

Praktické využití IR spektroskopie

Zdeněk Moravec

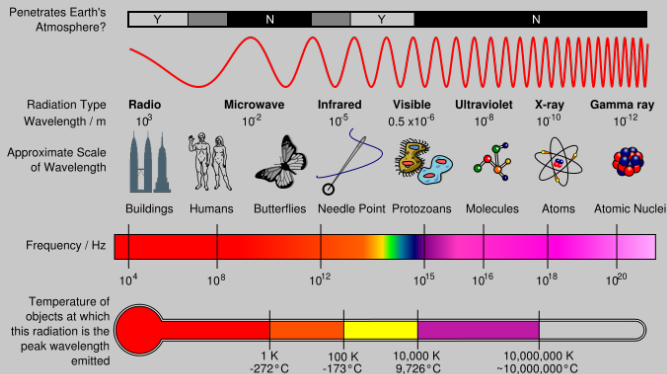
20. listopadu 2014

- ▶ Základní principy IR spektroskopie
- ▶ Měřící techniky
 - ▶ FT-IR transmisní měření
 - ▶ ATR, DRIFT, PAS
 - ▶ TG/IR, GC/IR
- ▶ Zpracování spekter
 - ▶ Analýza spekter
 - ▶ Spektrální databáze
- ▶ Aplikace
 - ▶ Chemie
 - ▶ Restaurování uměleckých předmětů
 - ▶ Biologie
- ▶ Informace o přístrojovém vybavení UCH

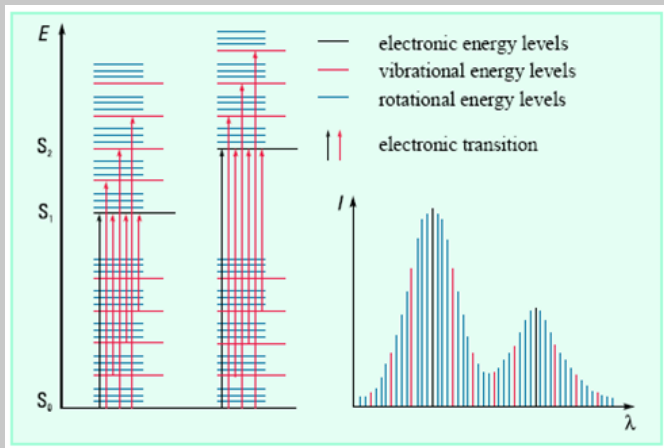
Molekulová spektroskopie

	UV-VIS 50-800 nm	IR 1-100 μm	MW 1-10 mm
Elektronická spektroskopie	Absorpční UV-VIS Luminiscenční spektroskopie		
Vibrační spektroskopie	Ramanova spek- troskopie	Infračervená spektrosko- pie	
Rotační spektroskopie	Ramanova spek- troskopie		Mikrovlnná spektrosko- pie

Základní principy IR spektroskopie



Základní principy IR spektroskopie



Vibrace chemických vazeb

- ▶ Během vibrace vazby dochází k přechodu systému na jinou energetickou hladinu.
- ▶ Přejchod mezi základní a 1. excitovanou hladinou se nazývá *základní (fundamentální) vibrace* .
- ▶ Pokud dochází k přechodům na vyšší hladinu, jedná se o tzv. *vyšší harmonické přechody (overtony)* . Jejich frekvence jsou *přibližně* násobkem fundamentální frekvence (energetické hladiny se postupně zhušťují).
- ▶ Pokud dojde k současné změně dvou vibračních stav molekuly jedná se o *kombinační přechody* .

Valenční a deformační vibrace

- ▶ Valenční vibrace – dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti.
- ▶ Deformační vibrace – dochází ke změně vazebného úhlu.

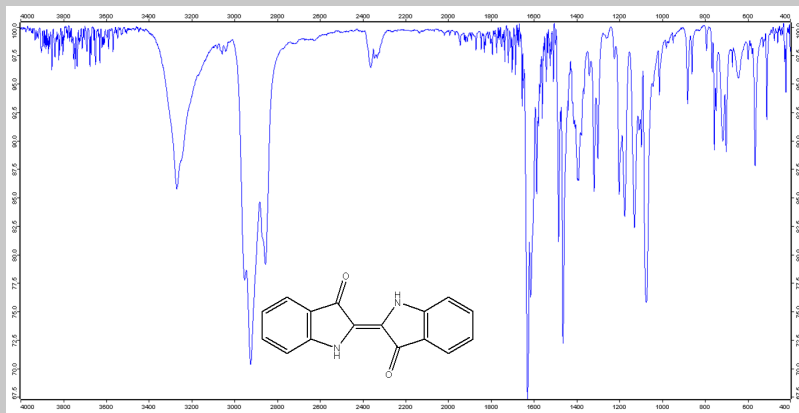
Absorpce infračerveného záření

- ▶ Aby mohla molekula absorbovat infračervené záření musí během vibrace docházet ke změně dipólového momentu.
- ▶ Při absorpci dochází ke změně amplitudy vibrace, frekvence zůstává nezměněna.
- ▶ Intenzita absorpčních pásů je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu.
- ▶ Absorpcí infračerveného záření molekulami vznikají pásová spektra.

