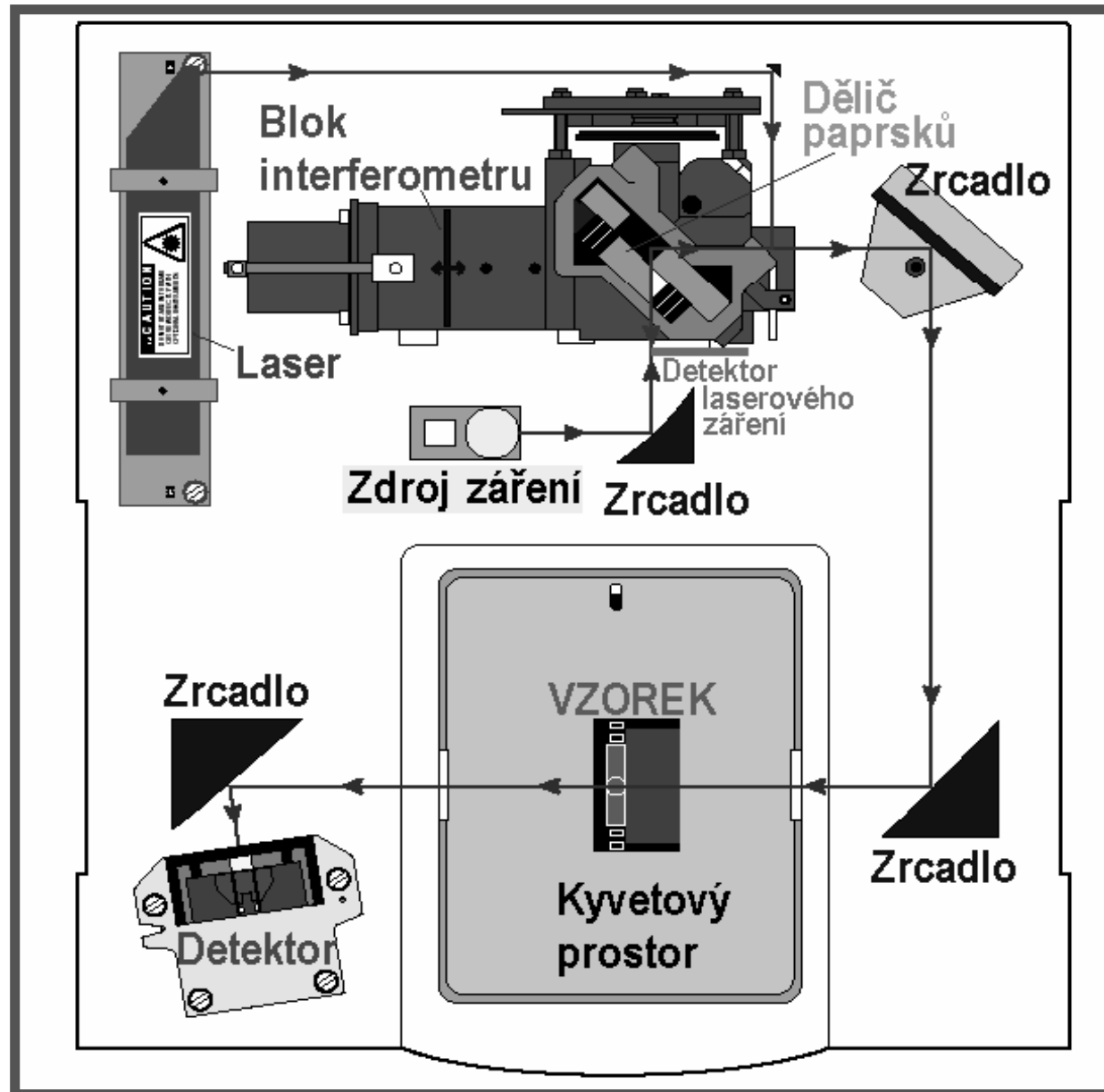
Infračervená spektrometrie

- instrumentace

PRINCIP FTIR spektrometru



Infračervená spektrometrie - instrumentace



Infračervená spektrometrie

- instrumentace

ČÁSTI FTIR SPEKTROMETRU

- **ZDROJ ZÁŘENÍ**

MIR, FIR - keramická tyčinka žhavená na teplotu 1000 - 1200°C - SiC, Globar

FIR - rtuťová výbojka

NIR - žárovka - wolframová, wolfram-halogenová

- **DĚLIČ PAPRSKŮ**

MIR - Ge povlak na KBr, ZnSe, CsI

NIR - Si povlak na CaF₂, či křemeni

FIR - kovová síťka, PET-Mylar

Infračervená spektrometrie

- instrumentace

ČÁSTI FTIR SPEKTROMETRU

- **DETEKTOR ZÁŘENÍ**

MIR - DTGS (deuteriumtriglycin sulfát)

- MCT (mercury-cadmium-telurid)

NIR - PbSe, PbS, InSb, Ge, MCT

FIR - DTGS, GaAs-Zn

- **DALŠÍ PRVKY**

NaCl, KBr, ZnSe, CaF₂, CsI, křemík, diamant

Infračervená spektrometrie

- instrumentace

VÝHODY INTERFEROMETRIE

- **Jacquinotova (energetická)**
 - malé energetické ztráty při průchodu záření interferometrem - „žádné štěrbiny“
- **Fellgettova (multiplexní)**
 - celý spektrální rozsah po celou dobu měření - výhoda oproti jednokanálové detekci

Infračervená spektrometrie

- instrumentace

VÝHODY INTERFEROMETRIE

- **Connesových**

- vysoká vlnočtová správnost a opakovatelnost hodnot vlnočtů (kontrola pohybu zrcadla He-Ne laserem)

- **konstantní rozlišení**

- v celém spektrálním rozsahu, pravidelný vlnočtový krok

Infračervená spektrometrie

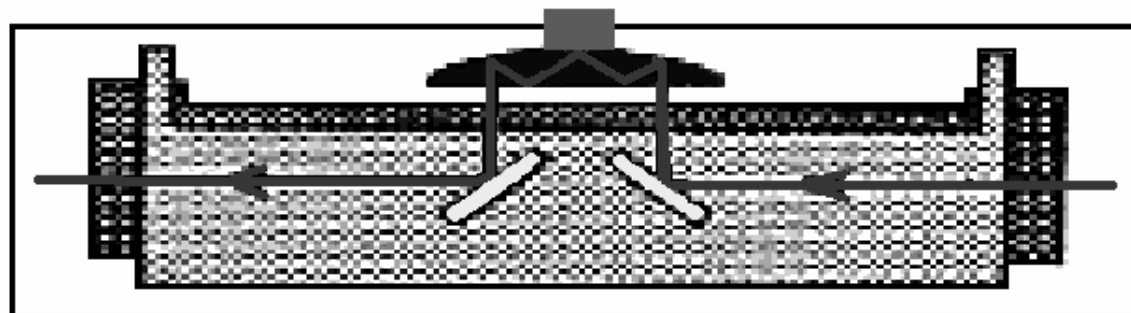
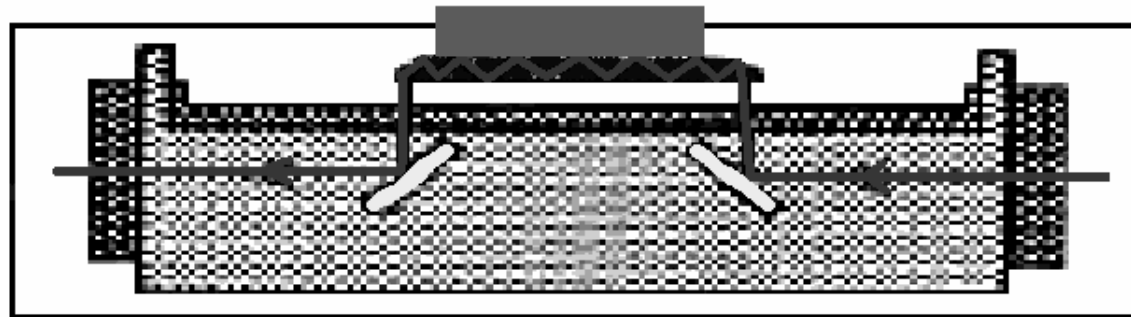
- TRANSMISNÍ MĚŘENÍ

