

# 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**

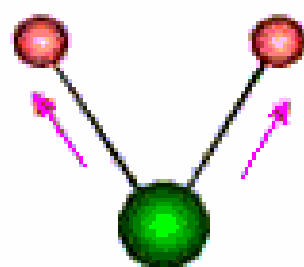
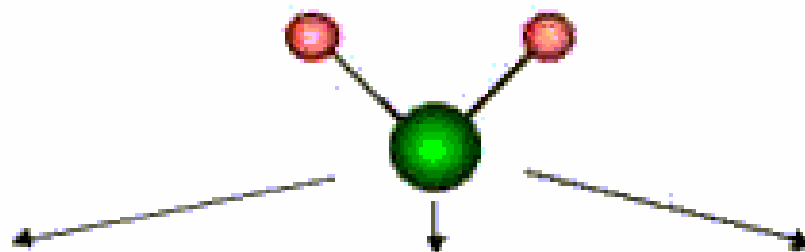
## **Podstata infračervené absorpce**

### **TYPY VIBRAČNÍCH MODŮ**

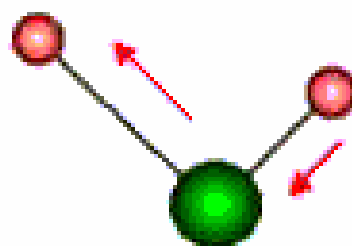
- **valenční vibrace - změna délky vazby**
  - **symetrická, antisymetrická, asymetrická**
- **deformační vibrace - změna vazebných úhlů**
  - **nůžková, deštníková, kývavá, vějířová, kroutivá**
  - **rovinná, mimorovinná**
  - **symetrická, antisymetrická, asymetrická**

