

Az IR-spektroszkópia gyakorlati felhasználása

- 1. Minták azonosságának vagy eltérésének vizsgálata**
 - alapanyagok, intermedierek, hatóanyagok
 - kriminalisztika, restauráció, festékipar
- 2. Szerkezetfelderítés a funkciós csoportok alapján**
(spektrumatlaszok, számítógépes keresés)
- 3. Mennyiségi meghatározások**
pl. környezetvédelem
- 4. Reakciók nyomonkövetése**
pl : karbonilcsoport redukció → hidroxilcsoport

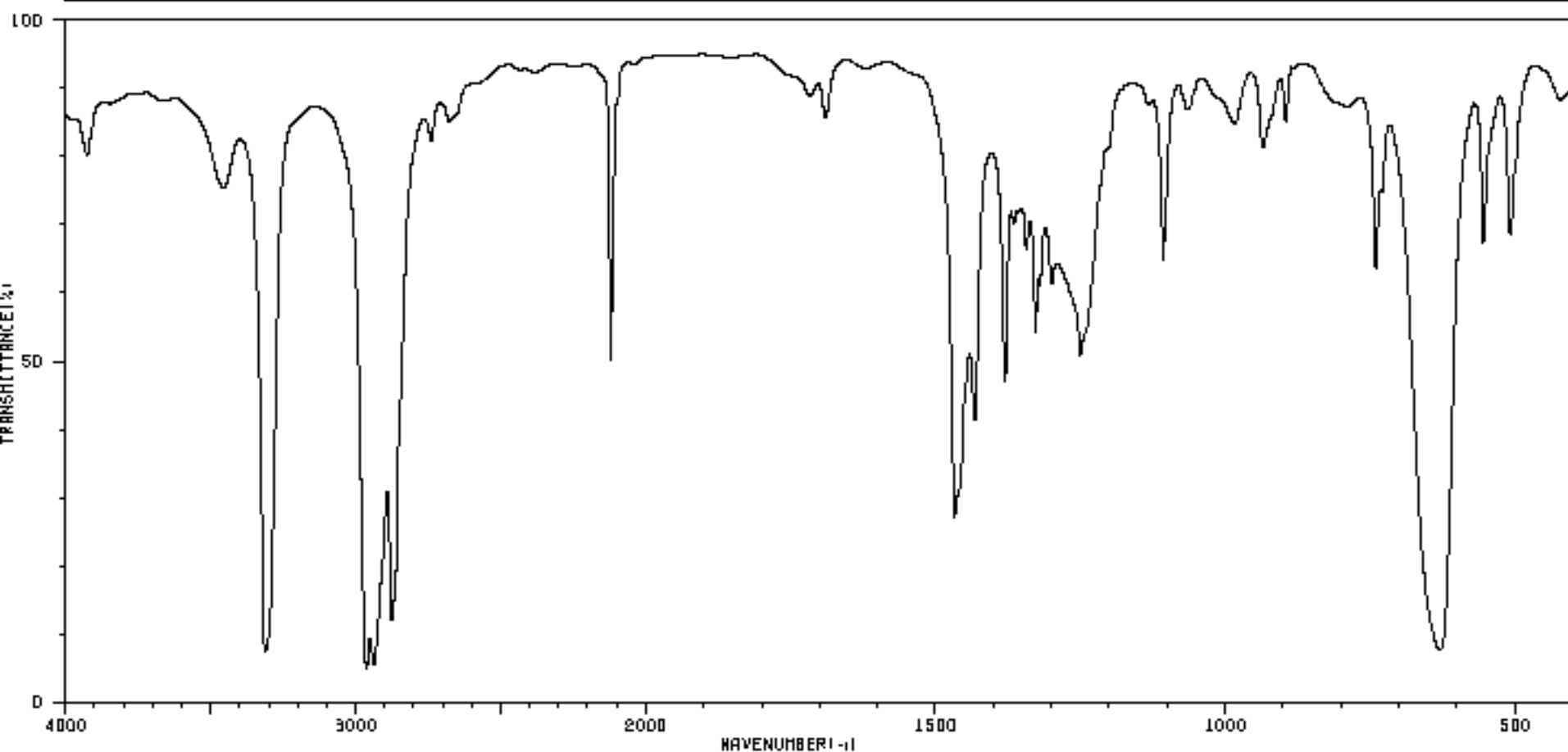
HIT-NO=1068

SCORE= ()

