

# Praktické využití IR spektroskopie

Zdeněk Moravec

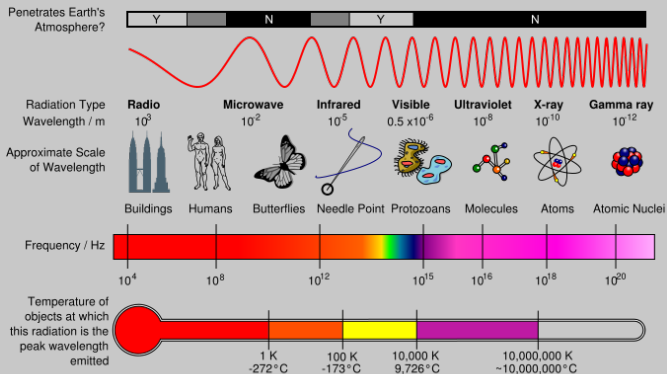
27. listopadu 2014

- ▶ Základní principy IR spektroskopie
- ▶ Měřicí 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

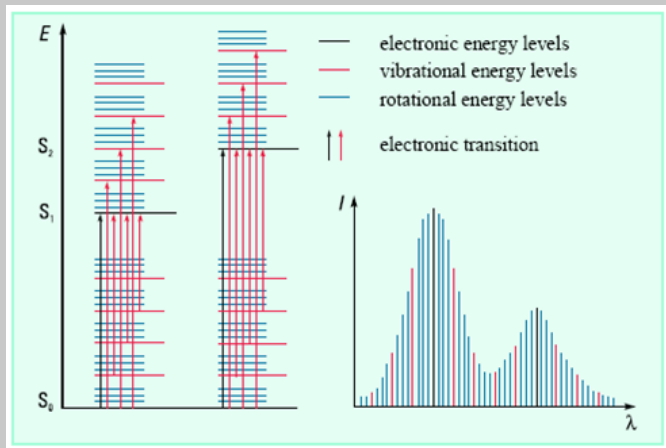
# Molekulová spektroskopie

	UV-VIS 50-800 nm	IR 1-100 $\mu\text{m}$	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

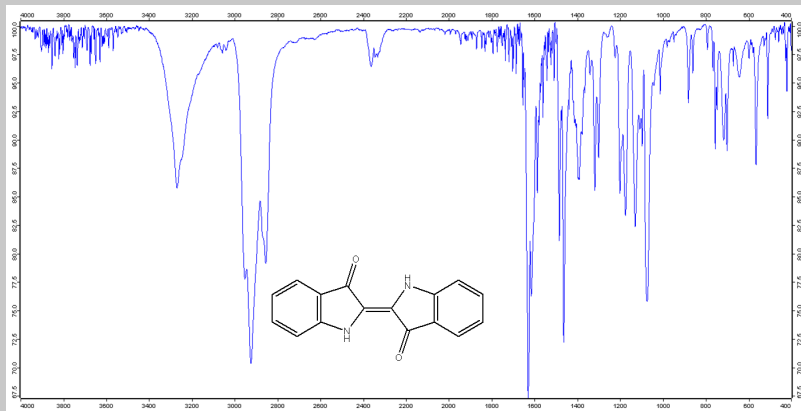
- ▶ Aby mohla molekula absorbovat infračervené záření musí během vibrace docházet ke změně dipólového momentu.
- ▶ Při absorpci dochází ke změně amplitudy vibrace, frekvence zůstává nezměněna.
- ▶ Intenzita absorpčních pásů je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu.
- ▶ Absorpcí infračerveného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