- plyny - plynové kyvety - optická délka 1 cm - 10 m**
- roztoky - kapalinové kyvety - 0,01 mm - 10 mm**
- kapaliny - kapalinové kyvety - 0,002 mm - 0,05 mm**
- pevné látky - suspenze s Nujolem, Fluorolube -
kapalinové kyvety**
 - tablety s KBr**

Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

ATR

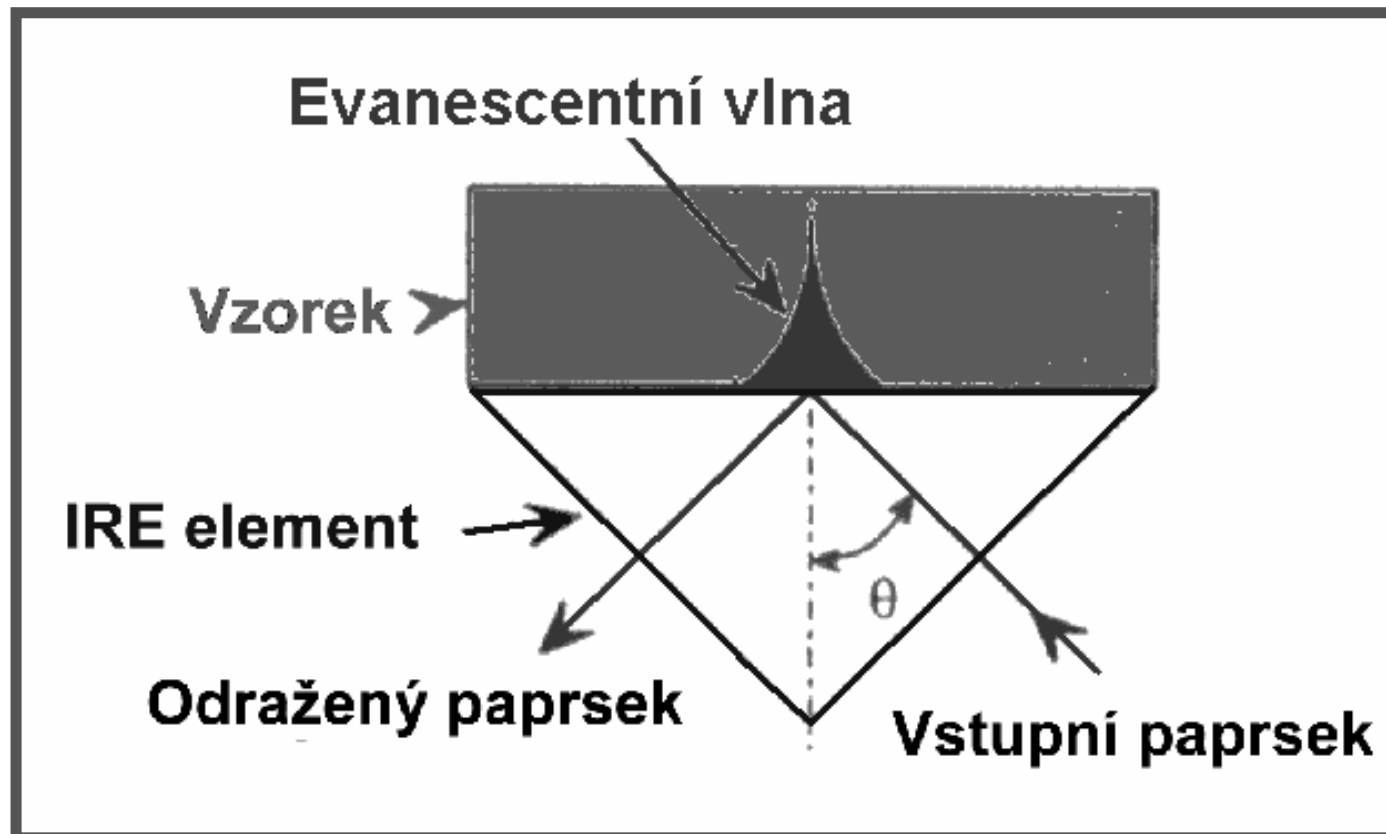


Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

ATR - attenuated total reflection

- zeslabený úplný (vnitřní) odraz



Infračervená spektrometrie

- Faktory, které ovlivňují ATR spektrální analýzu

POUZE ODRAZ - NIKOLI LOM !

- Vlnová délka infračerveného záření**
- Index lomu IRE a vzorku**
- Hloubka průniku**
- Efektivní délka dráhy**
- Úhel dopadu**
- Účinnost kontaktu se vzorkem**
- Materiál IRE (ATR krystalu)**

Infračervená spektrometrie

- Vlnová délka infračerveného záření
 - **Hloubka proniknutí infračerveného záření je závislá na vlnové délce tohoto záření.**
 - **S rostoucí vlnovou délkou infračerveného záření roste hloubka proniknutí,**
tj. proniknutí klesá s rostoucím vlnočtem.
 - Oproti transmisním spektrům jsou **zvýrazněny intenzity pásů v oblasti nízkých vlnočtů** vůči pásům při vyšších vlnočtech.

Infračervená spektrometrie

- Index lomu IRE a vzorku

- HLOUBKA PRŮNIKU

S rostoucím indexem lomu IRE klesá hloubka proniknutí. Dále klesá efektivní dráha a tudíž klesá i “absorbance”.