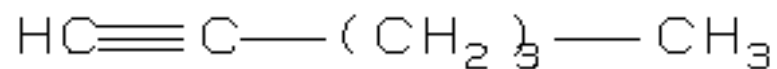
SDBS-NO=568

IR-NIDA-05748 : LIQUID FILM

1-HEXYNE

 C_6H_{10} 

3926	77	2679	81	1432	39	1260	49	740	60
3455	72	2120	49	1380	46	1107	62	730	72
3311	7	2097	84	1366	88	1063	84	630	7
2962	4	1717	86	1344	64	983	81	666	64
2937	5	1690	81	1328	52	934	79	509	86
2876	11	1467	26	1320	58	895	81		
2738	79	1461	29	1300	68	793	84		



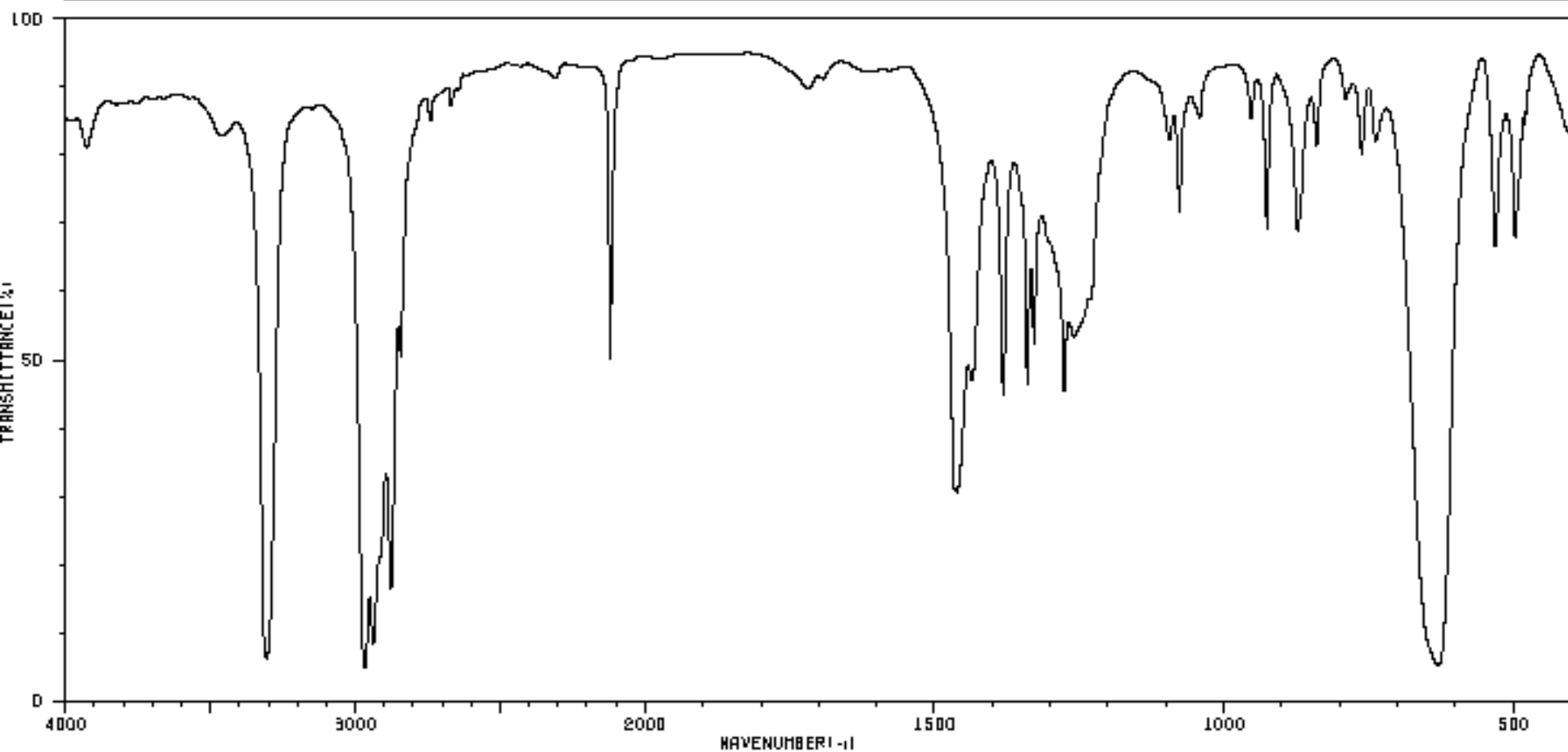
HIT-NO=2943

SCORE= ()

