

4. FT-IR Spektroszkópia

Az infravörös (infraréd, IR) spektroszkópia a vegyületek rezgéseinek gerjesztésén alapul, melyhez szükséges energia az elektromágneses sugárzás 780 - 3.105 nm (infravörös) tartományába esik. A spektrum vízszintes tengelyén a hullámhossz (= f frekvencia/ f gyorsbesség) (λ) nevű fizikai mennyiséget használjuk, dimenziója cm \cdot l. A függőleges tengelyen a transzmittancia (T, %) vagy újabbban egyre inkább az abszorbanancia ($A=lg(1/T)$) szerepel.

4.1 FT-IR spektroszkópia alapjai

4.1.1 Rezgések

A rezgések alapjai az egyes belseőkoordinátái változások:

- **Vegyértékrezgés (ν):** két atom közötti kötés nyúlik illetve rövidül.
- **Deformációs rezgések** (általános jele δ): a kötésszög változik. Megkülönböztetünk síkbeli illetve síkra merőleges rezgéseket attól függően, hogy egy $-X-Y-Z$ egyenesben Z a három atom eredeti síkjában (β), vagy arra merőlegesen (γ) rezeg.
- **Torzíós rezgés (τ):** A deformációs rezgések egy speciális változata, mikor a négy atom által definiált torziós szög változik.

A molekulák rezgéseit normálrezgéseknek (alaprezgéseknek) nevezzük. Ezek a rezgések gerjeszödnek az elektromágneses fotonok által, melyek elnyelődését tudjuk követni az IR spektrumban. Egy rezgésben elméletleg a rendszer valamennyi atomja mozog a rezgés frekvenciájával, az atomok elmozdulása pedig megfelel a fent bemutatott belseőkoordinátái változások különböző arányú keveredésének. E nagyon bonyolultnak tűnő rendszer azonban sok esetben egyszerű modellel közelíthető. A rezgések jelentős részében csak egy belseőkoordinátái változása dominál és a többi jóval kisebb mértékű. Ilyenkor mondhatjuk, hogy a normálrezgés az adott vegyületre (funkciós csoport) **vegyérték-, deformációs vagy torziós rezgése**. Ez a közelítés vezetett el a karakterisztikus, és csoportfrekvencia fogalmakhoz, melyek a sávokat egy bizonyos atomcsoporthoz (annak egy belseőkoordinátái változásához) kötik. Problémák az ujlienyomat-tartományban (300-1400 cm \cdot l) lehetnek, ahol már sok rezgés különböző belseőkoordinátái változások összekeveréséből áll.

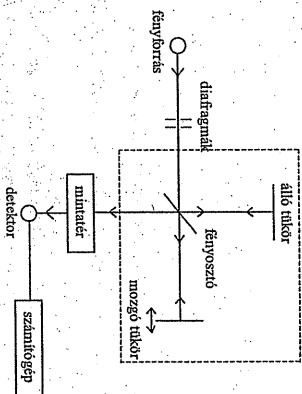
Az IR tartomány 3 fő részre bontható, ami sokszor külön készültkét is jelent:

- **Közeli** (4000 - 12500 cm \cdot l): felhangok és kombinációs sávok tartományára.
- **Közép vagy analitikai** (300 - 4000 cm \cdot l): vegyérték- és deformációs rezgések.
- **Távoli** (10 - 300 cm \cdot l): nehézatomot tartalmazó csoportok vegyérték- és deformációs rezgesei, torziós rezgések, kristályok rácsrezgesei.

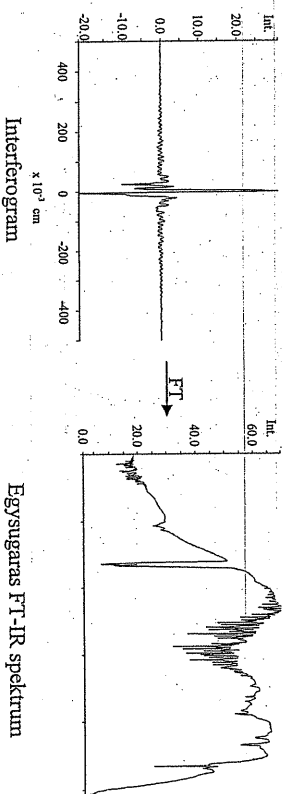
A sávok intenzitását az adott rezgés során bekövetkező dipólusmomentum-változás szabja meg, ami több rezgésben akár zérus is lehet. Megjelenhetnek viszont a spektrumokban felhangok (kétszeres ill. többszörös gerjesztés) és kombinációs sávok (a foton két rezgést gerjeszt egyszerre) kis intenzitású sávok formájában. Ezért a spektrumok értelmezésénél elsősorban a nagy intenzitású sávokra kell koncentrálni.