Infračervená spektroskopie

- ▶ NIR ($0,7 - 2,5 \mu\text{m}$; $14\,000 - 4\,000 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie v blízké oblasti
- ▶ MIR ($2,5 - 25 \mu\text{m}$; $4\,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie ve střední oblasti
- ▶ FIR ($25 - 1000 \mu\text{m}$; $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie ve vzdálené oblasti

Absorpční spektrum



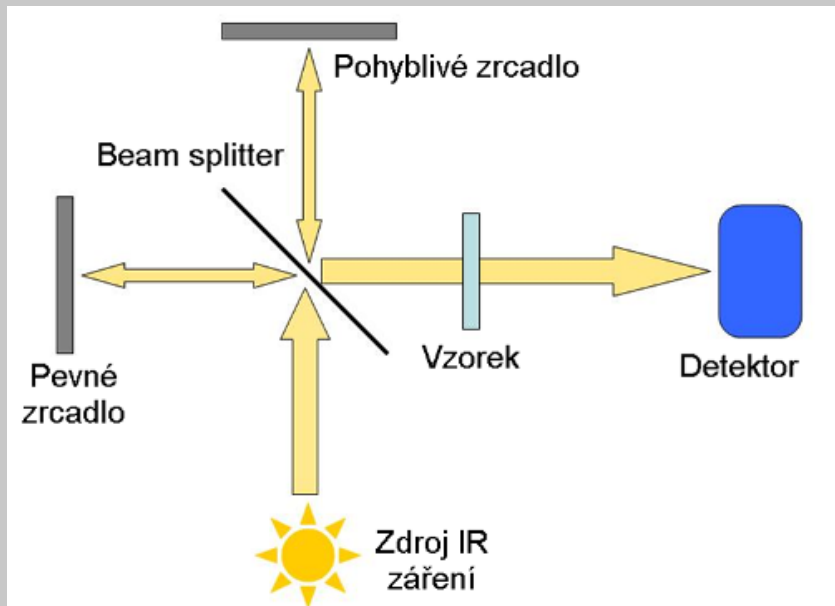
- Absorpční spektrum indiga

Měřicí techniky

- ▶ FT-IR - transmise, ATR
- ▶ DRIFT, IRRAS
- ▶ TG-IR, GC-IR

- ▶ Nejběžnější měřicí technika
- ▶ Podle úpravy vzorku rozlišujeme měření v transmisním módu a ATR
- ▶ Spektrometr neobsahuje monochromátor, ale interferometr
- ▶ Celé spektrum se snímá najednou, získáme interferogram, který je nutné zpracovat pomocí Fourierovy transformace

FT-IR



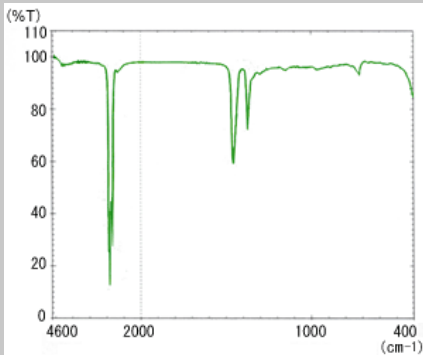
Transmisní měření

- ▶ Lze měřit pevné látky, kapaliny i plyny
- ▶ Pevné látky měříme ve formě KBr tablet (1-3 hm. % v KBr) nebo jako suspenze v Nujolu
- ▶ Kapaliny měříme jako tenký film mezi okny z vhodného materiálu (KBr, KRS, NaCl, ...)