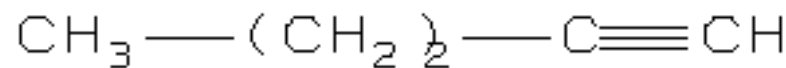
SDBS-NO=5386

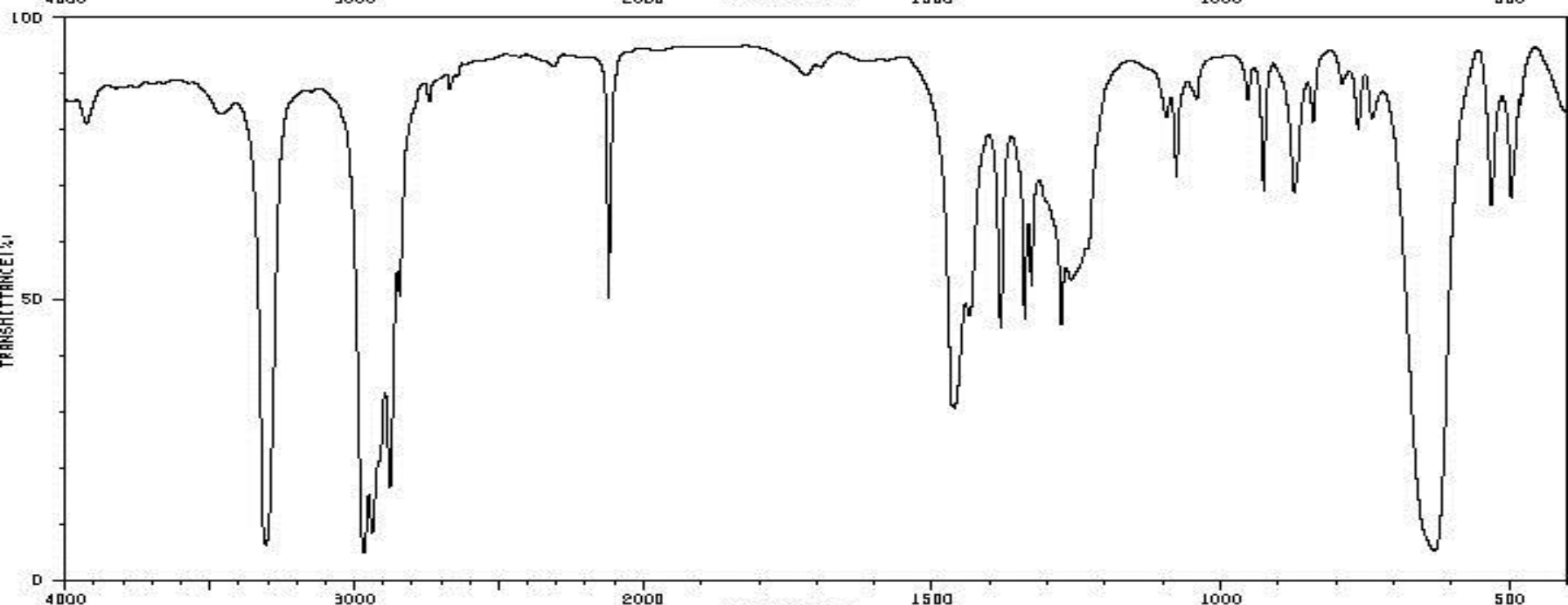