4.1.2 Az FT-IR spektrométer

A transzmissziós FT-IR spektrométer főbb részeit és működését az alábbi ábra mutatja:



A szaggatott négyzetűg által jelölt egység a készültkéj jelké, az **interferométer**. Működése a leginkább elterjedt Michelson-interferométer példáján: A fényforrásból 450 \cdot o \cdot s beesési szöggel a fényoszóra jut a fényugár. Ez egy féltárceszerű tükrök, mely - ideális esetben - a rácsó sugárzás 50 %-át áttereszti a mozgó tükrök felé, 50 %-át pedig visszaveri az álló tükrökre. A sugárak a két utóbbi tükrörről visszaverődve a fényosztón találkoznak újra és interferálnak a két fényút útkülönbségének megfelelően. Ez az interferenciakép megy tovább a mintán keresztül a detektorba, majd a számlőgépből. A kapott idő (ekvivalens a mozgó tükrök elmozdulásával) - intenzitás függvényű **interferogram**nak hívjuk. Az alábbi ábrán látható interferogramból (sok-sok különböző periódusú sinus és cosinus hullám eredője) **Fourier-transzformációval** kapunk egy hullámhossz - intenzitás diagramot (jobb oldali ábra), melyet **egysugaras spektrum**nak hívunk. A hagyományos transzmittancia spektrumhoz két **egysugaras spektrumot** kell felvevünk: A nagyománys transzmittancia spektrumhoz két referenciagyagból (R). A két spektrum intenzitásainak hányadosa adja a $T=I_{\text{m}}/I_{\text{r}}$ összehűgés értelmében a transzmittancia spektrumot.



Az FT-IR spektrométer a következő fő egységekből áll:

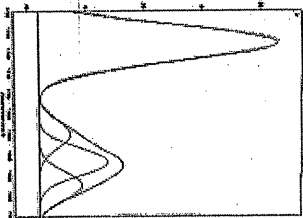
- **Fényforrás:** általában Globár (szilícium-karbid), Nemst (zirkónium, itrium és erbium oxidok keveréke) izzó, vagy króm-nikkel tekercs.
- **Diafragma** (B-stop és J-stop): a fényforrásból az interferométerre eső sugárzás intenzitásának szabályozására.
- **Rányoztór:** általában vékony germanium, szilícium vagy polietilén teretfalat film KBr-illerve polietilén hordozón.
- **He-Ne lézer:** a mozgó tükör mozgásának szinkronizálása a hullámhossz skálával.
- **Miniatér:** 15-20 cm széles tér, ambe a legtöbb miniatérú felhét beletér.
- **Detektor:** általában **piroelektromos detektor** (triglicin-szulfát = TGS vagy deuterio-triglicin-szulfát = DTGS kristályok) vagy **fotovezető cella** (seppifolyós nitrogénnel hűtött Hg-Cd-Te = MCT).
- **Elektronikus egységek, számítógép:** a jel erősítése, Fourier-transzformáció, spektrumfeldolgozása.
- **Plotter:** spektrum kirajzolása.

A Fourier-transzformációs technika egyik legfontosabb előnye a **gyorsaság** (egy mérés=spektrum néhány másodperc), ami lehetővé teszi a miniatéri gyors egymásutánban több mérés (angolul scan) elvégzését. A mérések átlagolásával kapjuk a végső spektrumot, melyben a véletlenszerű zaj jelentős mértékben kiátlagolódik. Ha a mérésnek száma N , a **jel/zaj viszonyban** \sqrt{N} -szeres javulást érhetünk el. Egy spektrum készítéséhez általában 16 mérési végzünk, nagyon kis koncentrációk esetén 100-2000 mérést szükséges szerint. A rutin FT-IR készülékek felbontása 4 cm^{-1} , de speciális kutatásokra használt készülékekkel akár 0.001 cm^{-1} -is elérhető. A spektrumok kitértékeltetését könnyíti, hogy azt **számítógépes adatfeldolgozás** eredményeképpen, digitálisan kapjuk meg. A feldolgozó programmal végezhető fontosabb műveletek:

- spektrumrészelek kinagyítása a pontosabb leolvashoz;
 - alapvonal korrekció;
 - transzmittancia - abszorbanancia transzformáció, abszorbanancia pontos leolvashoz, sávk integrált területének mérése a mennyiségi analízishez;
 - átlapoló sávok felbontása deriválással, görbellesttel;
 - keverékek elemzése a tiszta komponensek spektrumainak kivonásával. Ilyenkor a kivonandó spektrumot egy tetszőleges faktorial be lehet szorozni, hogy az azonos sávok intenzitásai a két spektrumban megegyezzenek;
 - minta azonosítása a programba beépített spektrumkönyvtár segítségével.
- A 3., 4. és 5. pontbeli műveleteket abszorbanancia spektrumokban szokás végezni.