# Infračervená spektrometrie

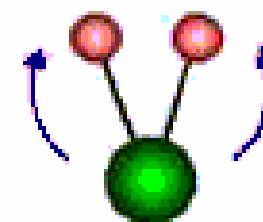
## TYPY VIBRAČNÍCH POHYBŮ



**symetrická  
valenční**



**antisymetrická  
valenční**



**deformační  
nůžková**

# **Infračervená spektrometrie**

## **Podstata infračervené absorpce**

### **VIBRAČNÍ FREKVENCE**

**- model harmonického oscilátoru**

**plus anharmonicity**

**- hmotnost atomů**

**- síla vazby**

**- vliv typu pohybu v rámci dané skupiny atomů**

# **Infračervená spektrometrie**

## **Podstata infračervené absorpce**

### **POTENCIÁLOVÁ KŘIVKA**

**- model harmonického oscilátoru**

**plus anharmonicita**

**- síla vazby**

**- vliv typu pohybu v rámci dané skupiny  
atomů**

# **Infračervená spektrometrie**

## **Podstata infračervené absorpce**

### **ENERGIE STACIONÁRNÍCH STAVŮ**

**- model harmonického oscilátoru**

**plus anharmonicita**

**- 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

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

**NEABSORBUJÍ**

**IČ záření**

**O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>**

**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, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>**

**alkoholy, karbonylové a karboxylové sloučeniny**

**nitroderiváty, sulfo-deriváty**

**halogenderiváty**

**anorganické soli a komplexní sloučeniny**

# **Infračervená spektrometrie**

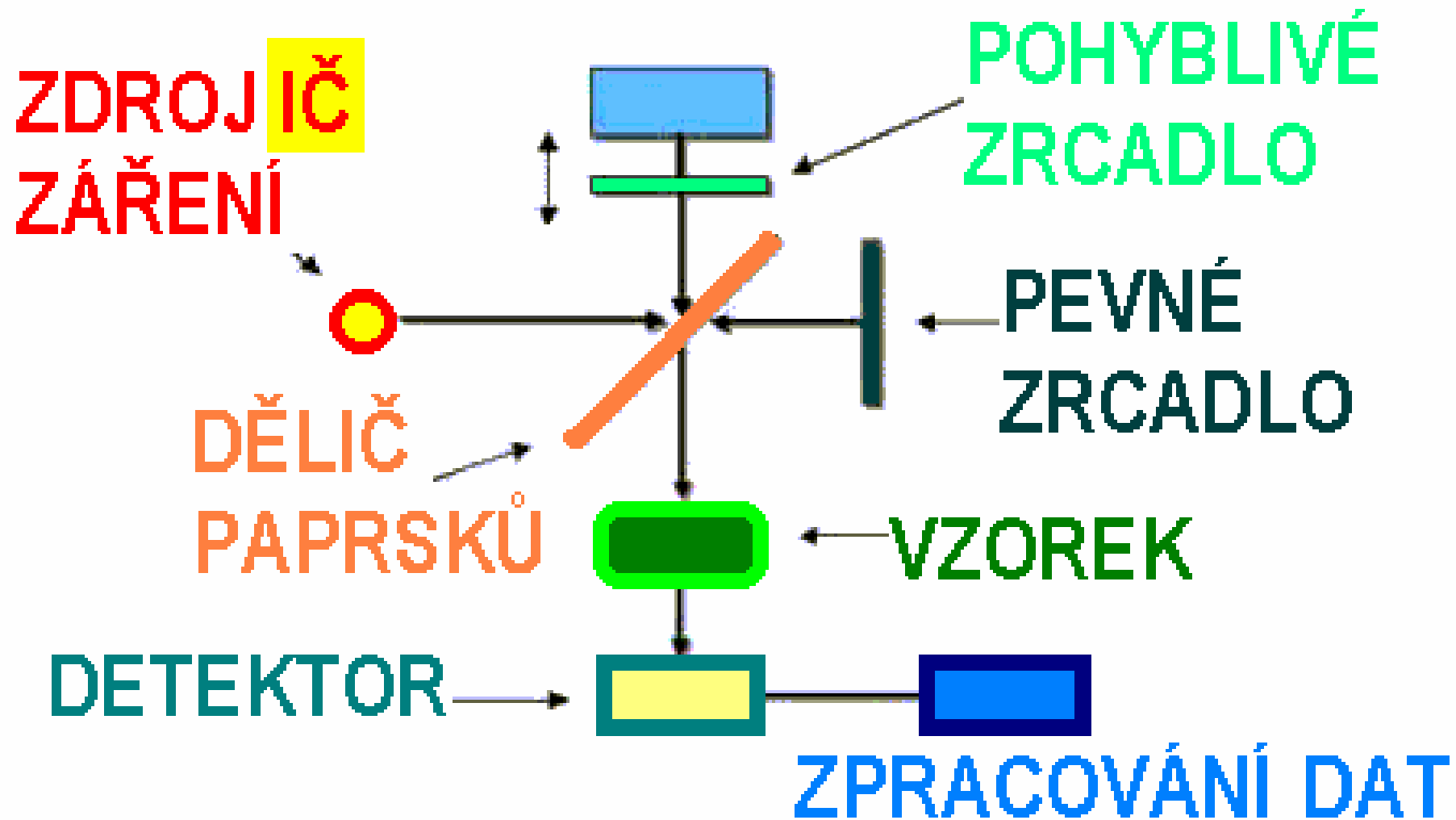
## **ANALYZOVANÉ TYPY MATERIÁLŮ**

- **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

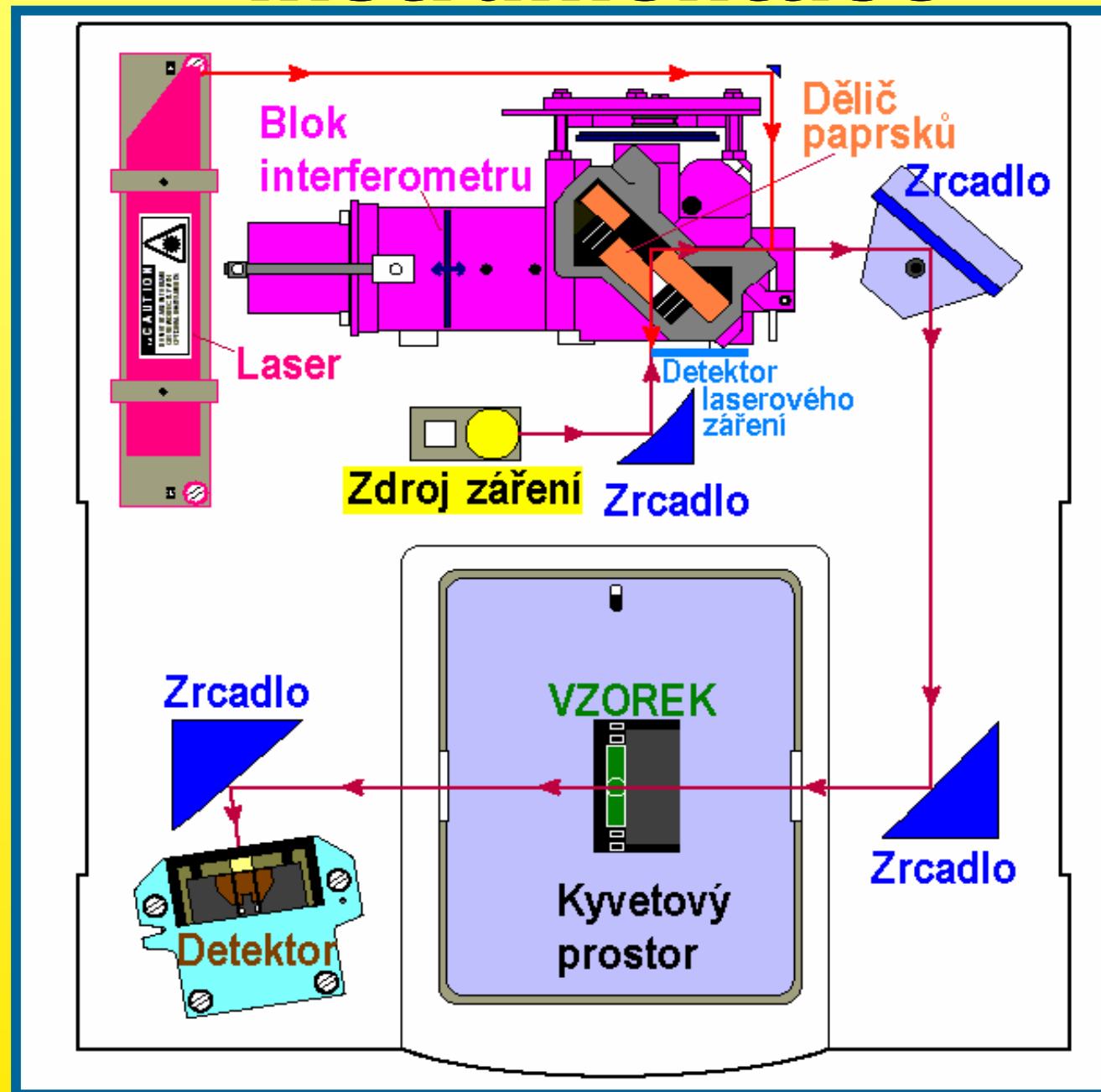
# Infračervená spektrometrie

## - 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 CaF<sub>2</sub>, 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, CaF<sub>2</sub>, 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

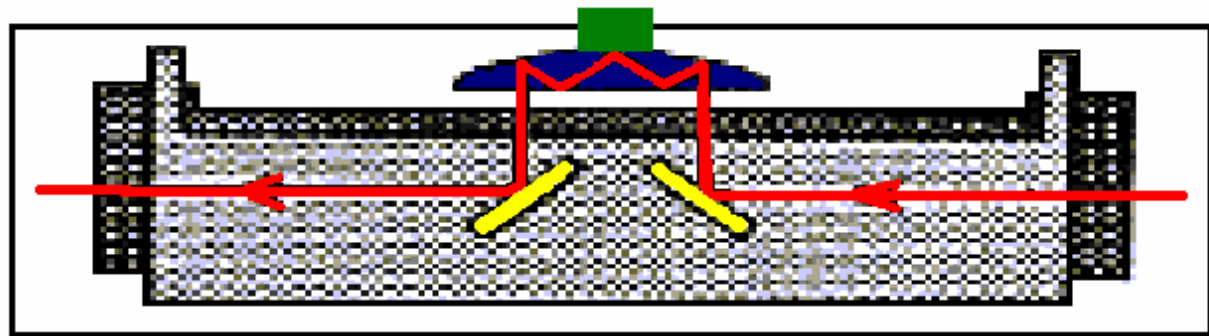
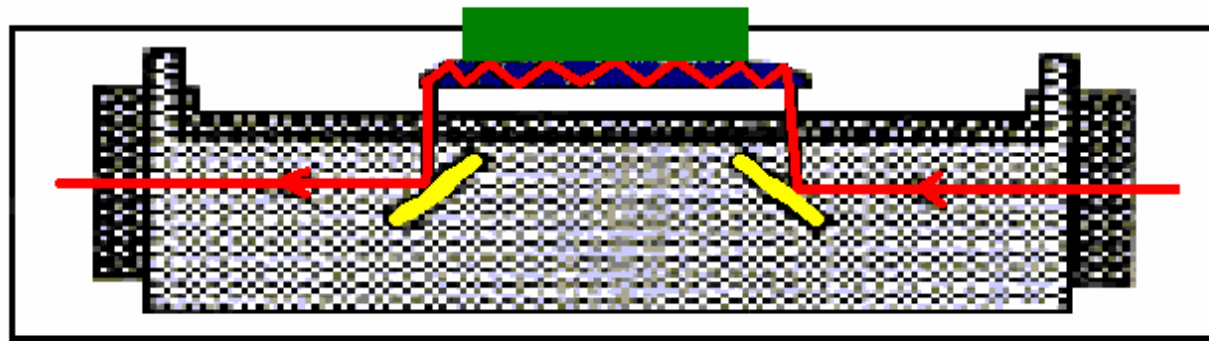
## **- TRANSMISNÍ MĚŘENÍ**