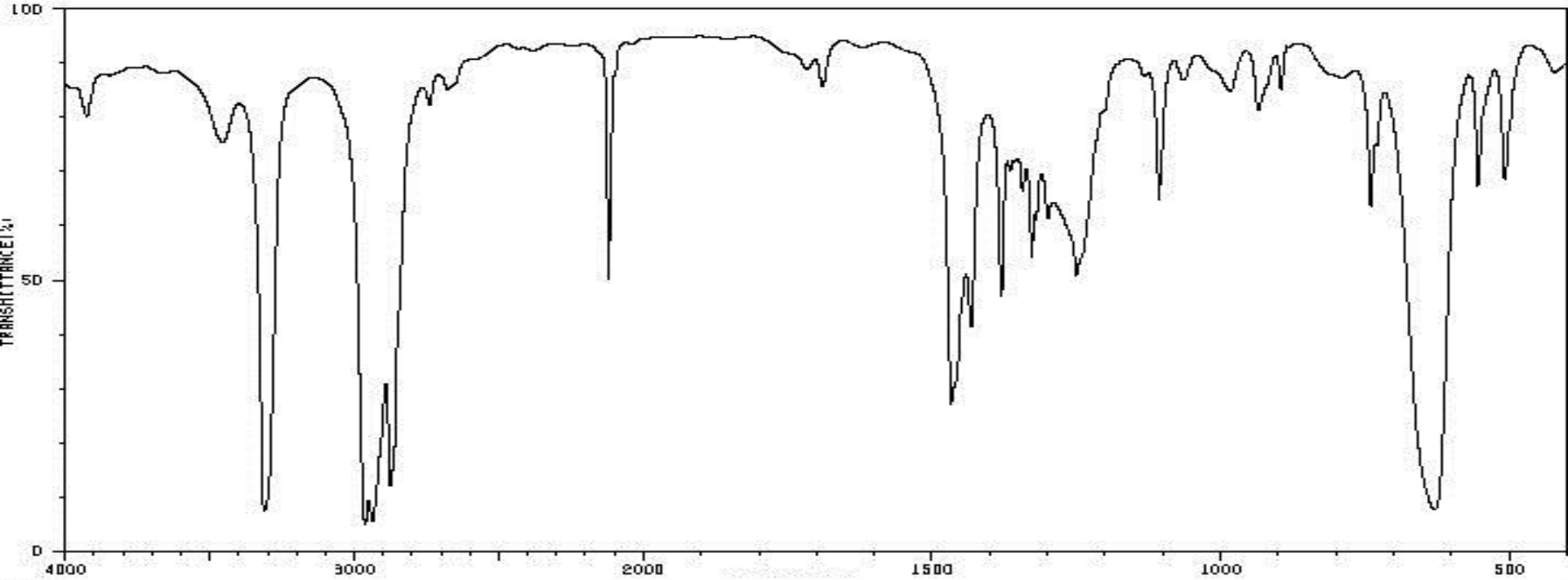
IR-NIDA-13676 : LIQUID FILM