A görbellestezés sávkibontást - jelentősége miatt - részletebben bemutatjuk. Az abszorbanancia aditivitási szabálynak megfelelően az átlapoló sávok összehintézése a komponensek adott hullámhosszhoz tartozó abszorbananciáinak összege lesz. A görbellestezés sávkibontás e komponensek megkeresését jelenti matematikai úton. A sávok matematikai

függvényekkel jó közelítéssel leírhatók, erre általában Gauss vagy Lorentz típusú függvényeket használnak. Mindezt függvénytípus egyenletében három változó van, a függvény maximumához tartozó hullámhossz, a maximum értéke és a félérték szélesség. Első lépésként azt kell megállapítani, hogy az összevont sáv hány komponensből áll és azok nagyjából hol helyezkednek el. Ezekkel és a másik két változóra beadott induló értékekkel a program addig iterál, amíg a komponens sávok összege (a burkológörbe) a lehető legjobban közelíti a spektrumbeli komplex sávot. Egy ilyen felbontás kátható a mellékelt ábra jobboldali sávjára, mely 3 komponensből tevődik össze. A komponens sávok kiophantl függvényeiből mind a mennyiségi (pontos hely) mind a minőségi (sávmagasság, görbe alatti terület) információ megkapható. Nem sikerül azonban mindig elsőre jó egyezést kapni a kísérleti és a matematikai modell között. Ez főnyire azért van, mert rosszul becsültük meg a komponensek számát, ami könnyen korrigálható. Nem tudunk javítani a modellen akkor, ha a kísérleti sáv alakja torzult valamilyen fizikai vagy kémiai kölcsönhatás következtében.

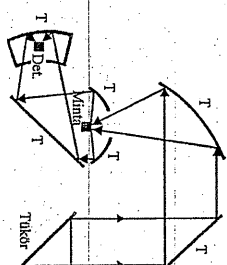


4.1.3 Miniatelőkészítés, speciális mérés technikák

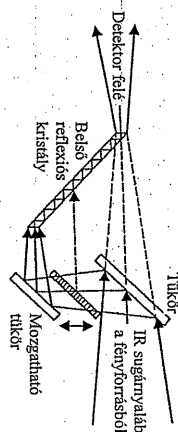
Szárad, folyadék és gázhalmazállapotú minták egyaránt vizsgálhatók IR spektroszkópiával. A vizsgálatok zöme szilárd minán történik pasztillás vagy Nyujols szuszpenzió formájában. Mivel az IR módszer meglehetősen érzékeny, a pasztillákra néhány mg, a szuszpenzióknál kb. 20 mg anyagot kell elkeverni a két nagyságrenddel nagyobb mennyiségű hordozó anyaggal. A hordozó egyik legfontosabb feltétele, hogy lehetőleg ne nyeljen el a vizsgálandó IR tartományban. Az analitikai IR tartományban általában az ár/fejlesztmény szempontból elfogadható NaCl-ot és KBr-ot használjuk, a távoli IR-ben pedig a polietilént. A NaCl hátránya a 600 cm^{-1} -es alsó mérési határ, a KBr-é a hiroszkópos tulajdonság (a miniatelőkészítés közben elnyelt víz már jelentős sávokat adhat az IR spektrumban), a polietiléné pedig a számoitevő elnyelés egyes tartományokban. Ritkábban használatosak a drágább CsI és ZnSe.

Azoknál a mintáknál, ahol nem lehet pasztillát vagy szuszpenziót készíteni (ezek pl. egyes polimerek, kemény ércsek, amiket nem tudunk elporítani és a hordozóval megfelelően elhomogénizálni) a reflexiós technikát alkalmazhatjuk. A reflexionál történő folyamat analóg a transzmissziós mérésekével: míg az utóbbinál - jó közelítéssel mondhatjuk hogy - amit a minta nem enged át, azt elnyeli, addig a reflexionál amit a minta nem nyel el, azt visszaveri. A reflexiós technika fontosabb elnyei:

- nem igényel miniatelőkészítést, a mintát egyszerűen csak rá kell helyezni a feltétre;
- különözó irányokból történő besugárzással tudjuk szabályozni az IR sugár mintába való belépésének mélységét, így a minta különböző rétegeiről kaphatunk információt.
- nincs szűkség hordozóra, és mivel az IR sugár kis energiája és koncentrációja révén nem károsítja a mintát, az az IR mérés után felhasználható.