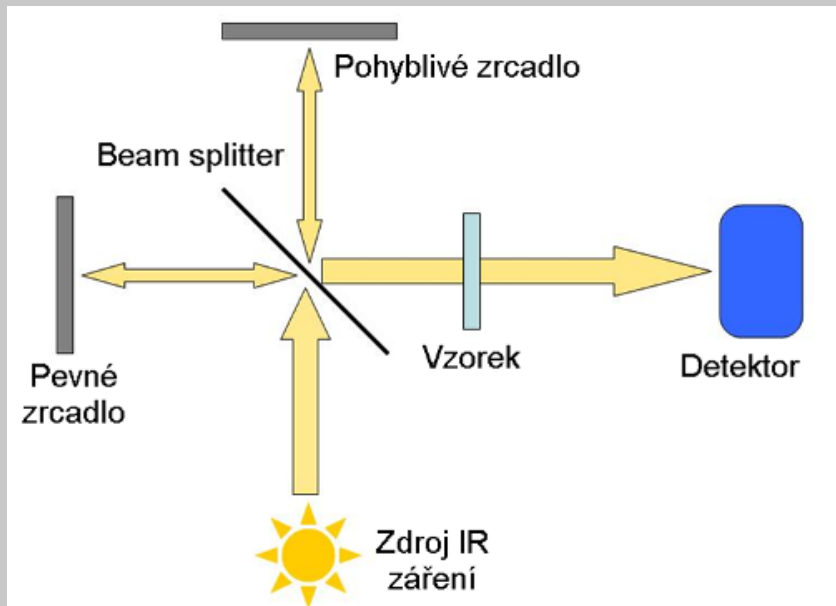


- Absorpční spektrum indiga

# 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



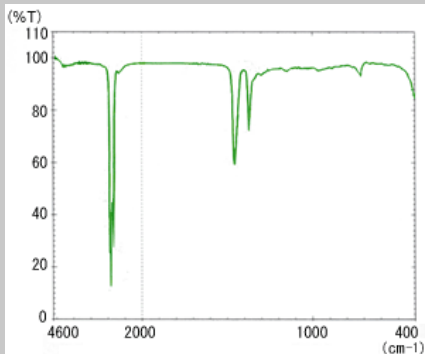
# Transmisní měření

- ▶ 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, ...)



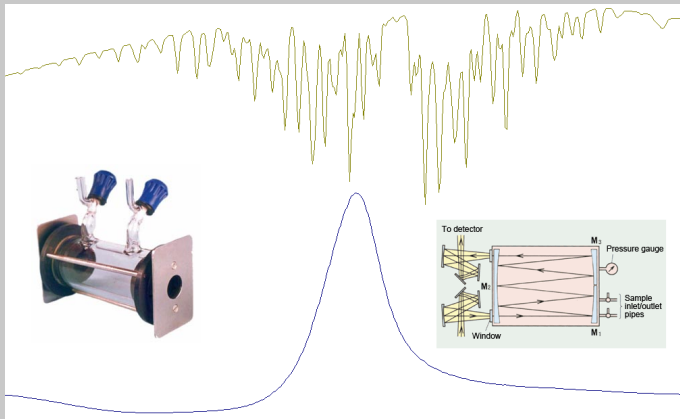
# Transmisní měření - Nujol

- Nujol - směs alkanů s dlouhým řetězcem.



# Transmisní měření

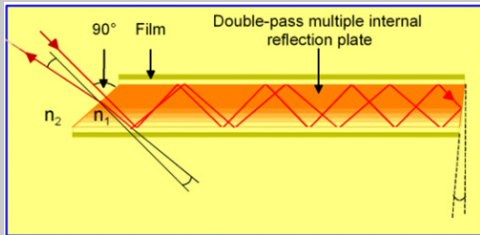
- ▶ Plyny se měří v plynových kyvetách, ty jsou konstruované tak, aby dráha paprsku byla co nejdelší
- ▶ Protože v plynném skupenství existují pouze slabé interakce mezi částicemi lze naměřit čistě rotační, rotačně-vibrační i elektronově-rotačně-vibrační spektra



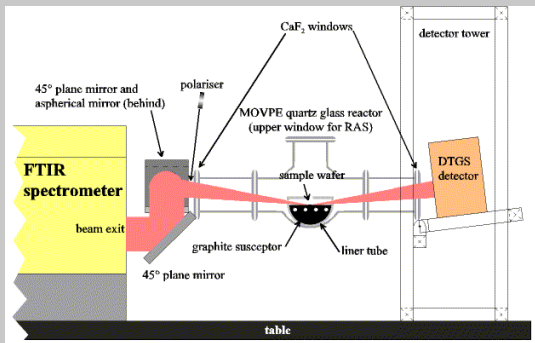


# ATR

- ▶ 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  $\mu\text{m}$ )

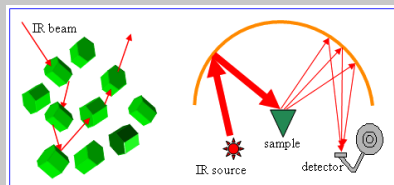


- ▶ IRRAS - IR Reflection Absorption Spectroscopy
- ▶ Metoda vhodná pro tenké vrstvy nanesené na kovových materiálech nebo nasorbované látky na materiálech
- ▶ Pro zvýšení citlivosti se využívá polarizovaného záření