1-PENTYNE

 C_5H_8 

3928	79	2741	81	1381	43	1041	81	739	79
3457	79	2670	84	1340	44	954	81	630	5
3307	6	2120	47	1328	50	926	66	532	64
2968	4	1718	86	1276	43	872	66	497	66
2938	7	1466	29	1259	52	840	79	481	81
2876	16	1460	29	1095	79	791	84		
2843	49	1436	44	1077	68	762	77		





Szervetlen anionok elnyelése

Rezgéstípus	Sáv helye [cm^{-1}]
νClO_4^-	1160- 1050
δClO_4^-	640 - 600
νSO_4^{2-}	1150 - 1050
δSO_4^{2-}	650 - 600
νCO_3^{2-}	1450 - 1390
δCO_3^{2-}	850 - 820
νNO_3^-	1420 - 1300
δNO_3^-	850 - 800

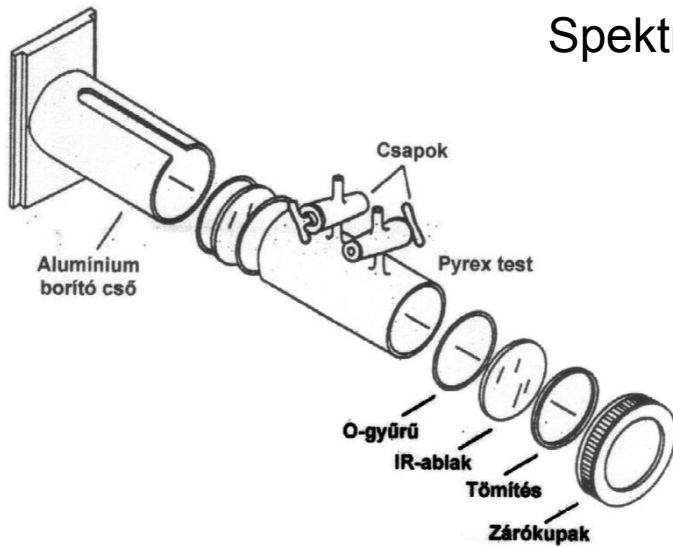
IR spektrométerek csoportosítása

- Tartomány szerint
 - Távoli IR (FIR)
 - Középső vagy analitikai IR (MIR; rutin alkalm. ma többnyire FT)
 - Közeli IR (NIR; sokszor láthatóval együtt, általában diszperziós)
- Felépítés szerint
 - Szűrős
 - Diszperziós (hagyományos prizmás vagy rácson)
 - Egy detektor (egy csatornás, szimplex)
 - Több detektor (több csatornás, multiplex)
 - Nem-diszperzív (Fourier-transzformációs FT-IR)
- Fényút szerint
 - Egyutas (FT készülékek döntő többsége)
 - Kétutas (minta és háttér/ref., diszperziós készülékek többsége)

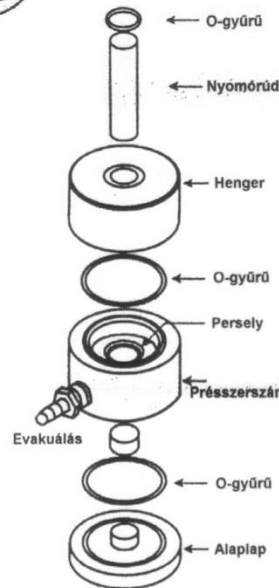
Felvételi technikák, berendezések

- **Fényforrásként** Globár (szilícium-karbid), vagy Nernst (zirkónium, ittrium és erbium oxidok keveréke) izzót vagy króm-nikkel tekercset alkalmaznak.
- **Mintatér:** A minták mindhárom halmazállapotban vizsgálhatók. A szilárd mintákat KBr, CsI vagy polietilén porban homogenizálva préseléssel pasztillázzák vagy parafinolajban emulzió formájában filmként két optikai ablak között mérik. A folyadékokat általában 0.02-1.0 mm-es rétegvastagságú, a gázokat pedig nagy fényutas (≥ 10 cm) küvettákban (KBr, NaCl, CsI, polietilén stb.) mérik.
- **Detektorként** leggyakrabban **piroelektromos detektorokat** alkalmaznak (triglicin-szulfát, deuterio-triglicin-szulfát). A kristályt elektromos térben polarizálják \rightarrow IR fény hatására a polarizáció változik \rightarrow hozzá csatolt elektródokon feszültségjelet ad. Cseppfolyós nitrogénnel hűtött **Hg-Cd-Te** (MCT) **detektor** (fotovezető cella) \rightarrow IR fény hatására megnő a vezetőképesség.