Diffúz reflexiós feltét



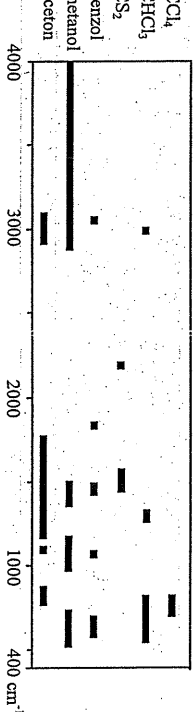
Belső reflexiós feltét

A reflexiós mérések különböző feltételeket igényelnek. A **diffúz reflexiós** feltétben a mintáról különböző irányokba visszaverődő sugarakat egy külön tükörrendszerrel kell összegyűjteni. Az ún. ATR (Attenuated Total Reflectance) feltét **belső reflexiós** váltosit meg. A mintát egy hosszúságú Ge vagy ZnSe kristály felületére rögzítjük. Fontos a szoros illeszkedés a felületek között. Az IR fény az alsó keskeny oldalon lép be a kristályba és sokszori belső visszaverődéssel jut át rajta. Ekközben minden visszaverődéskor néhány mikrométer mélységig behatol a mintába, mely elnyeli a rá jellemző frekvenciájú komponenseket. A fenti ábrán egy változatható optikai úthosszu reflexiós kristályt mutat, a mozgatható tükör pozíciójával tudjuk változtatni az IR fény belépésének helyét.

Az infravörös mikroszkóp egy megjelenítéssel drága technika. Ez alapszerben egy mikroszkóp belleszése az interferométer és a detektor közé az FT-IR spektrométerben. A mikroszkóp fontos szerepe a fókuszáló tükörrendszer, amivel az infravörös nyaláb keresztmetszetét mikrométer nagyságúra csökkentjük. Ezáltal a felület mikroszerzeitől lehet spektrumokat felvenni. A mikroszkópban egy tükör átfordításával lehet váltani a látható (fárgylemez beállításához) és az IR fény között.

Az oldatokat általában 0,02-1,0 mm-es rétegvastagságú, a gázokat pedig nagy fényutas (10 cm vagy nagyobb) kivételében mérjük. A kivételéktől a pasztillás technikánál ismertetett hordozók anyagából, azaz többnyire NaCl, KBr illetve polietilénből készülnék. A Fourier-transzformációs technikával megvalósítható akkumulálás (1000-10000 spektrum gyűjtése és átlagolása) létfontosságú a gázok és hig oldatok méréséhez.

Oldatok mérésénél komoly problémát okoz a nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben jelenlevő oldószerek elnyelése. Ez a spektrum kisebb-nagyobb részét értékelhetetlené teszi, mivel a tartományokban 0 %-ra csökken a transzmittancia. Az alábbi ábra néhány gyakran használt oldószerek elnyelési tartományát tükörzi 0,1 mm-es folyadékcéliban:



Az elnyelési tartományok szélessége érelemszerűen függ a cella rétegvastagságától: vastag cellában több oldószermolekula kerül az IR sugár útjába, az elnyelési sávok szélesebbek. Tehát lehetőleg minél kisebb rétegvastagságú cellában kell mérni, ennek viszont gátat szab egyrészt a minta oldhatósága, másrészt a nagyon kis (ezred milliméter) rétegvastagságú cellák kezelhetősége és magas ára. IR mérésekre legkedvezőbbek az apoláros halogénezett oldószerek, benzol és a CS₂. De még ezeknél is marad némi használhatatlan spektromtertartomány. A poláros oldószerek elnyelése jóval kisebb tartományt hagy szabodon 16 megoldás a belső reflexiós módszer alkalmazása, ahol megfelelően kis optikai úthosszú tudunk biztosítani. E spektromterben az oldószersávokra ilve jellemek meg a vizsgált anyag sávjai, így módon azonosíthatók és kiértékelhetők. Az ATR technika az egyedüli hatékony módszer – a víz extrém nagy elnyelési miatt – vizes oldatok vizsgálatára.

A szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú anyagok esetében a szokásos folyadékkivétel általában nem használható. Ezekben ugyanis – hígító közeg híján – a minta elnyelése válik nagyon intenzív, a nagyobb sávoknál széles tartományokban 0 % transzmittanciát kapunk. Ez gyakorlatilag észlelhetetlené teszi az e tartományban megjelölt kisebb intenzitású sávokat és lehetetlené válik az intenzitás alapján mennyiségi analízis is. A folyadékokat ezért elsősorban két összerotortó ablak között mérjük, ahol a képződött film megfelelő (0,005-0,01 mm) rétegvastagságra. Természetesen itt is lehet belső reflexiós módszereket használni.

4.2 FT-IR spektroszkópia alkalmazásai

FT-IR spektroszkópiával elvileg bármilyen anyag jellemezhető, azonosítható, mennyisége meghatározható. Az alábbiakban az általános szempontok bemutatása mellett néhány anyagfajdumánnyel alkalmazást tárgyalunk.

4.2.1 Minőségi (kvalitatív) analízis

Az IR spektroszkópia alkalmazása a minőségi analízisben azon alapul, hogy az egyes funkciós csoportoknak jellemző elnyelési sávjai vannak. Egy adott funkciós csoport adott típusú rezgésére általában egy viszonylag szűk hullámszám tartományt lehet megadni, melyek táblázatokban vannak összesítve. E jellemző sávok alapján egy ismeretlen minta egyes funkciós csoportjai az IR spektrum alapján megállapíthatók. Míg egy egyszerű molekula esetében a teljes szerkezetének meghatározására van esély, így módon, az analízise kerüli többnyire nagy méretű molekulákról csak részinformációkat (egyes csoportok jelenléte) kaphatunk. A pontos szerkezet felderítésében ilyenkor az NMR és tömegspektroszkópia hatékonyabb, de fontosak lehetnek az IR adatok is.

A minőségi analízis másik formája az **azonosítás**, mikor ismert vegyületet kell egy ismeretlen mintában azonosítani. A feladat megoldása úgy történik, hogy elkészítjük, vagy ismeretlen mintából előkeressük a feltételezett komponens IR spektrumát, s a minta egy spektrumtárból előkeressük a feltehető komponens IR spektrumát. Egy komponens akkor spektrumában megröböljük megtalálni azok jellemző sávjait. Egy komponens akkor tekinthetünk azonosítottak, ha valamilyen jellemző sávjait megtaláljuk a keverék spektrumában, illetve ha tiszta anyagról van szó, az ismeretlen minta spektruma teljesen megegyezik a feltételezett anyag spektrumával.

Fontos megjegyezni, hogy egyazon molekula többé-kevésbé eltérő spektrumot ad gáz, folyadék és szilárd halmazállapotban. A gáz spektruma az izolált molekulára jellemző, ellenben folyadékokban és szilárd fázisban a molekulák közötti kölcsönhatások megváltoztatják mind a sávok hullámszámát, mind intenzitását. Oldatban ez az oldószerezrel való kölcsönhatás eredménye. Mivel erősebbek a kölcsönhatások (pl. hidrogénkötés), annál nagyobbak a változások.

A szilárd halmazállapotnak vannak egyéb jellegzetességei is. Egy adott vegyület gyakran többféle kristályszerkezetben is létezhet. Az egyes szerkezetekben ilyenkor eltérő a kristálycellájában lévő-molekulák-száma-azok-relatív-elhelyezkedése és a cella szimmetriája. Az IR spektrumban ilyenkor nem a molekula normálrezgései, hanem a cella összetett rezgései adják a sávokat. Eredményképpen a különböző kristályszerkezetek IR spektruma is különbözik. Példásképpen a CaCO_3 két módosulatát említjük, ahol az IR spektrumban megjelenő sávok:

Kalcit: 1549, 1407, 890, 872, 715, 712 cm^{-1}

Aragonit: 1588, 1561, 1466, 1443, 1085, 1083, 877, 853, 716, 713, 701, 699 cm^{-1}

A fentiek tükrözik az IR spektroszkópia jelentőségét a morfológiai vizsgálatokban.

4.2.2 Mennyiségi (kvantitatív) analízis

Az infravörös spektroszkópia mennyiségi analitikai alkalmazása a jól ismert Lambert-Beer törvényen ($A=\epsilon \cdot c \cdot l$) alapul. Ma még többnyire a csúcsmagasság alapján számított abszorbanca értékeket helyettesítik be a fenti összefüggésbe, ez a leolvasott paraméter azonban érzékeny a spektrométer felbontására. Helyette használható az **elnyelési IR sáv integrált intenzitása**, mely kevésbé felbontásfüggő. Az összefüggés:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{I_0}{I} d\nu = Ebc$$

ahol b az optikai úthossz (cm), c a koncentráció (mol/cm^3), l és 2 a sáv kezdete illetve vége (cm^{-1}), E az integrált abszorpciós együttható (cm^2/mol).