- 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

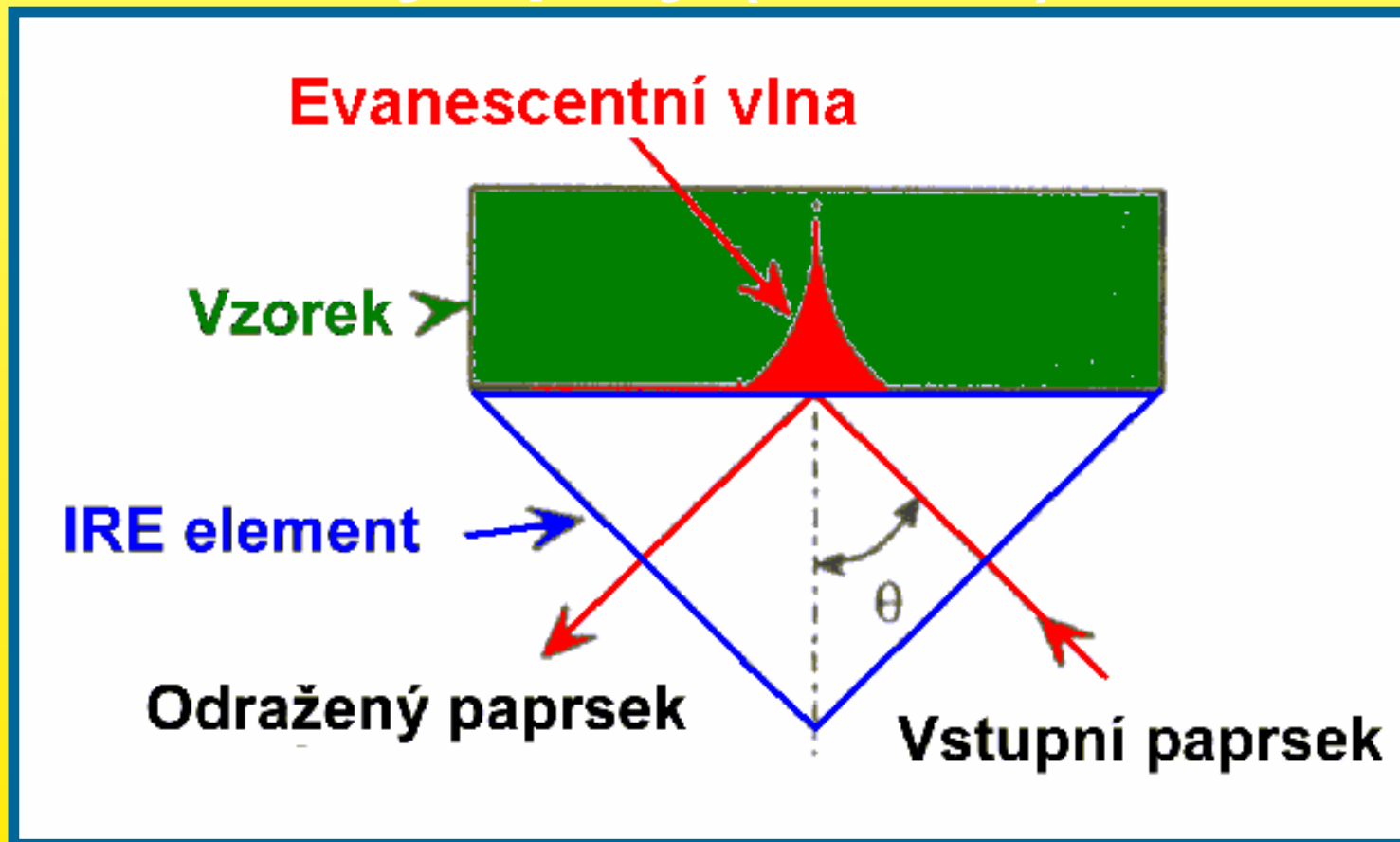


# Infračervená spektrometrie

## - 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  $1000 \text{ cm}^{-1}$

ATR kalkulace ( pro $n_2 = 1,5$ při $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ )										
$\theta$	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( $\mu\text{m}$ )	dp	EP	EPL( $\mu\text{m}$ )	dp	EP	EPL( $\mu\text{m}$ )
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
$\theta_c$		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