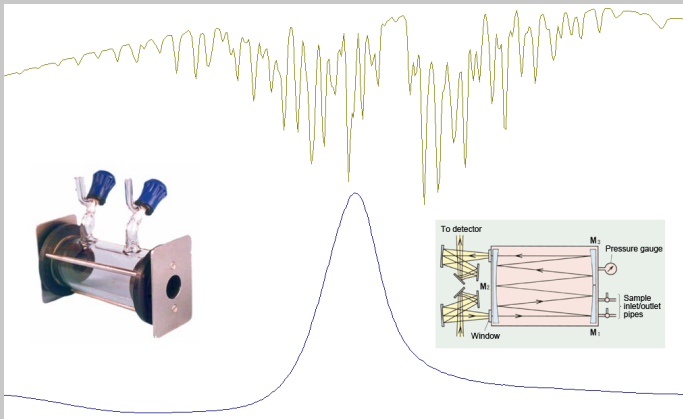
Transmisní měření - Nujol

- Nujol - směs alkanů s dlouhým řetězcem.



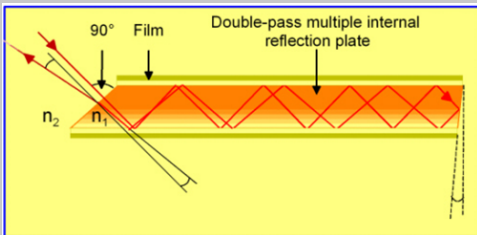
Transmisní měření

- Plyny se měří v plynových kyvetách, ty jsou konstruované tak, aby dráha paprsku byla co nejdelší
- Protože v plynném skupenství existují pouze slabé interakce mezi částicemi lze naměřit čistě rotační, rotačně-vibrační i elektronově-rotačně-vibrační spektra



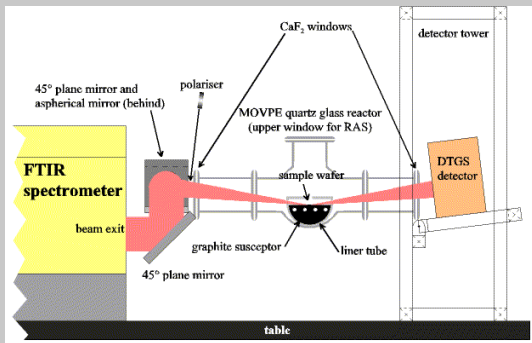
ATR

- ▶ ATR - Attenuated Total Reflection
- ▶ Krystaly jsou z diamantu, ZnSe, Ge, KRS-5 (směs TlBr a TlI) nebo křemíku
- ▶ Vzorek se přitlačí vysokým tlakem k měřicímu krystalu
- ▶ Paprsek se pohybuje po povrchu vzorku (0,5 - 5 μm)



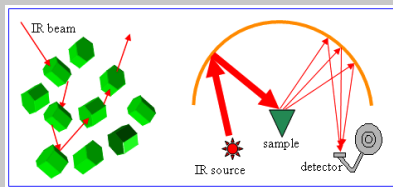
IRRAS

- ▶ IRRAS - IR Reflection Absorption Spectroscopy
- ▶ Metoda vhodná pro tenké vrstvy nanesené na kovových materiálech nebo nasorbované látky na materiálech
- ▶ Pro zvýšení citlivosti se využívá polarizovaného záření



DRIFTS

- ▶ DRIFTS - Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
- ▶ Tato technika je vhodná pro měření malých částic nebo hrubých povrchů
- ▶ Využívá rozptylu IR záření
- ▶ Rozptýlené záření je pomocí kulového zrcadla odráženo na detektor
- ▶ Práškové vzorky se měří v kelímcích, pevné vzorky se obrousí abrasivem (SiC) a měří se částice zachycené na abrasivu