Mivel az abszorpciós együttható általában nem ismert, ezt kell először ismert koncentrációjú standarddel meghatározni. A Lambert-Beer törvénynek a kis és nagy abszorbancaánál felleléő linearitásról való kis eltérése miatt praktikus kalibrációs mérősorozatot végezni. Ez a módszer jól alkalmazható oldatok esetében, ahol a folyadékkivételre adott vastagsága miatt (minden mértést ugyanabban a kivettetőben kell végezni) az optikai úthossz jól definiált. Amire figyelni kell:

- Az esetleges asszociáció elkerüléseire hig oldatokat kell használni;
- A meghatározásra olyan funkcionális csoportok rezgési sávjait kell választani, melyek vártatóan nem lépnek kölcsönhatásba (pl. hidrogénkötés, dipól-dipól kölcsönhatás) az oldószerezrel. Ezek poláros oldószerez esetén az apoláris csoportok, illetve fordítva.

- Lehetőleg olyan sávot kell választani, ami jól elkülönül a spektrumban. Ha ilyen nincs, a) sávfelbontást lehet végezni; b) ha másik vegyület sávjával történik az átfedés, a másik vegyület spektrumát ki lehet vonni a keverék spektrumából.

Szilárd fázisú mintáról pasztillás technikával történő transzmissziós mérés esetén a pasztilla állandó vastagságát nem lehet biztosítani, azaz az optikai úthossz nem jól definiált. Ebben az esetben a belső standard módszerét kell alkalmazni, melyben egy másik anyagot ismert mennyiségben adunk mind a standard mind az ismeretlen mintához. A kalibrációs görbe függőleges tengelye ekkor a két anyag (ismeretlen + belső standard) egy-egy kiválasztott sávjára intenzitásának (abszorbanca) hányadosát tartalmazza. Az egyik legalkalmasabb belső standard a KSCN, aminek 2100 cm^{-1} -nél megjelenő intenzív sávjára (csak a hármas és konyugált kettős kötések rezgései jennek itt) jól elkülönül az IR spektrumban.

A pasztillás technika esetében nagyon kell figyelni a homogenitásra: a mérendő minta inhomogén eloszlása a pasztillában ugyanis a kalibrációs pontok nagy szórását eredményezi, illetve bizonytalanná teszi az ismeretlen spektrumából leolvasott abszorbancaikat. Gondos mintaelőkészítéssel (a minta nagyon alapos eldörzsölése a hordozó pl. KBr-dal) 1%-os hibával lehet így módon összetételt meghatározni.

Aleacsony olvadáspontú (pl. polimer) minták esetében elkerülhetők a pasztillakészítés hátrányai. Ezekből hordozó elhagyásával, olvasztással vékony filmet lehet preparálni. Megfelelő formával a film egységes vastagsága biztosítható. Figyelni kell azonban arra, hogy ne legyenek buborékok ill. egyéb rendellenességek (pl. egyenetlen vastagság) a filmben, továbbá hogy többkomponensű minta esetében homogén legyen az eloszlás.

4.2.3 Ipari alkalmazások

Az FT-IR spektroszkópiát az ipar több területén alkalmazzák azonosításra, az összetevők mennyiségi meghatározására. Az egyik legfontosabb terület a **műanyagipar**, ahol a polimerek sok tulajdonságának vizsgálatára alkalmas. Ezek a:

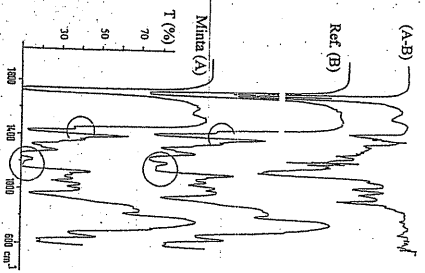
- szerkezeti tulajdonságok (végcsoportok, láncágazások, konfiguráció, konformáció);
- szennyezők, adalékanyagok, monomer maradékok azonosítása és mennyiségének meghatározása;
- vulkanizációs, polimerizációs, degradációs folyamatok nyomonkövetése;
- káros tényezők (nyomás, hőmérséklet, sugárzás, kitérés, időjárási viszonyok) hatásának vizsgálata.