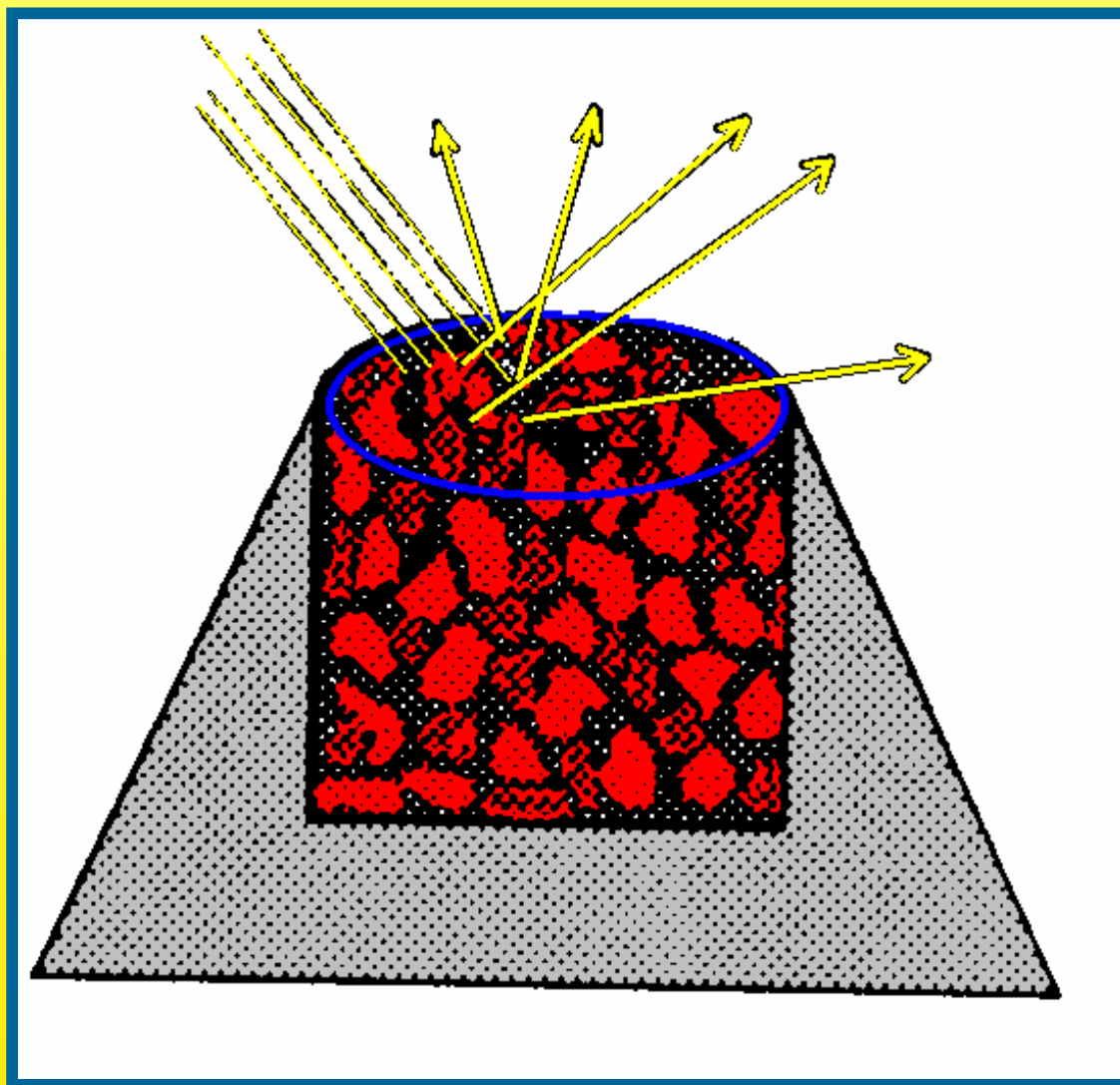
## Vzorky

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**

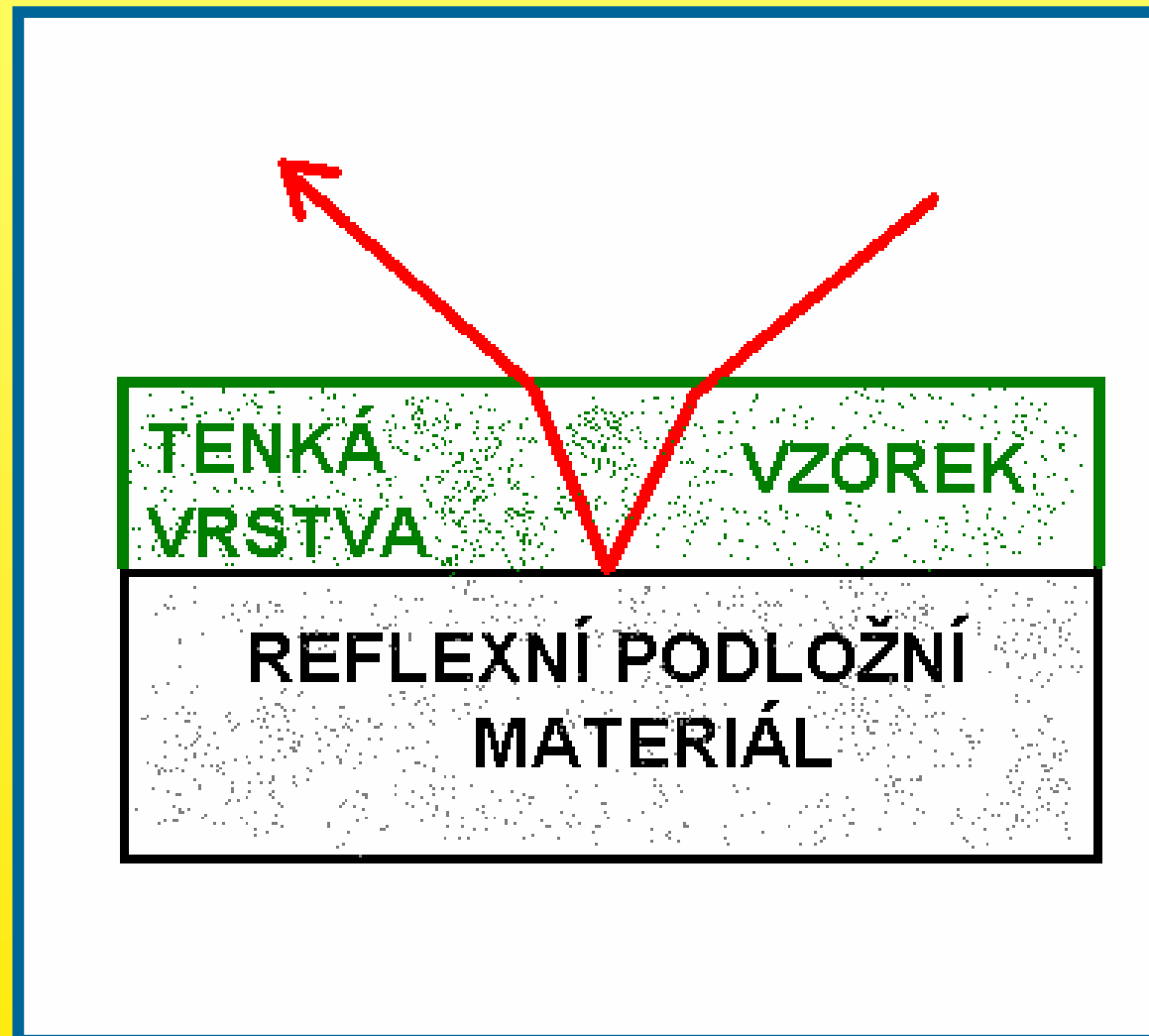
***tvar částic, „zhutnění“ vzorku***

***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

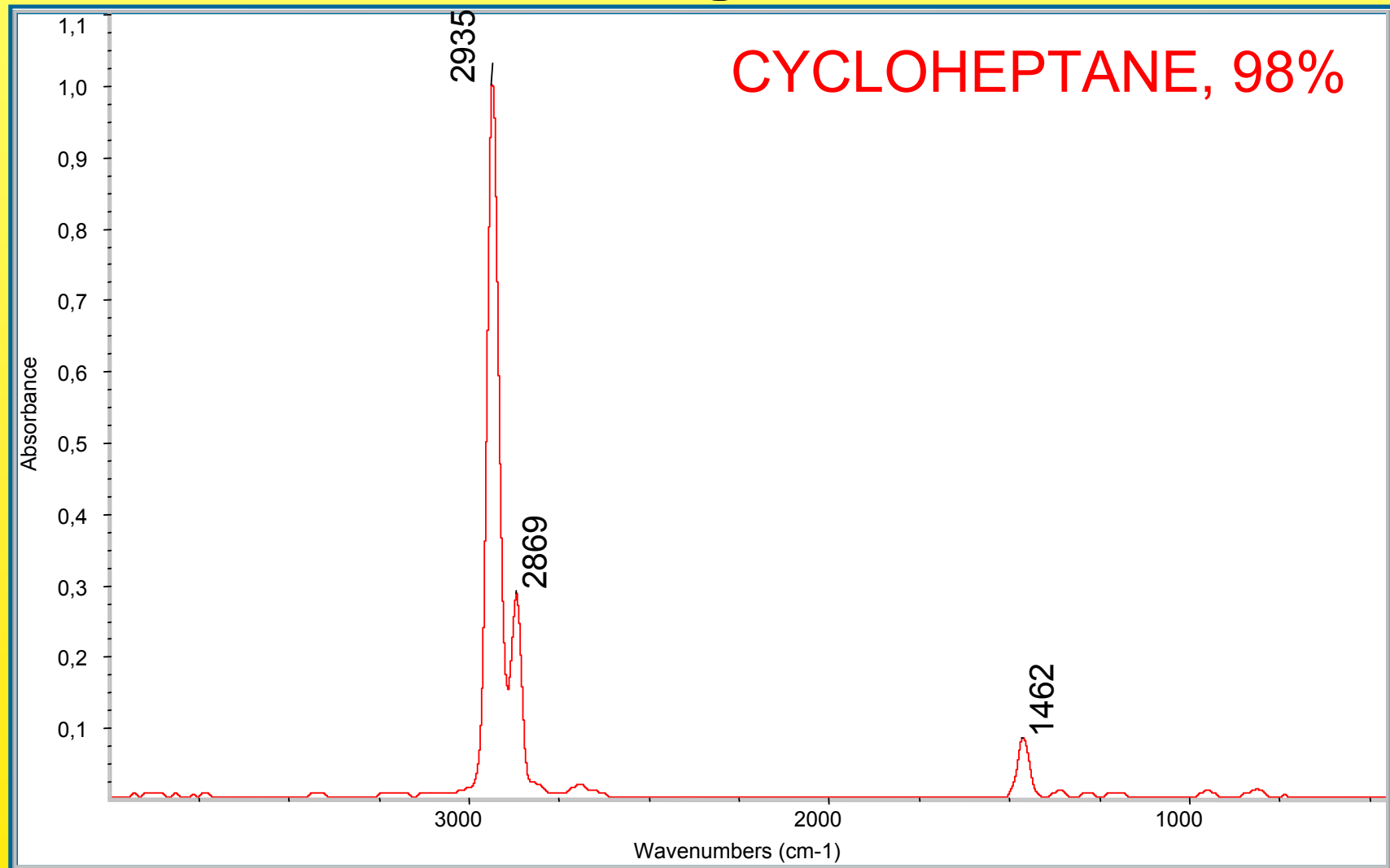
## - INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK

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



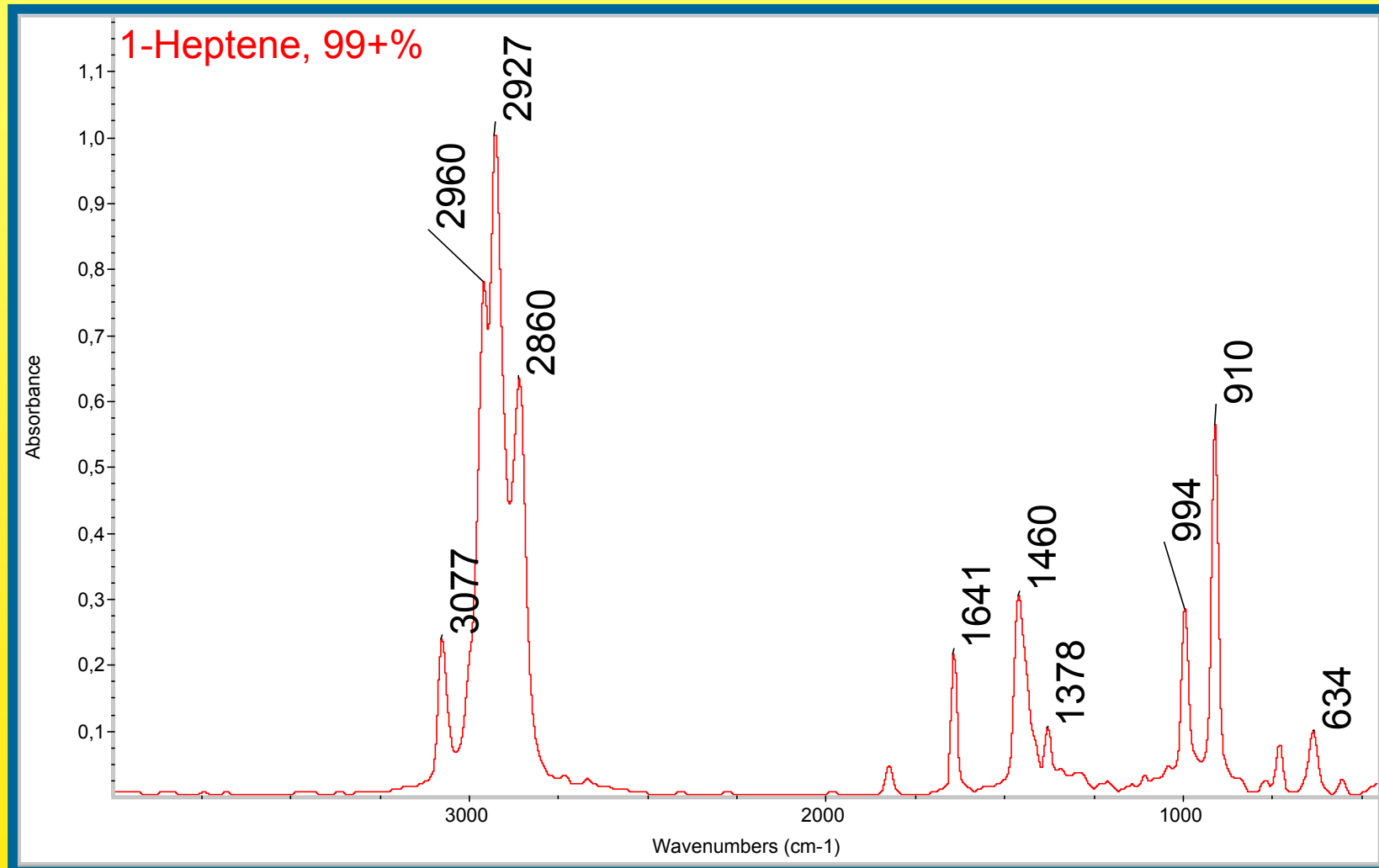
# Infračervená spektrometrie

## - INTERPRETACE SPEKTER a **IDENTIFIKACE LÁTEK**



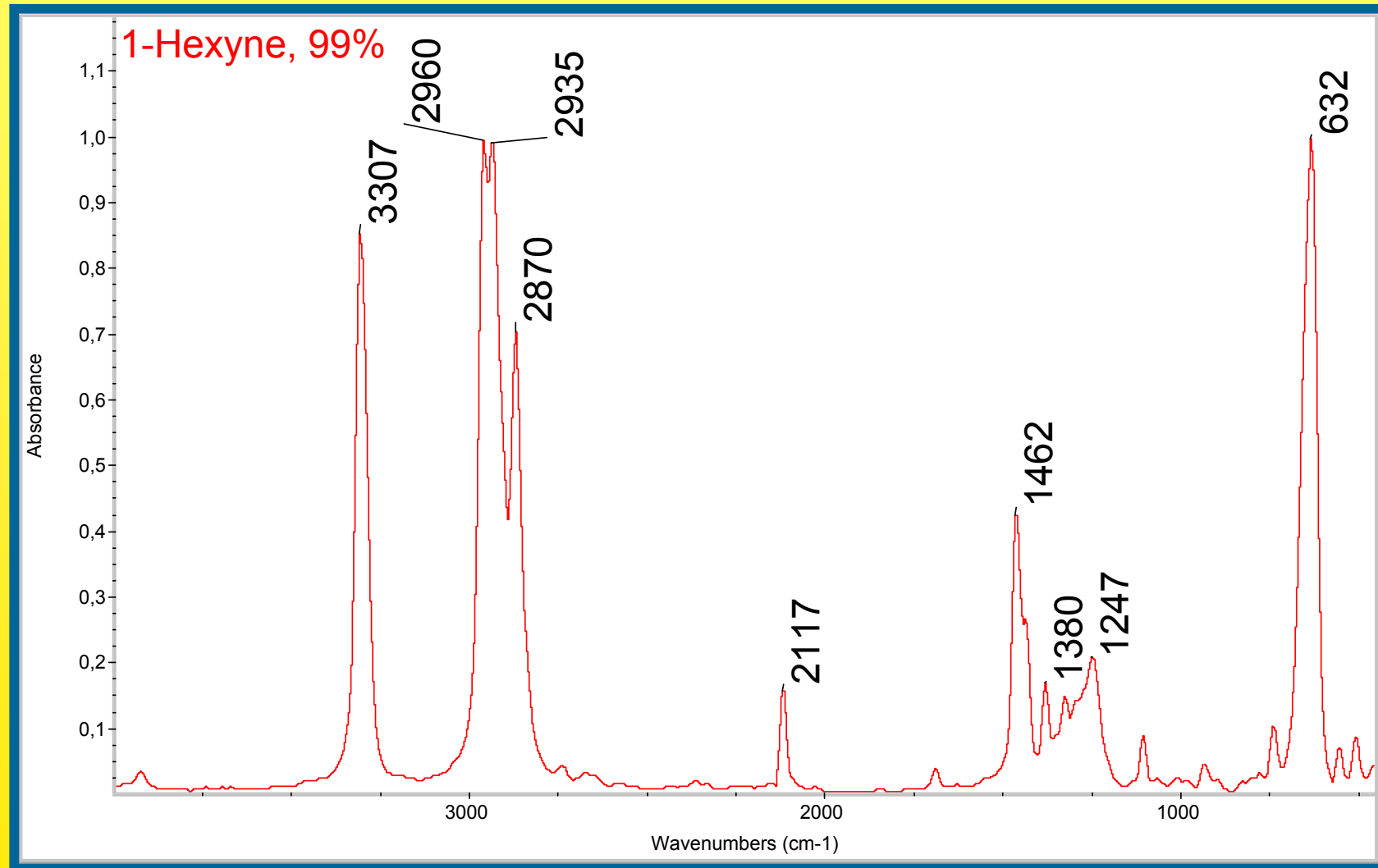
# Infračervená spektrometrie

## - INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK



# Infračervená spektrometrie

## - INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK



# **Kvantitativní spektrometrie**

## **- specifické aspekty jednotlivých metod**

### **MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie**

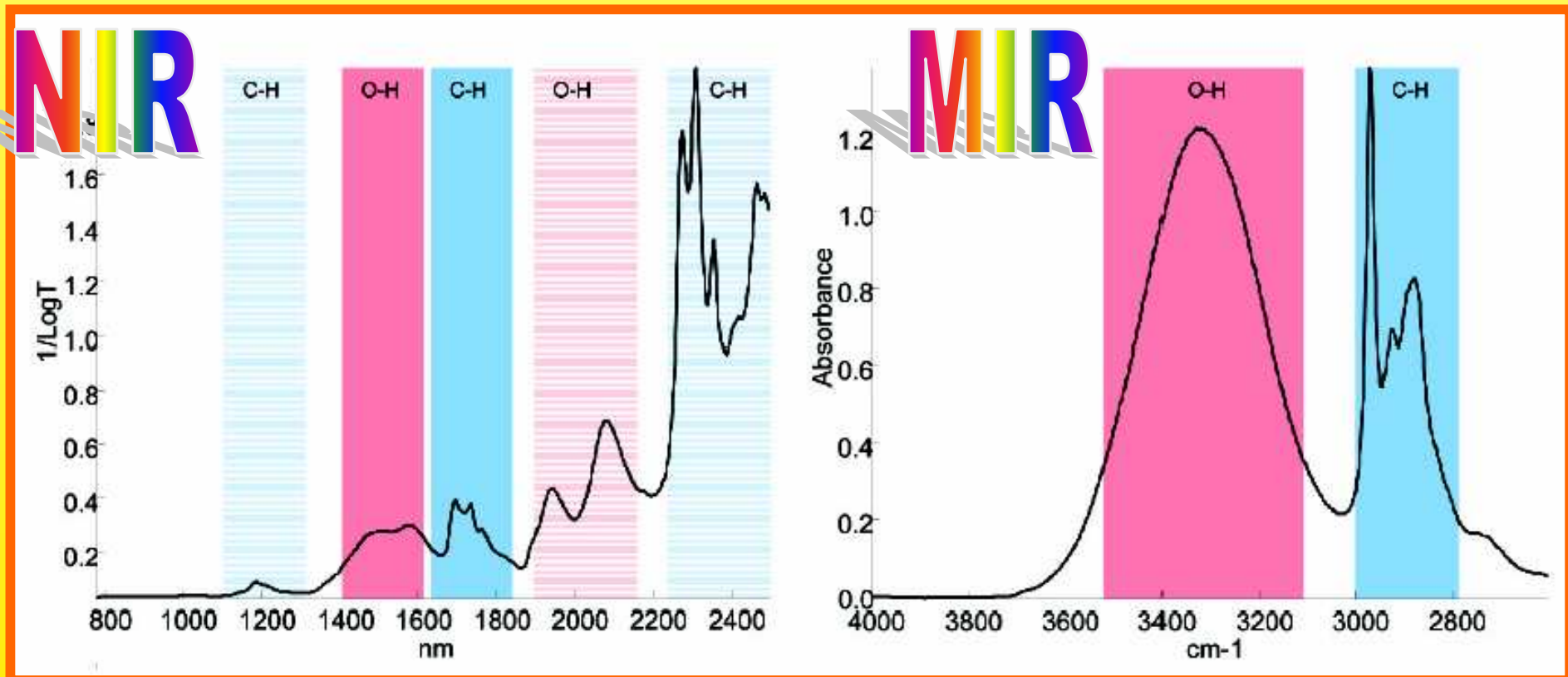
- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy
- obtížné korektní přiřazení pásů
- často používána v reflexním módu
  - často používána vláknová optika
- překryv pásů různých komponent
  - **NUTNÉ MULTIVARIAČNÍ KALIBRAČNÍ MODELY**