Změn se dosahuje

- změnou úhlu odrazu *-realizováno změnou úhlu dopadu vstupujícího infračerveného záření na krystal pomocí otáčivého zrcadla*
- změnou indexu lomu krystalu

Infračervená spektrometrie

Parametry různých materiálů
používaných k výrobě ATR krystalu
při vlnočtu 1000 cm^{-1}

ATR kalkulace (pro $n_2 = 1,5$ při $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$)										
θ	počet odrazů (HATR)	Materiál: ZnSe Index lomu: $n_1 = 2,4$ Spektrální rozsah: $20\ 000 - 650 \text{ cm}^{-1}$			Materiál: Ge Index lomu: $n_1 = 4$ Spektrální rozsah: $5\ 500 - 870 \text{ cm}^{-1}$			Materiál: AMTIR (As, Se, Ge sklo) Index lomu: $n_1 = 2,5$ Spektrální rozsah: $11\ 000 - 650 \text{ cm}^{-1}$		
		dp	EP	EPL(μm)	dp	EP	EPL(μm)	dp	EP	EPL(μm)
30	21	-	-	-	1.2	0.84	17.68	-	-	-
40	14	4.4	3.26	45.64	0.76	0.30	4.24	2.76	1.84	38.75
45	12	2.0	1.01	12.12	0.66	0.22	2.59	1.7	0.81	9.68
50	10	1.5	0.58	5.82	0.60	0.16	1.62	1.34	0.49	4.93
55	8	1.25	0.39	3.11	0.55	0.12	0.992	1.14	0.34	2.71
60	7	1.11	0.28	1.94	0.51	0.10	0.672	1.02	0.24	1.72
θ_c		38.6			22.0			36.9		

hloubka proniknutí (dp)
průměrný efektivní průnik (EP)
efektivní délka dráhy (EPL)

Infračervená spektrometrie

Účinnost kontaktu se vzorkem

evanescentní vlna

se zmenšuje (rozpadá) velmi rychle se vzdáleností od povrchu, tj. **je důležité** mít vzorek **v dokonalém optickém kontaktu** s krystalem