A polimerek IR spektruma-néhány kivételtől eltekintve - nagyon zsírfolt, és az átlapoló sávok halmazából még egy komolyabb mennyiségben jelenlévő komponens is nehezen ismerhető fel. A kisebb mennyiségű összetevők azonosításához egyedüli megoldást a keverék ismert főkomponensét(i) spektrumának kivonása jelent a vizsgált minta spektrumából. A jobb oldalt mellettei spektrum speciális ütészáló PVC-ről készült, melynek adaléka egy fűtőszerv eszterből és butadiénből álló polimer keverék. Ránézésre szinte semmi különbség

nem látható a A minta és az B standard IR spektruma között. A különbség spektrum ugyanakkor kimutajta, hogy a B minta 25 % többletet tartalmaz az adalékból.

A differencia spektroszkópia alkalmazásánál azonban több dolgra is oda kell figyelni:

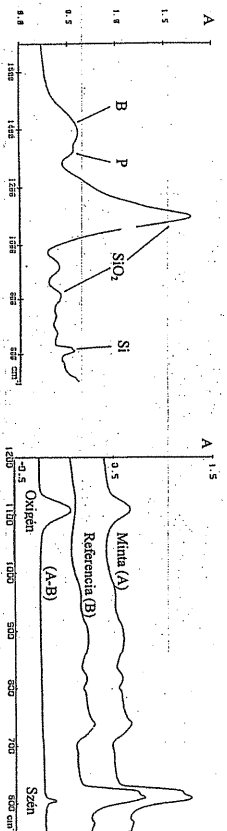
- Lehetőleg ne vonjunk ki egymásból kis intenzitású spektrumokat. A különbség spektrumban ugyanis még kisebb-intenzitásúak lesznek, azaz rossz jel/zaj viszony.
- Régebbi típusú készülékeknel figyelni kell a hullámszámok stabilitására. Értelmezhető, ha a sávok nem esnek pontosan egybe, a kivonás az eltérés helyén éles, az alapvonal alá bevitt derivált típusú gömböt eredményez. A modern készülékekben automatikus, számítógéppel vezérelt rendszeres kalibráció van.



Pasztilás mérések esetén nagyon fontos a gondos mintaelőkészítés. Ha a pasztillában a minta eloszása inhomogén, a spektrumban kisebb abszorbanciákat kapunk egy homogén pasztillából mért spektrumhoz képest. Az inhomogén helyeken szóródás lép fel (az jelzi ha a pasztilla nem átlátszó), mely fotonok nem jutnak el a detektorba. A magasabb hullámszámoknál nagyobb a szóródás, itt jobban csökken a transzmittancia mint az alacsonyabb hullámszámú tartományban. A különbségspektrum ekkor irreális lesz, hisz míg a spektrum egyik végén tökéletesen kivondnak a sávok, a másik végén levő sávokból származó intenzitás maradt benne.

Különböző polimerek keveréke esetében a minta több fázisú lehet. Ha az egyes fázisok törésmutatója jelentősen eltér, az ún. Christensen effektus lép fel. A sávok alakja torzul, az alacsonyabb hullámszámú részen kevesebb meredek lesz a lecsengés. Ennek a mintaelőkészítéstől függően változó kialakulása megintcsak hibás különbségspektrumot eredményezhet.

A félvezetőgyártásban egyik fontos alkalmazás az integrált áramkörökbe gyártott szilícium felületi bor-foszfor-szilikát bevonatának ellenőrzése. A bevonat abszolút B- és P-tartalmá, illetve ezek aránya határozza meg az adott egység fizikai tulajdonságait. Mint az alább bal oldali 1 μm vastagságú filmről készült -spektrumban látható, a megfelelő rézségek 1300-1500 cm⁻¹-es tartományban jelentkeznek, ahol a Si-nak egyáltalán nincs, a szilícium-oxidnak pedig már elenyésző az elnyelése. A nagymértékű állapotlás miatt a mennyiségi meghatározáshoz sávszéltartás szükséges.



Egy másik jellemző félvezetőipari alkalmazás a szilícium termék oxid és karbid szennyezettségének meghatározása. A fenti jobb oldali ábrán bemutatott - 0.5 mm vastag Si-filmről transzmissziós technikával készült - spektrumból látható, hogy az oxid 1100 cm⁻¹-es sávjától elkülönül a szilíciumraos elnyelésétől (lásd a középső referencia spektrumot). Ebben a tartományban a szilíciumnak csak egy széles és nagyon gyenge sávja van. Ezzel ellentétben a karbid gyenge sávja teljesen beolvad a szilícium 610 cm⁻¹-nél található erős sáv alacsonyabb hullámszámú oldalába. A szennyezők spektruma világosan leválasztható a mintától különbségképzéssel (szennyezett Si - tiszta Si), melyből aztán pontos mennyiségi meghatározást is lehet már végezni.