- **NEDESTRUKTIVNÍ PROCESNÍ ANALYTICKÁ  
METODA - automatizovatelná**

# 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 4<sup>th</sup> Overtone  
N-H 3<sup>rd</sup> Overtone  
O-H 2<sup>nd</sup> Overtone

O-H 1<sup>st</sup> Overtone

S-H 1<sup>st</sup> Overtone

N-H Combinations

C-H + C-H Combinations

C-H + C-C Combinations

O-H 3<sup>rd</sup> Overtone

C-H 3<sup>rd</sup> Overtone

N-H 2<sup>nd</sup> Overtone

C-H 2<sup>nd</sup> Overtone

\*1<sup>st</sup> Overtone of C-H Combinations

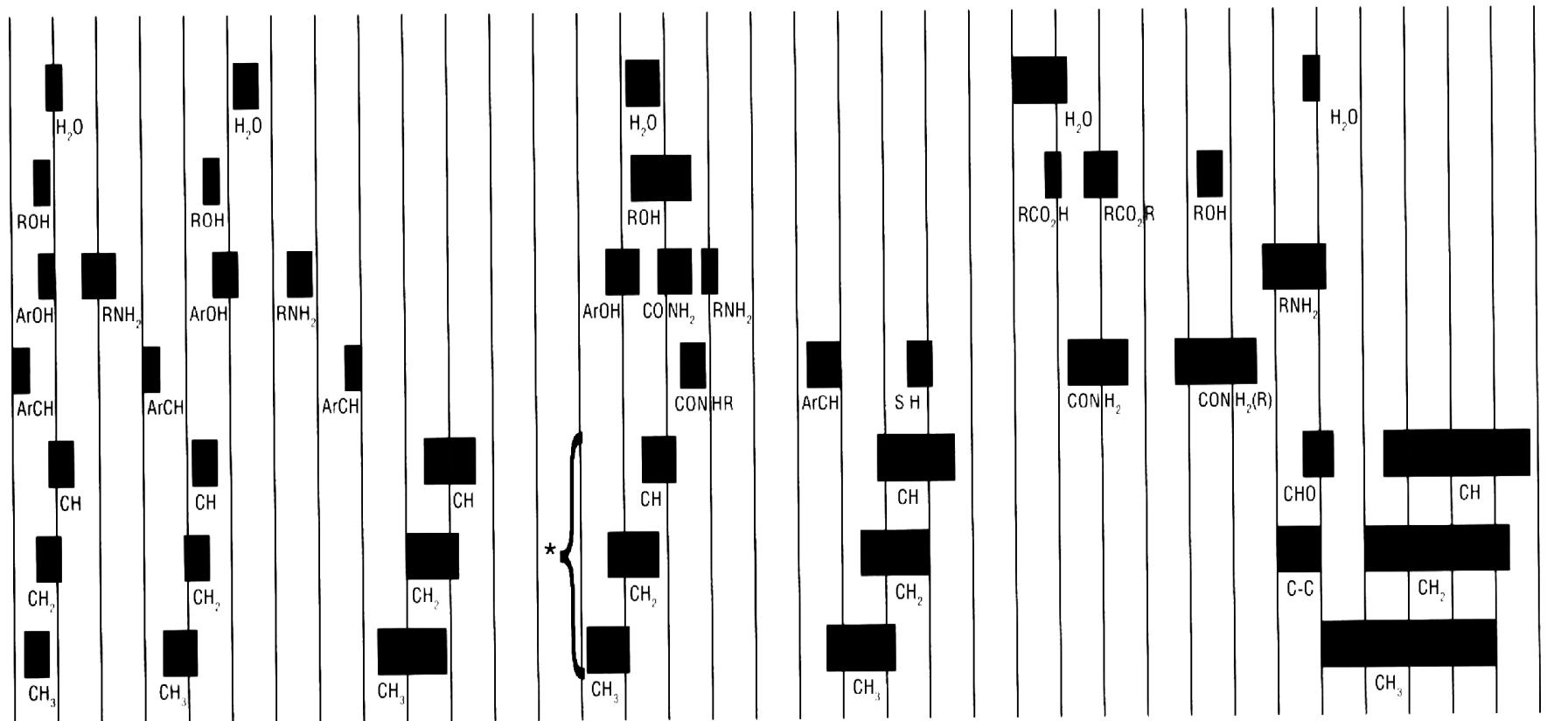
N-H 1<sup>st</sup> Overtone

C-H 1<sup>st</sup> Overtone

C=O Stretch 2<sup>nd</sup> Overtone

O-H Combinations

N-H & O-H Combinations



Wavelength λ nm	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500
Wavenumber ν̄ cm⁻¹	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. -**