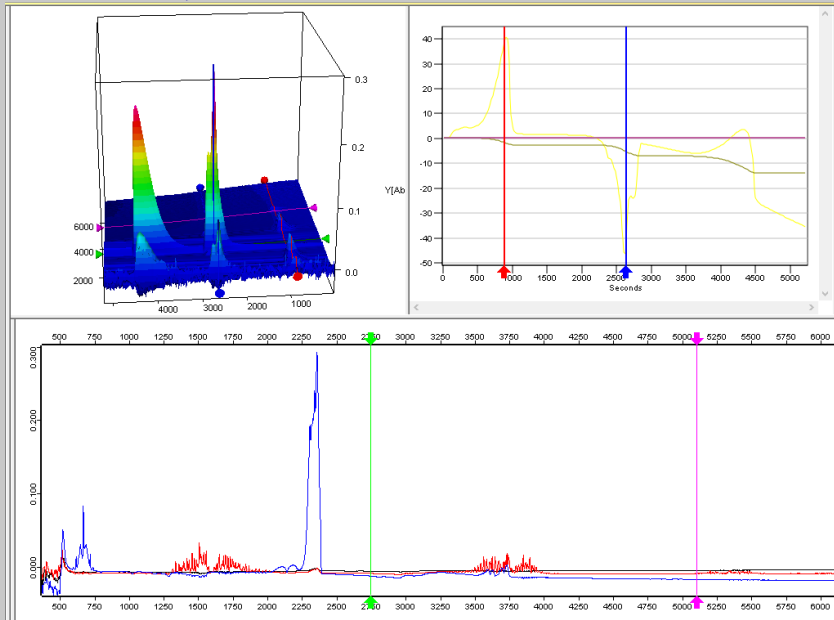


Coupling TGA/IR

- ▶ TGA - termogravimetrická analýza
- ▶ Plyny vznikající během degradace vzorku vedeme do měřící cely a pomocí IR spektroskopie stanovíme jejich složení
- ▶ Během transportu plynů z pece do měřící cely dochází k velkému zředění plynu, proto je nutné používat citlivější detektory (MCT)



Coupling TGA/IR



Coupling GC/IR

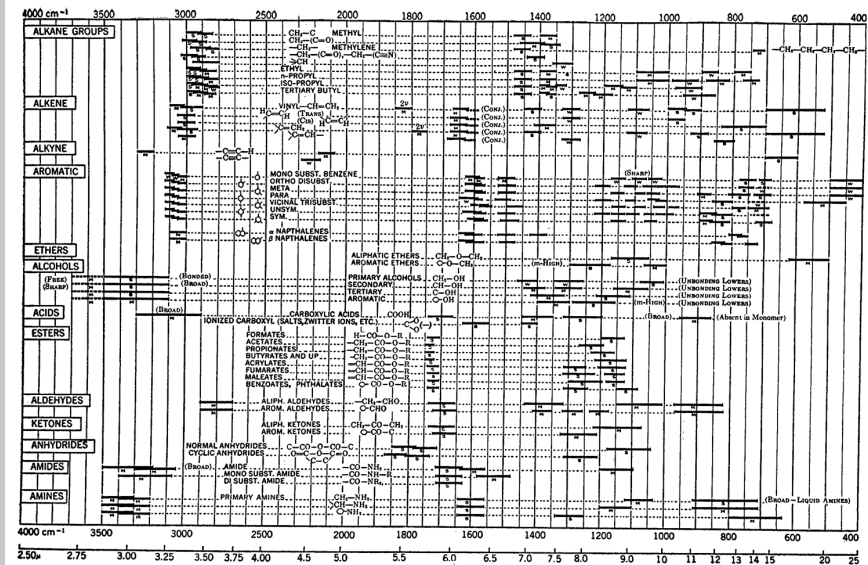
- ▶ GC - plynová chromatografie
- ▶ Méně citlivé než GC/MS, ale umožňuje analýzu stereoizomerů.
- ▶ Interferogramy je nutné snímat v krátkých časových intervalech



Analýza spekter

- ▶ Oblast otisku prstu – $500 - 1500\text{ cm}^{-1}$
 - ▶ valenční vibrace většiny anorganických molekul
 - ▶ deformační vibrace organických molekul – $\delta\text{ HCH}$, $\delta\text{ CCH}$, $\delta\text{ COH}$
 - ▶ některé valenční vibrace organických molekul $\nu\text{ C-C}$, $\nu\text{ C-O}$
- ▶ Charakteristické vibrace – poloha spektrálních pásů funkčních skupin je relativně málo závislá na zbytku molekuly, proto je možné jejich vlnočty tabelovat

Tabulky vlnočtů



Analýza spekter

- ▶ Izotopicky obohacené molekuly
 - ▶ Izotopická substituce usnadňuje interpretaci vibračních spekter
 - ▶ Nedochází ke změně geometrie molekuly, ale změni se hmotnost atomů a tím i poloha absorpčních pásů
- ▶ Analýza vodíkových vazeb
 - ▶ $\text{R}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ $\nu(\text{OH}) = 3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$
 - ▶ $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ $\nu(\text{OH}) = 3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$

Databáze spekter

- ▶ http://sdb.s.riondb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre_index.cgi

**Spectral Database for
Organic Compounds SDBS**

[Japanese](#) [Introduction](#) [Disclaimer](#) [HELP](#) [Contact](#) [What's New](#) [RIO-DB](#) [LINK](#) [AIST](#)

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name:
 [match partial](#)

Molecular Formula:

C, H, then the other elements are alphabetical order, "%," for the wild card

Molecular Weight:
 to
Numbers between left and right columns
Up to the first place of a decimal point

CAS Registry No.:

%, "" for the wild card.