# 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

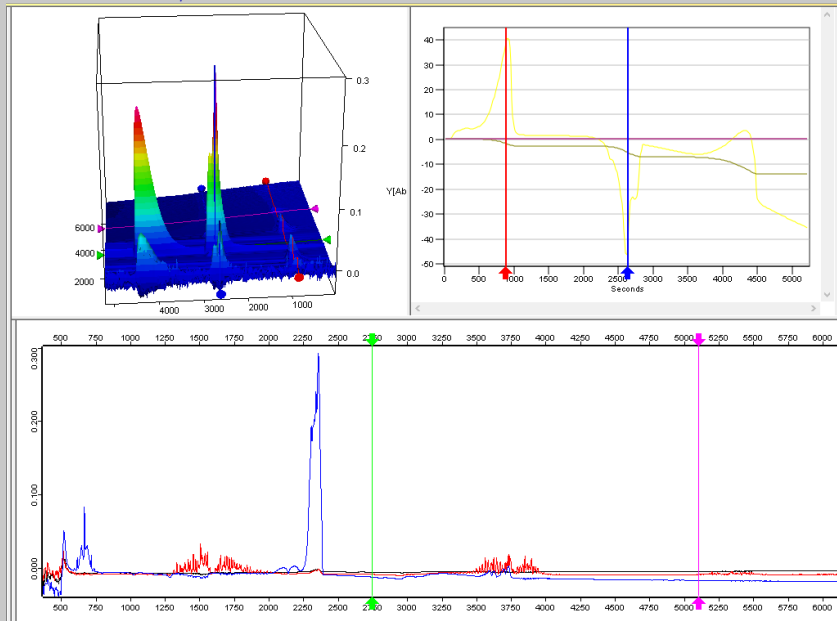


# Coupling TGA/IR

- ▶ 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

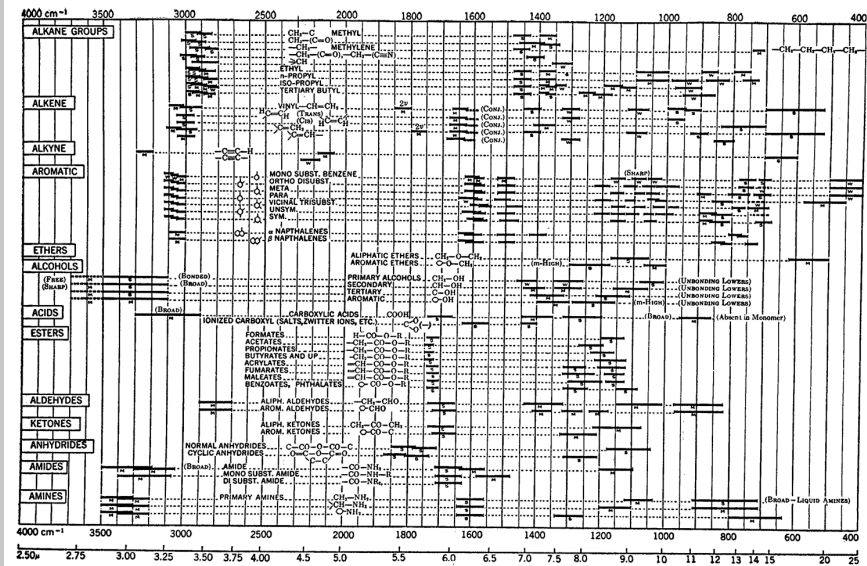
- ▶ GC - plynová chromatografie
- ▶ Méně citlivé než GC/MS, ale umožňuje analýzu stereoizomerů.
- ▶ Interferogramy je nutné snímat v krátkých časových intervalech



# 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://sdbs.riondb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdbs.riondb.aist.go.jp/sdbs/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:**

**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)

to

H(Hydrogen)

to

N(Nitrogen)

to

O(Oxygen)

to

F(Fluorine)

to

Cl(Chlorine)

to

Br(Bromine)

to

I(Iodine)

to

S(Sulfur)

to

P(Phosphorus)

to

Si(Silicon)

to

Numbers between left and right columns.

**Spectrum:**  
Check the spectra of your interest.  
☐ MS ☐ IR  
☐ <sup>13</sup>C NMR ☐ Raman  
☐ <sup>1</sup>H NMR ☐ ESR

**IR Peaks(cm<sup>-1</sup>):**  Allowance   
± 10  
\*," or space is the separator for multiple peaks.  
Use "-", to set a range: eg. 550-750,1650-3000.  
Transmittance <  %

**<sup>13</sup>C NMR Shift(ppm):**  Allowance   
± 2.0  
\*," is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4.

**<sup>1</sup>H NMR Shift(ppm):**  Allowance   
± 0.2

**MS Peaks and intensities:**

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

Hit:  20Hit Sort by:  Molecular Weight Ascending Order

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

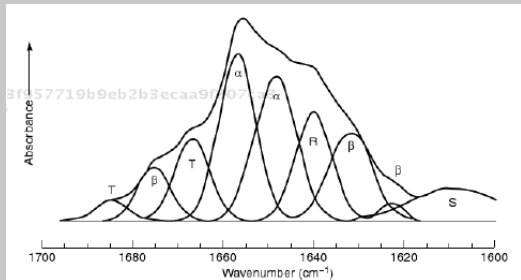
26 / 29

# 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 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 o 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 zdravý a rakovinovou tkáň