Materiál krystalu

ZnSe, AMTIR (Se, Ge, As), Si, safír

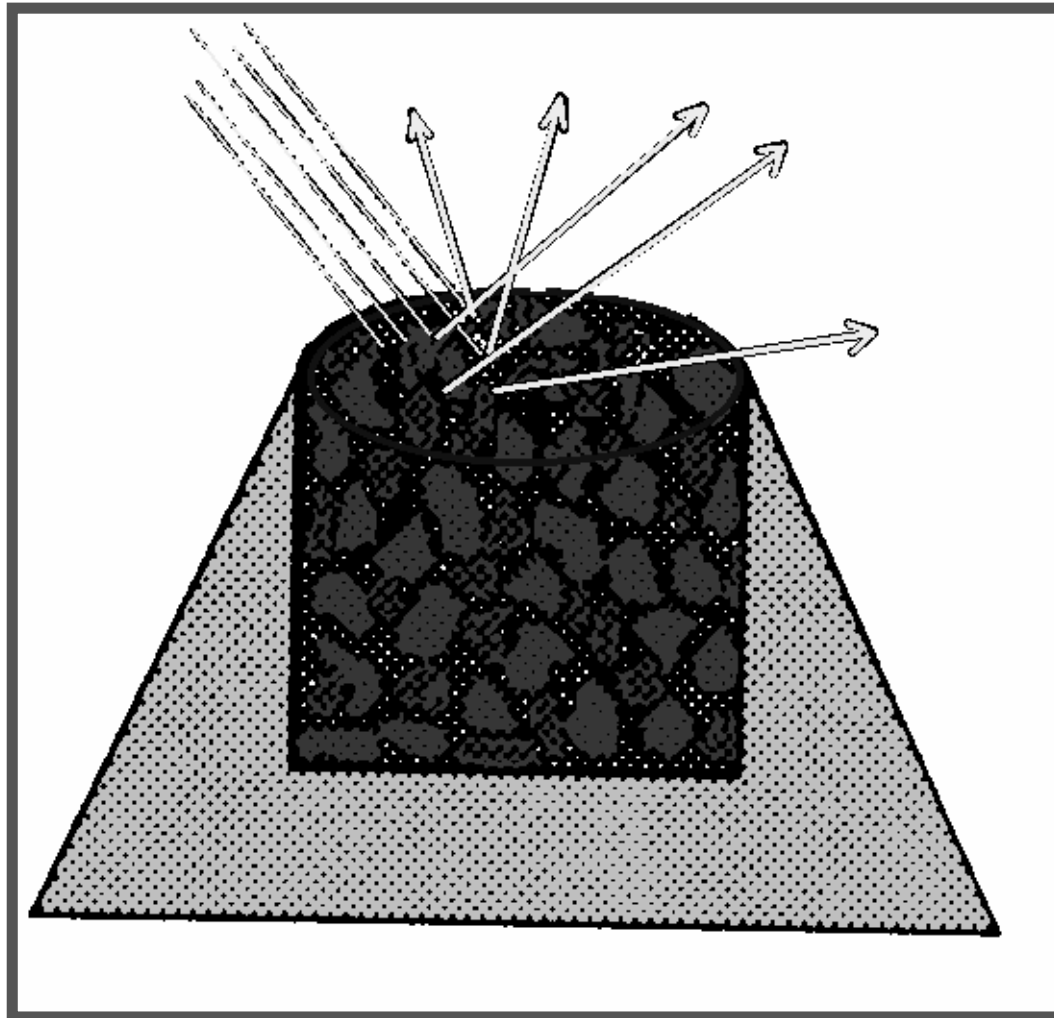
Vzorky

kapaliny, povrchové vrstvy na měkkém podkladu, měkké pevné vzorky, odparky

Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

DRIFT



Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

DRIFT

- rychlé měření práškových vzorků

- nízká opakovatelnost dat

- složitý fyzikální popis jevu

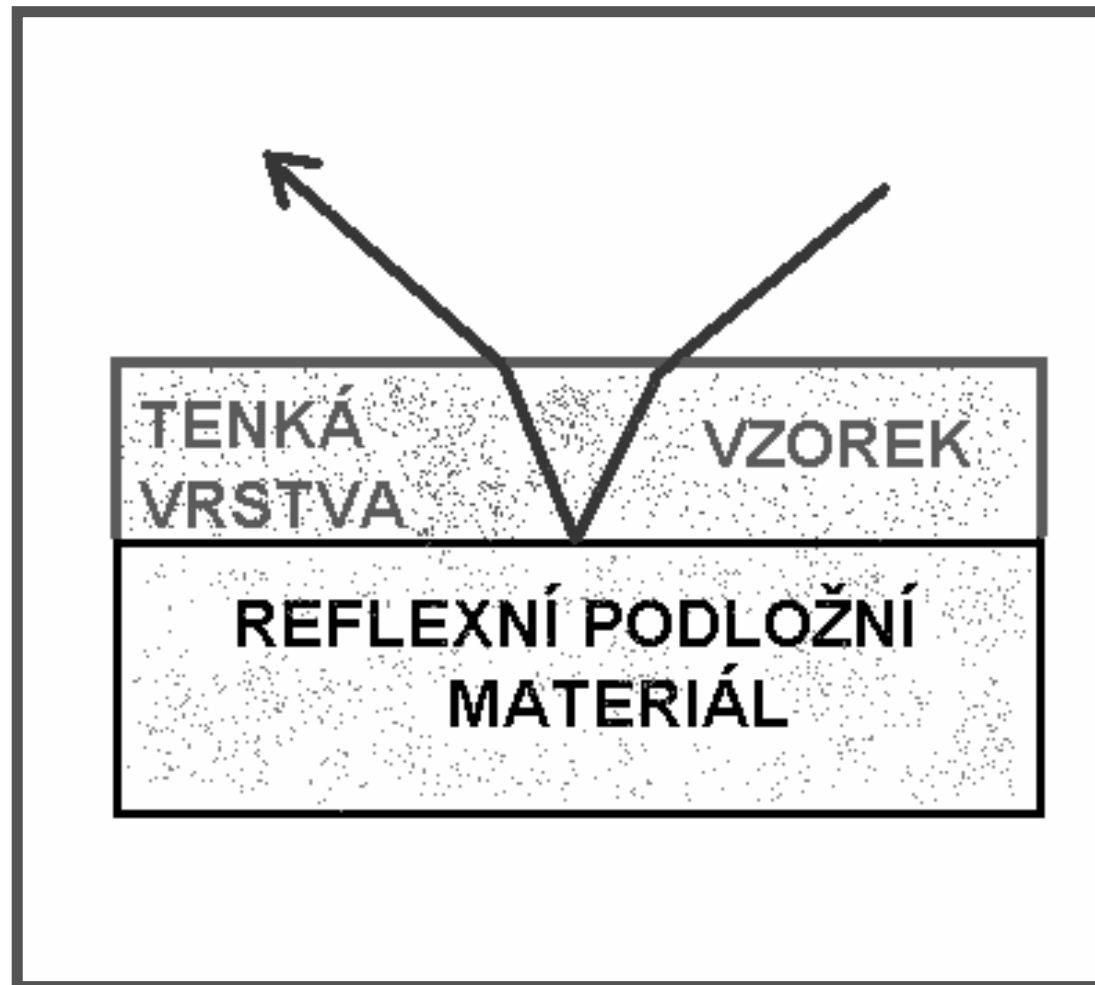
tvar částic, „zhutnění“ vzorku

index lomu částic

reflektivita a absorpční vlastnosti částic

Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky SPEKULÁRNÍ REFLEXE



Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky SPEKULÁRNÍ REFLEXE

- měření tenkých vrstev až monomolekulárních
- pravý odraz na reflexním podkladu
 - *otázka úhlu dopadu*
 - *délka dráhy záření vrstvou*
 - *index lomu vrstvy*

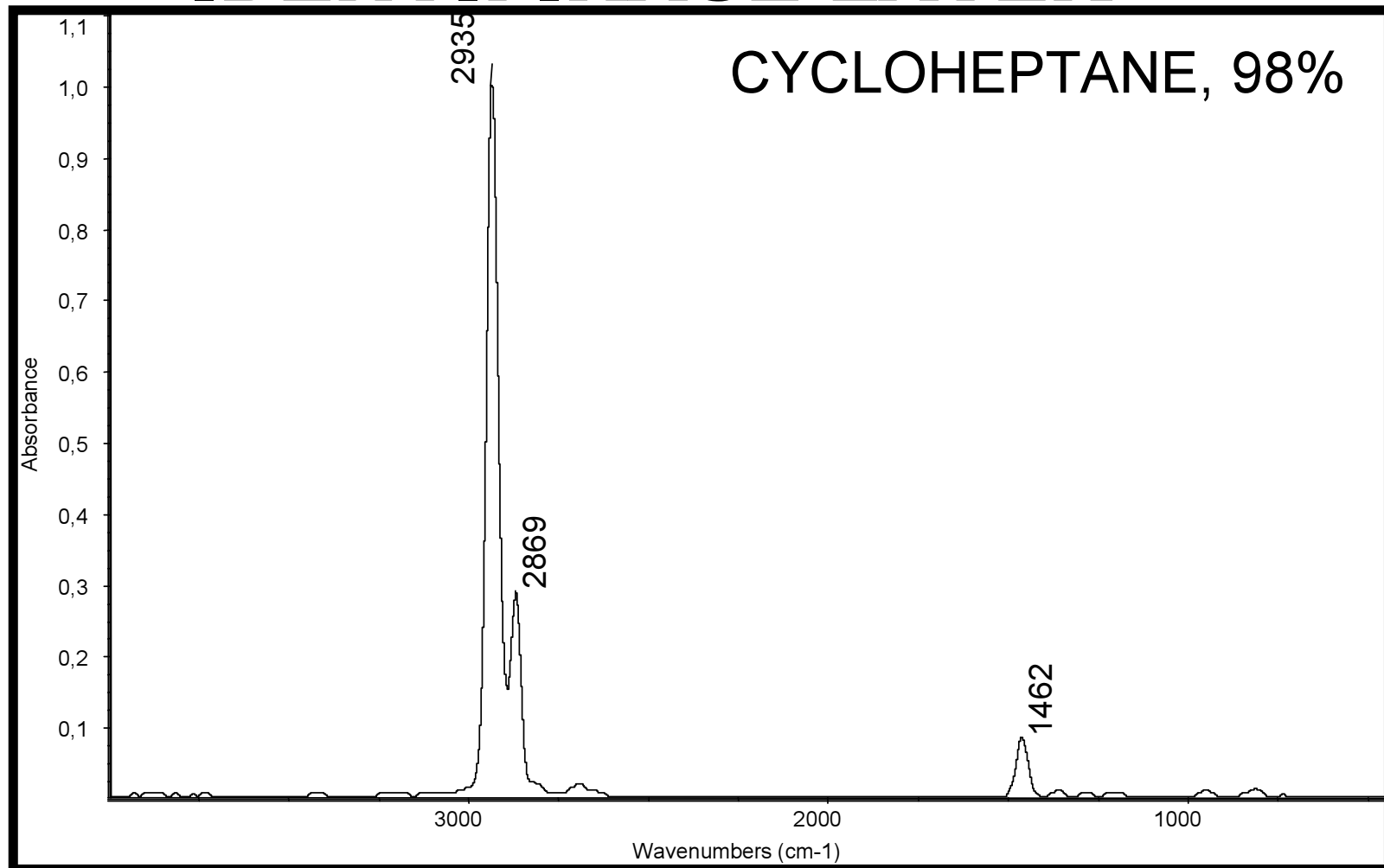
Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK

- **důkazy funkčních skupin** - charakteristické pásy
 - interpretační tabulky
 - síla vazby, hmotnosti atomů, typ vibrace
- **identifikace látek** - “otisk palce“
 - knihovny spekter - tištěné
 - elektronické