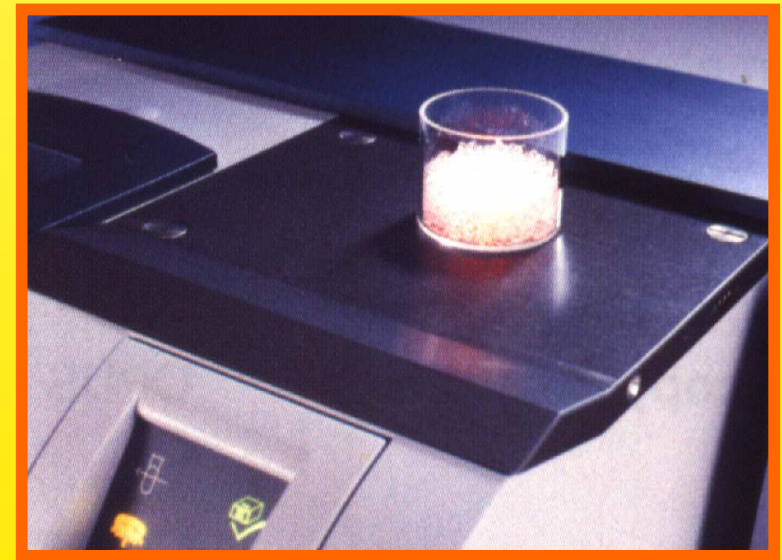
- stanovení alkoholu a cukru v nápojích
- analýza sýrů - obsah tuků, cukrů, proteinů, obsah vody
- stanovení aktivní látek v tabletách (paracetamol, ibuprofen)
- stanovení oktanového čísla a obsahu aromátů - petrochemie
- stanovení aditiv v plastech
- stanovení obsahu celulosy - papírenský průmysl

# Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ spektrometrie

- blízká infračervená oblast





# Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ spektrometrie

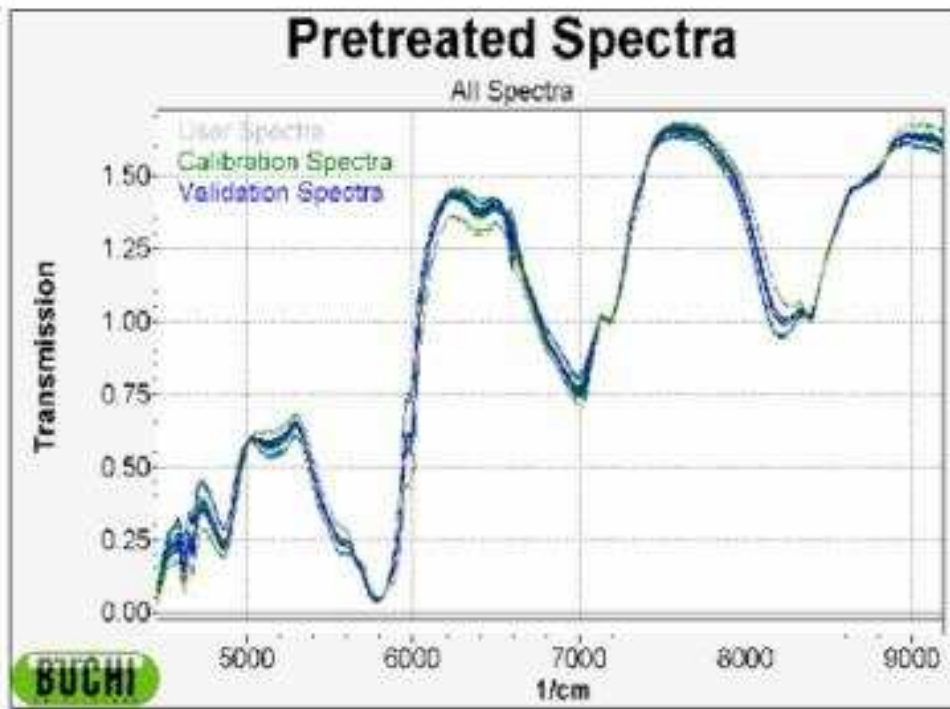
- blízká infračervená oblast



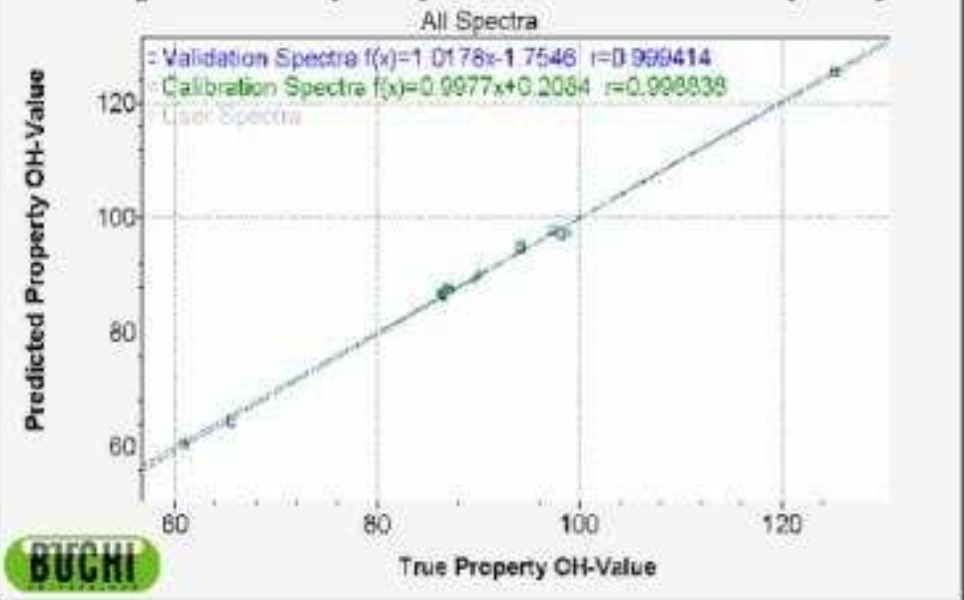
# Determination of the OH value of Petrochemicals

## Task:

Determination of the OH value in petrochemical products.