Az IR spektroszkópia textíliári alkalmazásainál többnyire belső reflexiós feltételeket (ATR) használnak. A szilát az ATR kristály felületére szorítják a megfelelő kontaktus biztosítására. Mivel ilyenkor az IR sugár csak néhány μm-re lép be a mintába, a spektrumban a szál felületén levő anyag (festék, kondicionáló anyagok, stb.) dominál. A szál elvágásával analóg módon a belső összetételről kapunk információt.

Egy másik lehetőség a vizsgálendő komponensek kioldása a textilszálból. Az oldatot méthetilék közvelelenti egy megfelelő optikai üthosszú folyadékcellában. Ekkor azonban az oldószer elnyelése fontos spektrumtartományokat takarhat el. Teljes spektrumot kaphatunk, ha az ATR kristály felületére öntve elpárologtatjuk az oldószert. Az eredményként ott maradó film tökéletesen tapad a kristályhoz (sokkal jobban mint egy szorítóval rögzített szál), ami jelentősen növeli a vizsgálat érzékenységet.

4.3 Laborgyakorlatok

Valamennyi mérést Perkin-Elmer System 2000 FT-IR spektrométeren végzünk 4000-450 cm⁻¹ tartományban cseppfolyós nitrogénnel hűtött MCT detektor alkalmazásával. Az egyéb mérési körülmények:

- Felbontás: 4 cm⁻¹
- Az egy spektrumhoz alkalmazott mérések (scan) száma 16 - 128 mintától függően.

4.3.1 CaSO₄ meghatározása KBr pasztillás technikával KSCN belső standard alkalmazásával

A minta CaSO₄ és CaCl₂ ismeretlen arányú keveréke. A pasztillák készítése úgy történik, hogy kb. 2 mg mintát achátmoszárban eldörzsölünk (elhomogenizálunk) kb. 300 mg

vízmentes KBr-el majd présformában kb. 15 másodpercig 7 t-nak megfelelő nyomással préseljük. A mérésorozat a következő lépésekből áll:

1. Háttérspektrum elkészítése egy mintát nem tartalmazó KBr pasztillából.
2. A komponensek (KSCN, CaCl_2 , CaSO_4 , CaSO_4) IR spektrumainak elkészítése. A spektrumokból kiválasztunk egy-egy sávot, mely a KSCN-re illetve CaSO_4 -ra jellemző. Szempontok: egyedülálló, intenzív sáv, mely nem fed át a másik vegyületek sávjaitval.
3. A standard (30 % KSCN, 30 % CaSO_4 , 40 % CaCl_2) IR spektrumának elkészítése. A spektrumokból leolvassuk a KSCN illetve CaSO_4 -re jellemző sávok maximumainak abszorbanciáját és kiszámítjuk a relatív abszorpciós koefficiens (ϵ_1/ϵ_2).
4. Az ismeretlen 50 mg-jához 20 mg KSCN-t adunk, összekeverjük elkészítjük az IR spektrumot. Az abszorbanciák leolvassása után ϵ_1/ϵ_2 segítségével kiszámoljuk a minta CaSO_4 -tartalmát.

A spektrumok értékelésénél szoftveres alapvonalkorrekciót és görbellestéses sávfelbontást alkalmazunk.

4.3.2 Polimer keverékben a mellékkomponens meghatározása

A minta két polimer keveréke, melyből előzetesen feloldással és az oldószer lassú elpárologtatásával vékony filmet készítettünk. Végrehajtandó feladatok:

1. Háttérspektrum felvétele üres mintatartóval.
2. A főkomponens FT-IR spektrumának felvétele.
3. Minta IR spektrumának felvétele.
4. A minta spektrumából a főkomponens spektrumának szoftveres kivonása.
5. A mellékkomponens azonosítása spektrumalfesz segítségével.

4.3.3 Parafilm FT-IR spektruma transzmissziós és belső reflexiós technikáival

A gyakorlat célja az ATR feltét megismeretése és előnyének demonstrálása koncentrált minták mérése esetén, amikor a transzmissziós spektrum egyes tartományai a teljes elnyelés következtében nem értékelhetők.

1. A parafilm FT-IR spektrumának felvétele transzmissziós üzemmódban az előző gyakorlat mintájára.
2. A Graseby Specac ATR feltét bemutatása.
3. Háttérspektrum felvétele fekete gumiról.
4. A parafilm FT-IR spektrumának felvétele.
5. A két spektrum közötti különbség értelmezése.