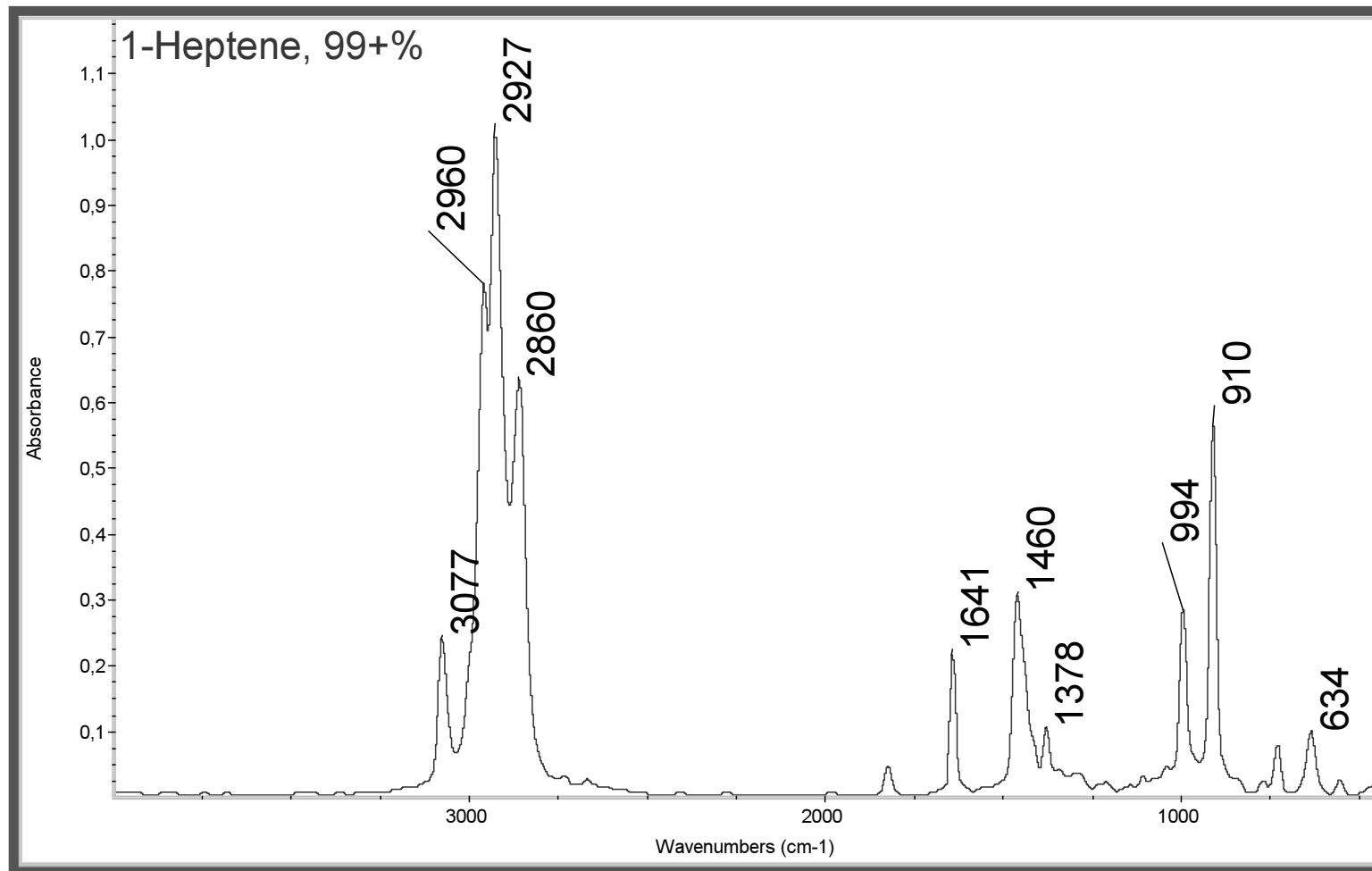
Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a **IDENTIFIKACE LÁTEK**



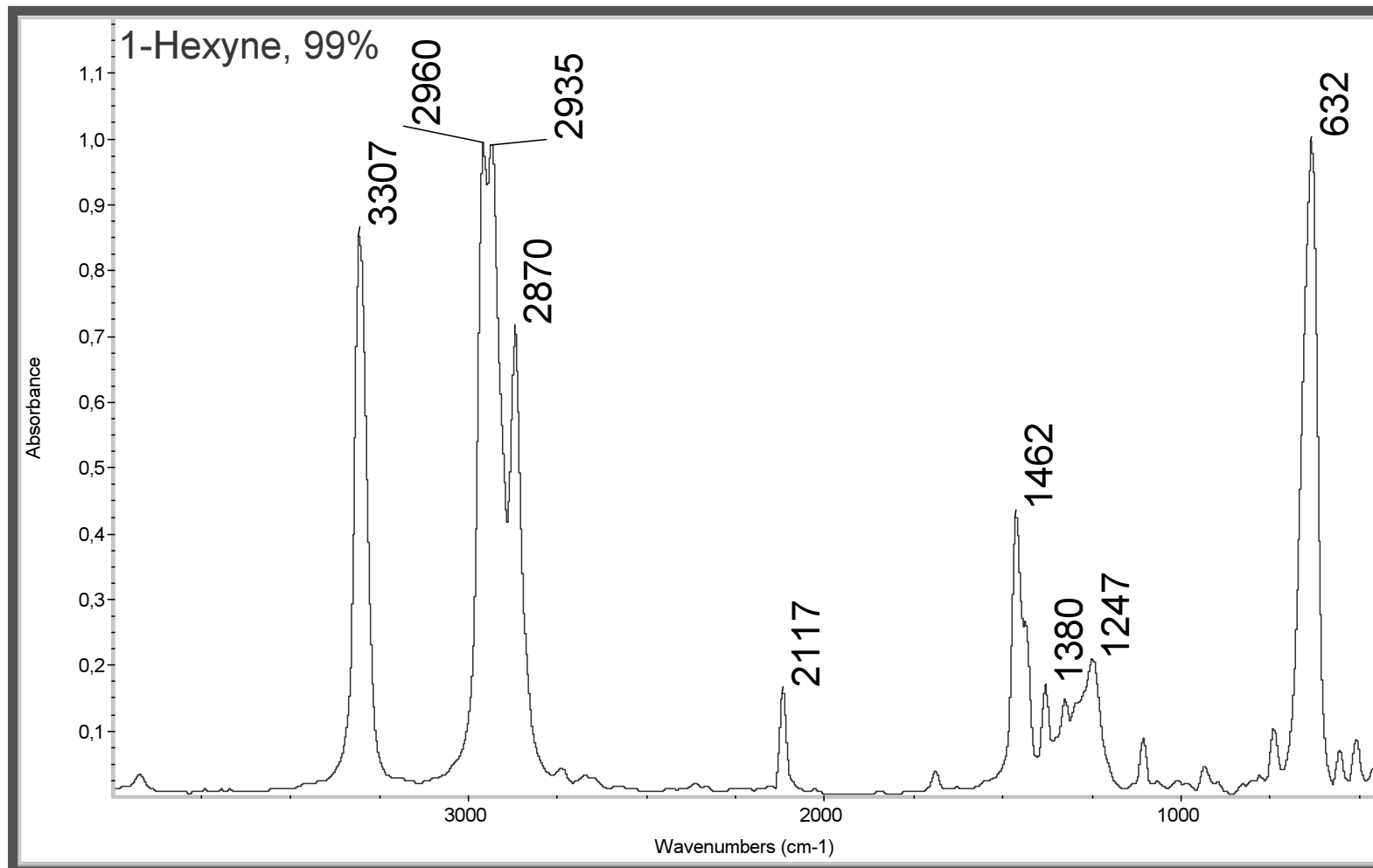
Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK



Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK



Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

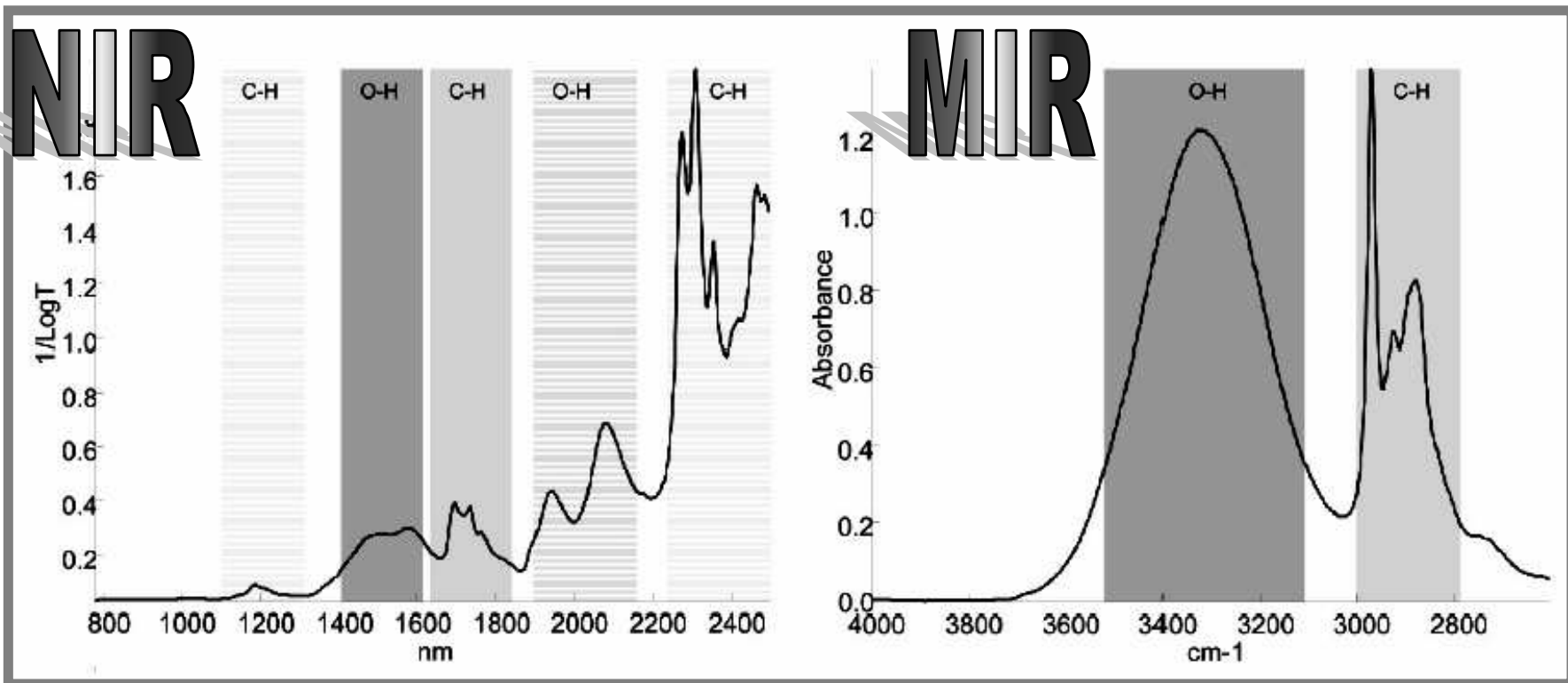
- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy
- obtížné korektní přiřazení pásů
- často používána v reflexním módu
 - často používána vláknová optika
 - překryv pásů různých komponent
 - **NUTNÉ MULTIVARIAČNÍ KALIBRAČNÍ MODELY**
- **NEDESTRUKTIVNÍ PROCESNÍ ANALYTICKÁ
METODA - automatizovatelná**

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy



Second Overtone Region

Combinations

Third Overtone Region

First Overtone Region

C-H 4th Overtone
N-H 3rd Overtone
O-H 2nd Overtone

O-H 1st Overtone

S-H 1st Overtone

N-H Combinations

C-H + C-H Combinations

C-H + C-C Combinations

O-H 3rd Overtone

C-H 3rd Overtone

N-H 2nd Overtone

C-H 2nd Overtone

*1st Overtone of C-H Combinations

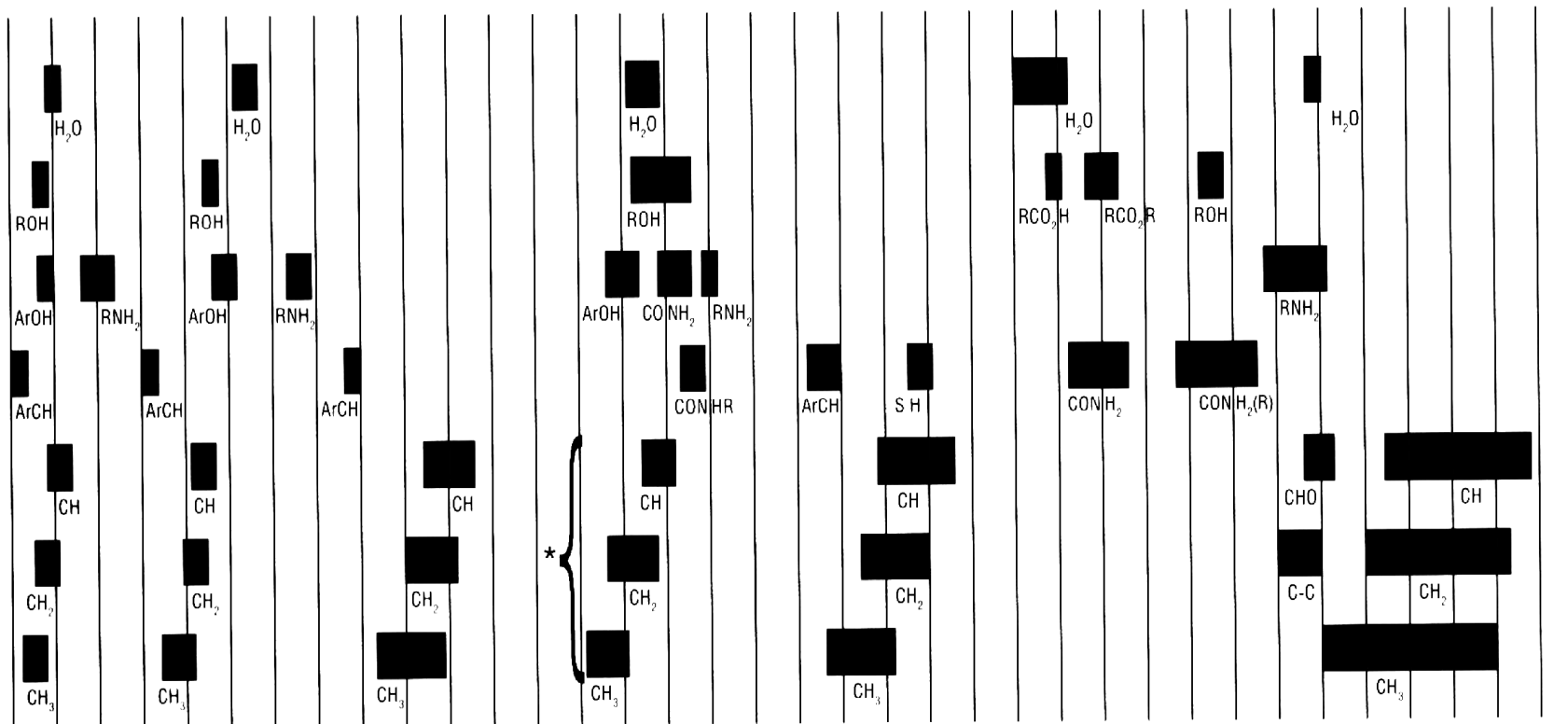
N-H 1st Overtone

C-H 1st Overtone

C=O Stretch 2nd Overtone

O-H Combinations

N-H & O-H Combinations



Wavelength
 λ nm
Wavenumber
 $\tilde{\nu}$ cm⁻¹

700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500
14286	12500	11111	10000	9091	8333	7692	7143	6667	6250	5882	5556	5263	5000	4762	4545	4348	4167	4000