## Original Property / Predicted Property



## Result

Application works with SEP of 0.79

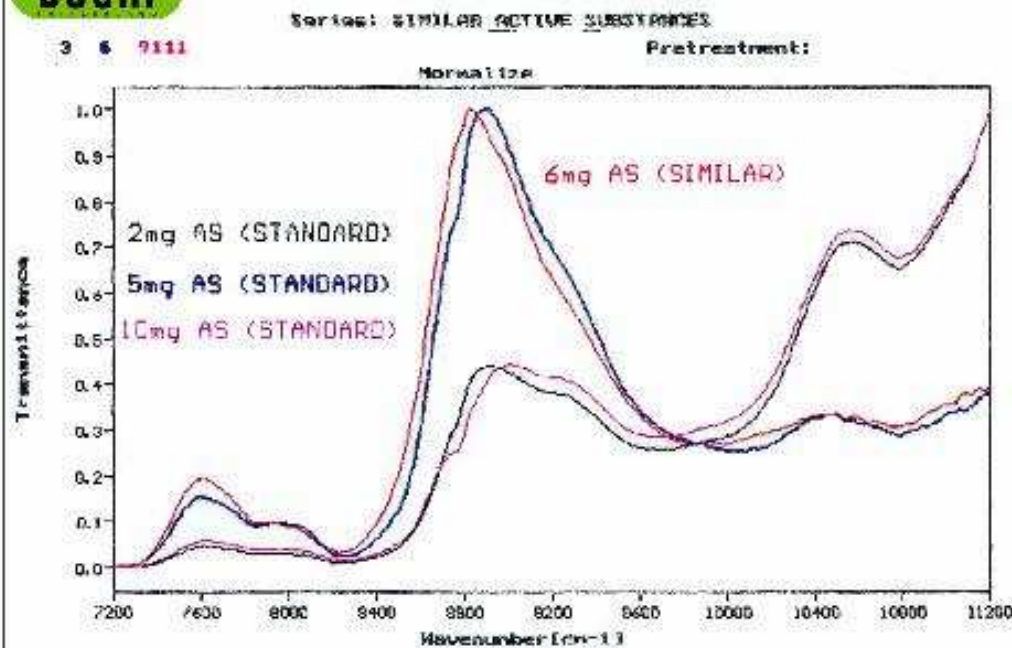
## Measurement Technique

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

## Task:

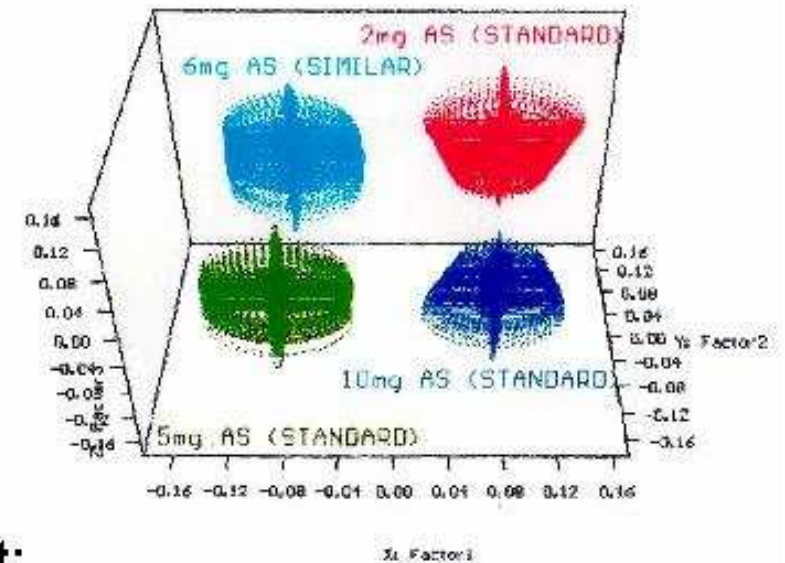
Distinction of tablets with different contents of active substance.

**BUCHI**



**BUCHI**

5-Factor Plot for Qualitative Model of SIMILAR ACTIVE SUBSTANCES  
Displayed are the 133 spectra in the series



## Result:

The distinction is possible.

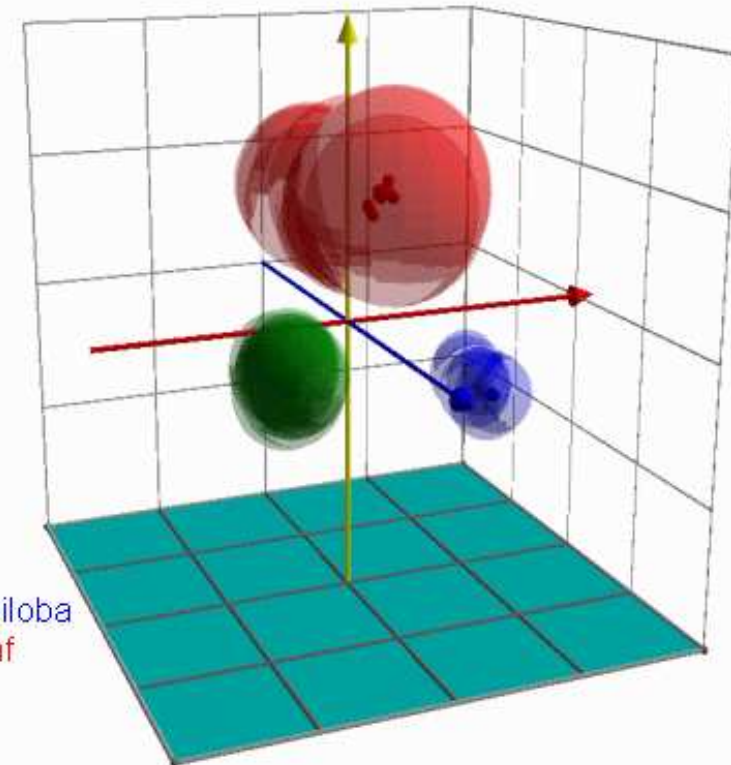
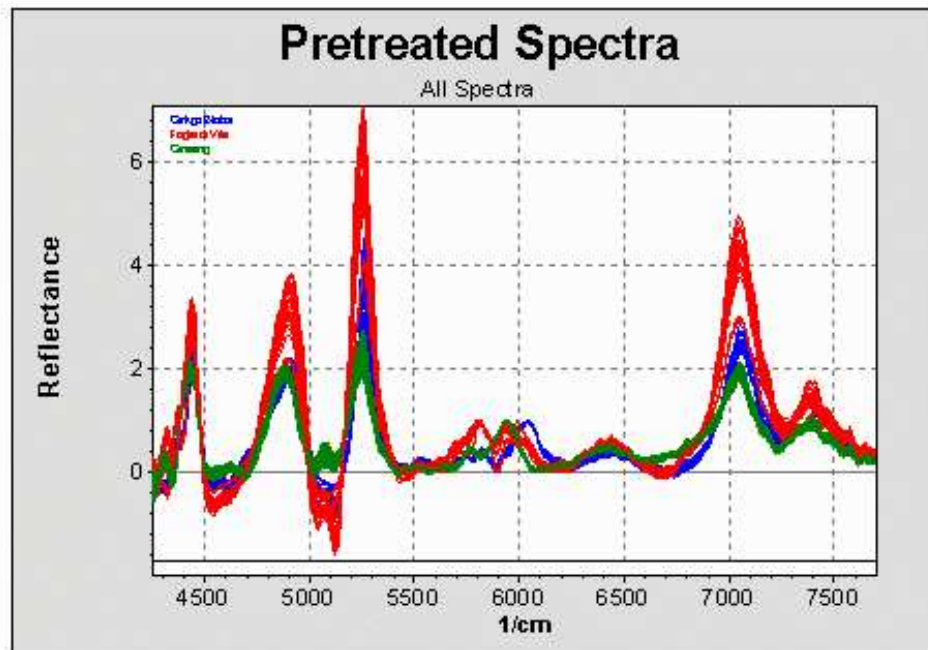
## Measuring principle:

Diffuse transmission (20 scans).

**BUCHI**

## 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***