SDBS No.:
%, "" for the wild card.

Atoms:

C(Carbon)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
H(Hydrogen)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
N(Nitrogen)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
O(Oxygen)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
F(Fluorine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
Cl(Chlorine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
Br(Bromine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
I(Iodine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
S(Sulfur)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
P(Phosphorus)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
Si(Silicon)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>

Numbers between left and right columns.

Spectrum:

Check the spectra of your interest.

☐ MS ☐ IR

☐ ¹³C NMR ☐ Raman

☐ ¹H NMR ☐ ESR

IR Peaks(cm⁻¹): Allowance
"/" or space is the separator for multiple peaks.
Use "-," to set a range: eg. 550-750,1650,3000.

Transmittance < %

¹³C NMR Shift(ppm): Allowance
"/" is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4,...

No shift regions:
Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,...

¹H NMR Shift(ppm): Allowance
"/" is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4,...

No shift regions:
Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,...

MS Peaks and intensities:
Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110 22,...

Hit: Sort by:

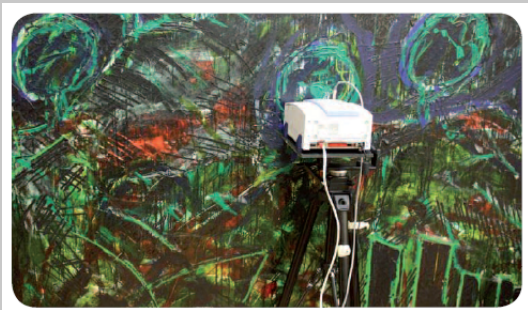
(c) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Využití IR spektroskopie v chemii

- ▶ Identifikace sloučenin srovnáním spekter s databází
- ▶ Kontrola čistoty připravených produktů, výhodou metody je její vysoká citlivost
- ▶ Kvalitativní a kvantitativní analýza polymerů, analýza degradačních produktů
- ▶ Monitorování polymerizačních reakcí
- ▶ Analýza povrchových vrstev s využitím ATR
- ▶ Kvantitativní analýza - Lambert-Beerův zákon:
 - ▶ Plyny: $A = \frac{p\epsilon l}{RT}$
 - ▶ Kapaliny: $A = \epsilon cl$
 - ▶ Je nutné zvolit vhodný pás - vysoký absorpční koeficient, bez překryvu s okolními pásy, symetrický a vykazující lineární závislost intenzity na koncentraci

Využití IR spektroskopie v oblasti restaurování a konzervování uměleckých děl

- Výhodou IR spektroskopie je nízká spotřeba vzorku, příp. nedestruktivnost metody, při použití bezkontaktního spektrometru.



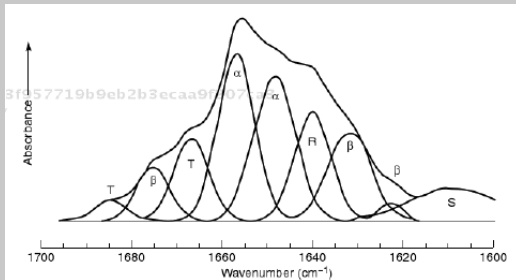
Využití IR spektroskopie v oblasti restaurování a konzervování uměleckých děl

- ▶ Rutinně lze provést analýzy pigmentů, pojiv, organických složek (dřevěné rámy, povrchové úpravy, apod.)
- ▶ Mezi speciální aplikace patří např. datování dřeva, které může být pro mladší dřevěné předměty podstatně přesnější než datování pomocí ^{14}C .
- ▶ FT-IR mikroskop se lze využít k analýze nábrusů a identifikaci složení a stratigrafie vrstev



Využití IR spektroskopie v biologii

- ▶ IR spektroskopii lze využít ke studiu biologických systémů, tzn. lipidů, proteinů, peptidů, biomembrán, nukleových kyselin, tkání, buněk, atd.
- ▶ U fosfolipidů lze stanovit konformaci řetězce a tím získat informace u uspořádání v buňce
- ▶ IR spektra proteinů obsahují výrazné absorpční pásy amidové skupiny, podle jejich vlnočtu a intenzity lze určit konformaci a sekundární strukturu (dekonvolucí a fitováním pásů)



Využití IR spektroskopie v biologii

- ▶ Spektra nukleových kyselin poskytují informace o konformaci hlavního řetězce kyseliny a o párování bází
- ▶ IR spektra lze využít i pro diagnostiku nádorů, např. sledováním závislosti polohy pásu deformační vibrace methylenové skupiny na tlaku lze odlišit zdravou a rakovinovou tkáň