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy

- ANALÝZA POTRAVIN, FARMAK, PLASTŮ atd. -

- stanovení alkoholu a cukru v nápojích
- analýza sýrů - obsah tuků, cukrů, proteinů, obsah vody
- stanovení aktivní látek v tabletách (paracetamol, ibuprofen)
- stanovení oktanového čísla a obsahu aromátů - petrochemie
- stanovení aditiv v plastech
- stanovení obsahu celulosy - papírenský průmysl

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ spektrometrie

- blízká infračervená oblast

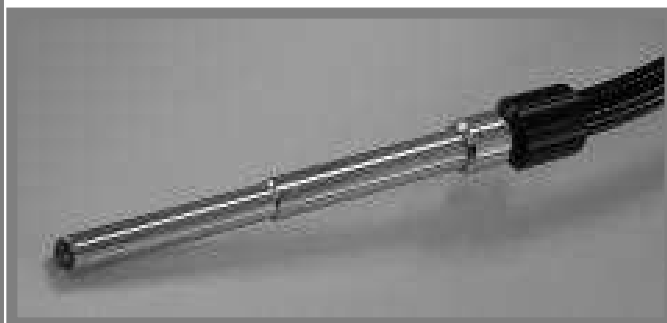


Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ spektrometrie

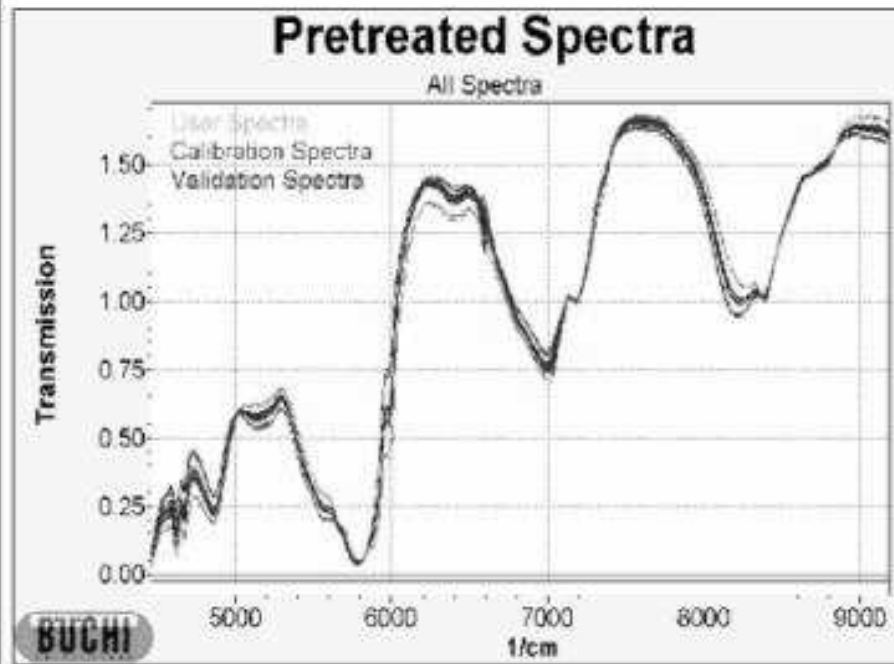
- blízká infračervená oblast



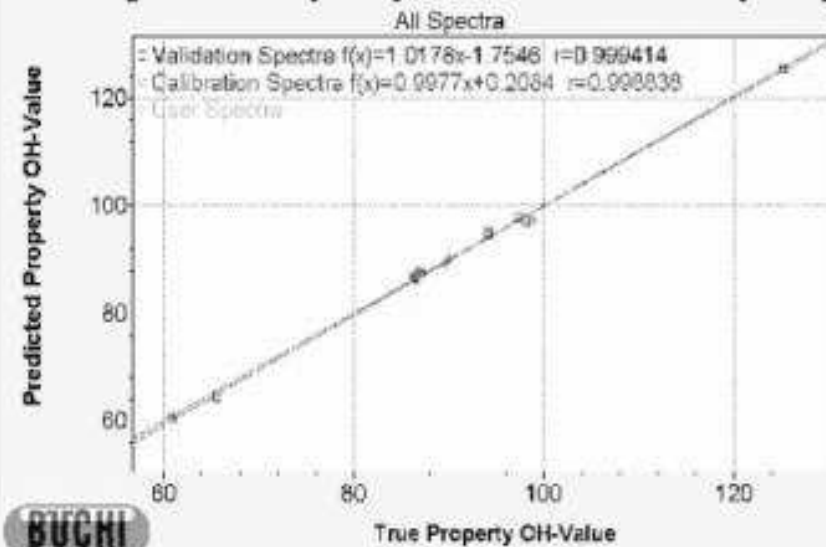
Determination of the OH value of Petrochemicals

Task:

Determination of the OH value in petrochemical products.



Original Property / Predicted Property



Result

Application works with SEP of 0.79

Measurement Technique

Transmittance: GC vials in the kuvette channel,
3 Scans.

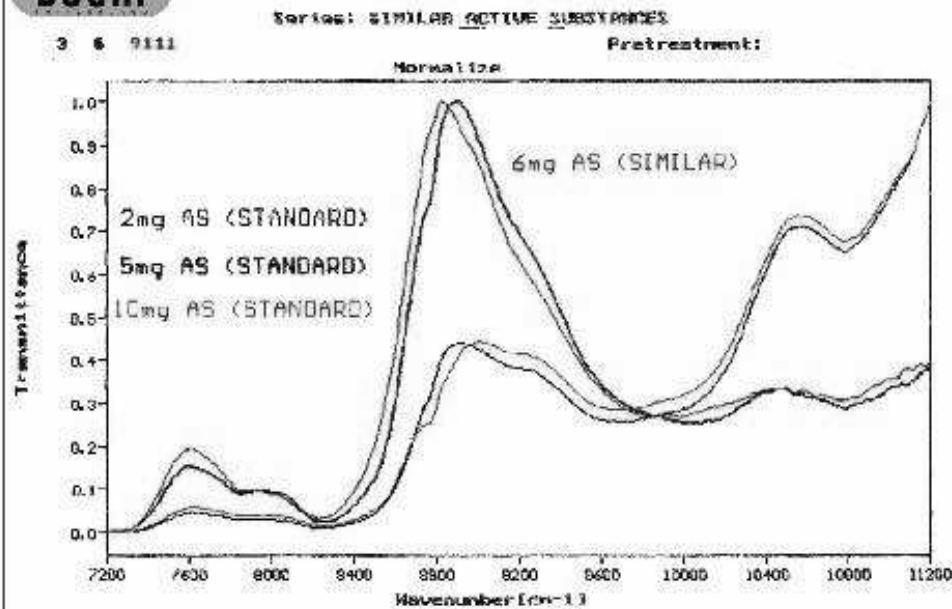
Tablets: active substance

NIRTAB

Task:

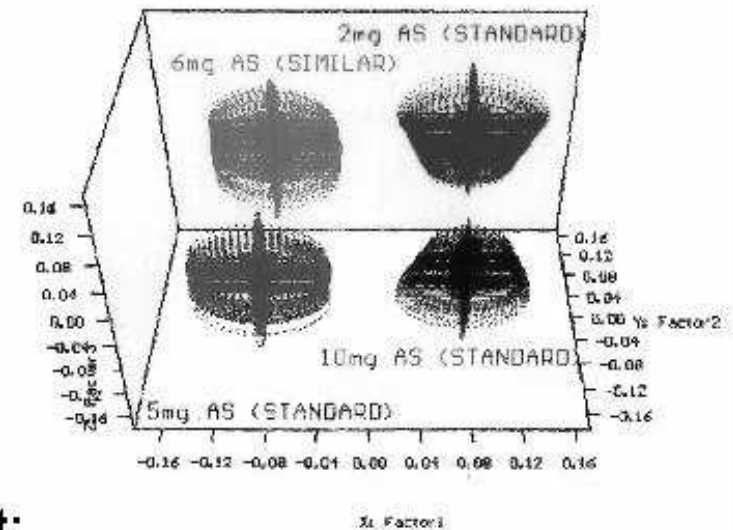
Distinction of tablets with different contents of active substance.

BUCHI



BUCHI

3-Factor Plot for Qualitative Model of SIMILAR ACTIVE SUBSTANCES
Displayed are the 129 spectra in the series



Result:

The distinction is possible.

Measuring principle:

Diffuse transmission (20 scans).

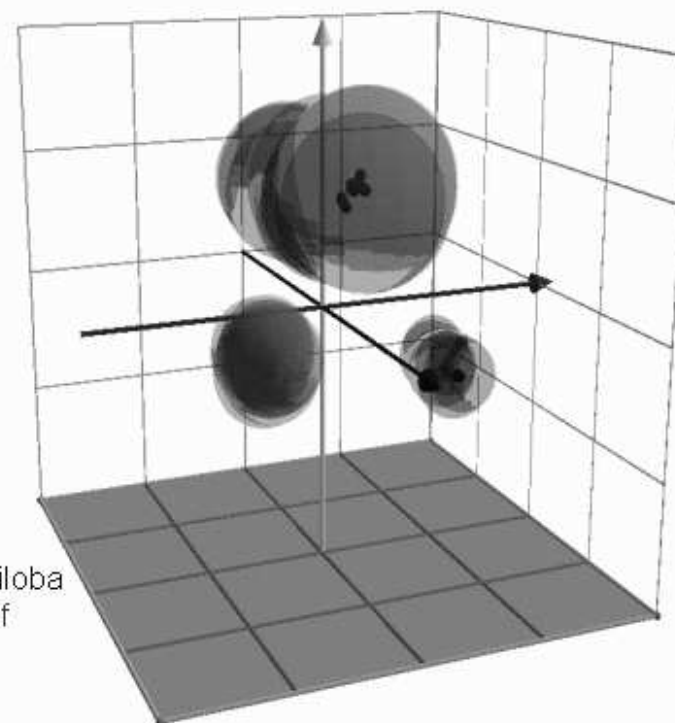
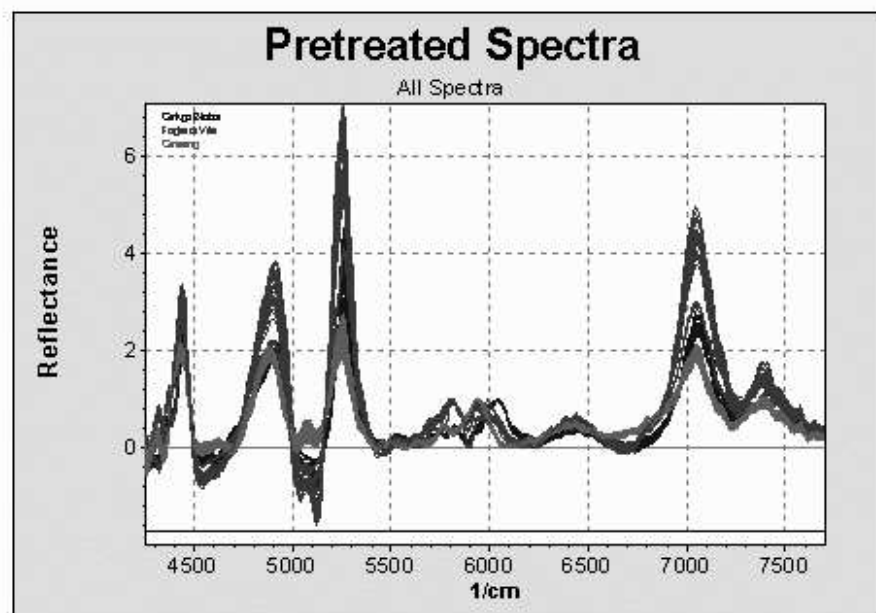
BUCHI

Raw Material Testing: Plant Extracts

NIRFlex N-400

Task

Plant Extracts are used as ingredients in natural care products. For QC purposes it is necessary to identify the incoming dried plant extracts of Ginkgo Biloba, Ginseng and Wine Leaf. One of the expected difficulties is to identify products from different harvests as one property.



Ginkgo Biloba
Wine Leaf
Ginseng

Result

Reliable identification of plant extracts possible. Even the products coming from a broad variety of different harvests and regions can be projected into one cluster that is well distinguished from the other products. Therefore NIR can be used to perform a quick QC of Plant Extracts in the warehouse.

Measuring principle

Diffuse Reflectance, 6 Scans



Kvantitativní spektrometrie

- **specifické aspekty jednotlivých metod**

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- střední a vzdálená infračervená oblast

- velmi silná absorpce - tenké vrstvy kapalin a roztoků

- reflexní metody - ATR, DRIFT, spekulární odraz

- velké počty pásů - překryv pásů

- používání vnitřních i vnějších standardů

- univariátní i multivariační kalibrace

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- střední a vzdálená infračervená oblast

KVANTITATIVNÍ ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

- **STANOVENÍ „NEL“** - (ropné látky) v pitné vodě,
v odpadních vodách, v půdě (ČSN 757505, 83 0540)
- **ANALÝZA POTRAVIN** - mléka (Milkoscan)
- ztužování tuků
- **ANALÝZA PLYNŮ** - monitorování atmosféry

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- střední a vzdálená infračervená oblast

MILKOSCAN - analýza mléka a mléčných výrobků



Kvantitativní spektrometrie

- **specifické aspekty jednotlivých metod**

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- střední a vzdálená infračervená oblast

MILKOSCAN - analýza mléka a mléčných výrobků

- surové mléko, zpracované mléko, kysané nápoje, jogurty, tavené sýry

- *současné stanovení obsahu*

- *tuků, proteinů, laktózy, kyseliny citronové, močoviny*