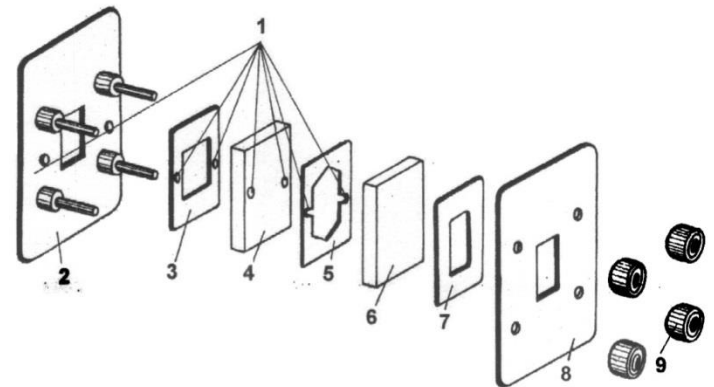
Spektrumfelvételi lehetőségek



infravörös gázcella



Présszerszám
KBr, CsI, polietilén stb.
pasztillák készítése

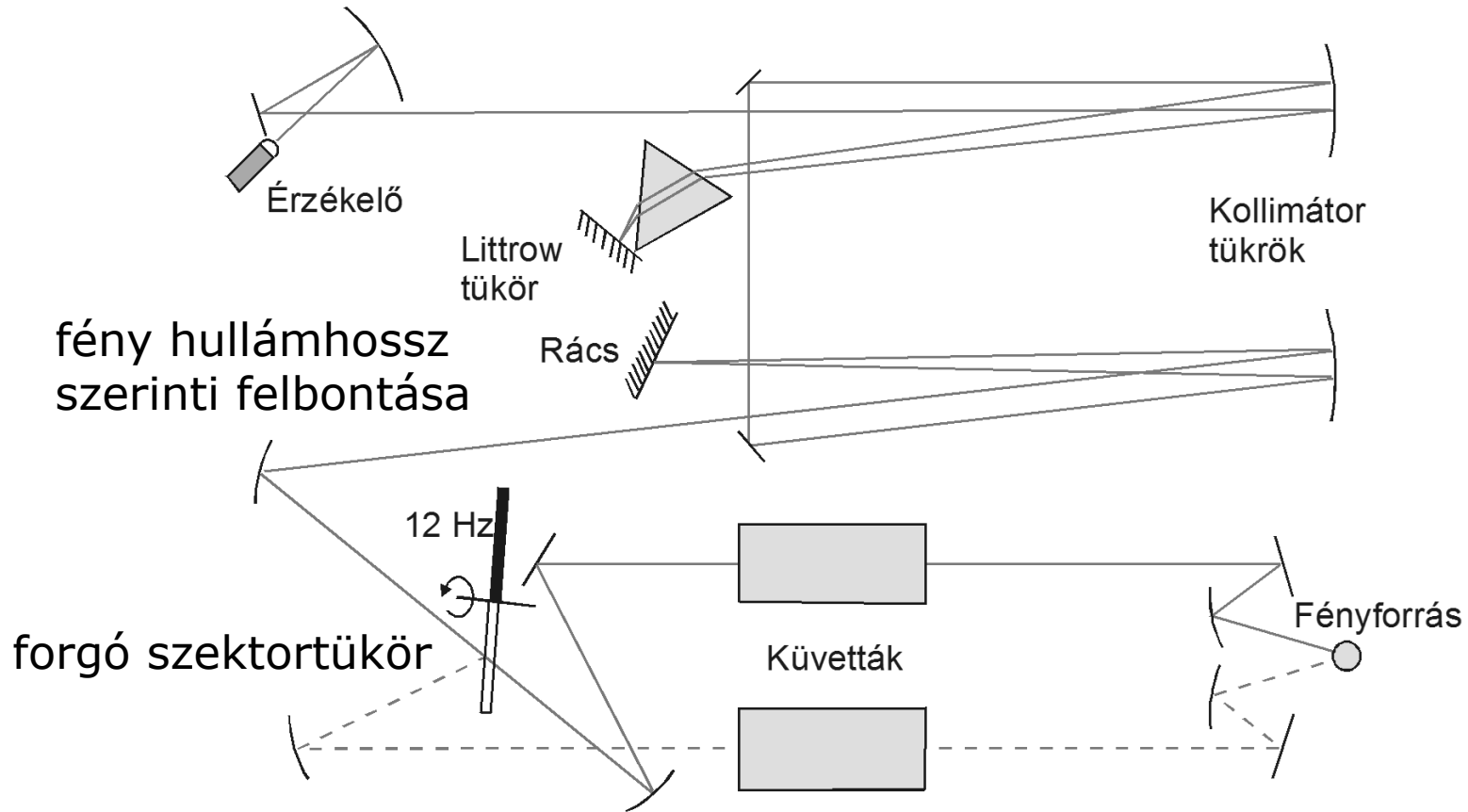


folyadékküvetta

IR követtaablakok

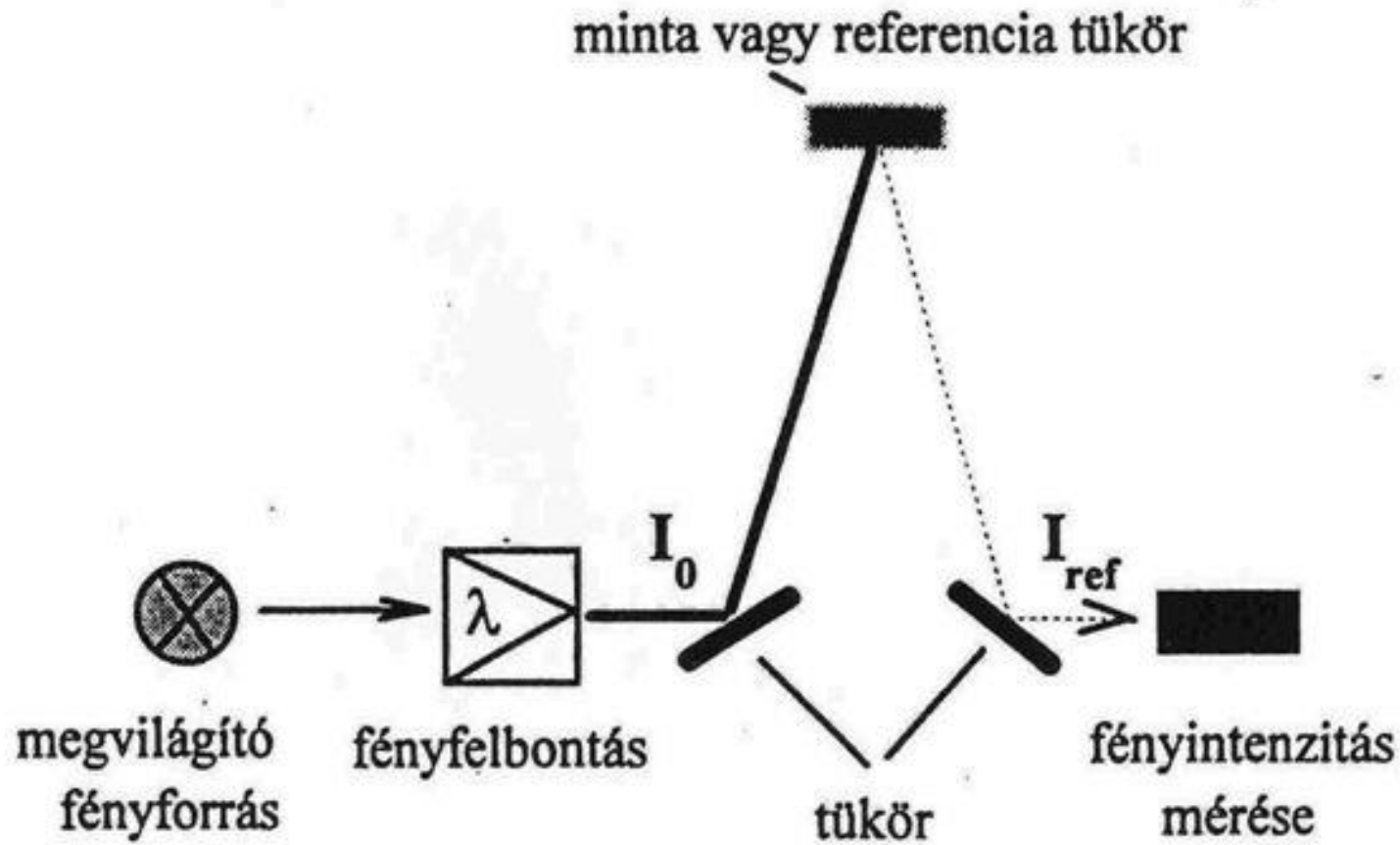
Megnevezés	Tartomány (cm ⁻¹)	Törésmutató	Használhatóság
KBr	4000 - 300	1,53	Olcsó vízre érzékeny
KRS-5	4000 - 200	2,37	Drága lúgérzékeny
CaF ₂	4000 - 1100	1,42	Mindent kibír rossz áteresztés
CsI	4000 - 200	1,74	Jó áteresztés kényes
Ge	4000 - 600	4,00	Drága mindent kibír
Si	4000- 660	3,4	Drága mindent kibír
ZnSe	4000 - 450	2,40	ATR technika
Gyémánt	4000 - 200	2,42	Nagyon drága különleges technikák

Hagyományos pásztázó technika



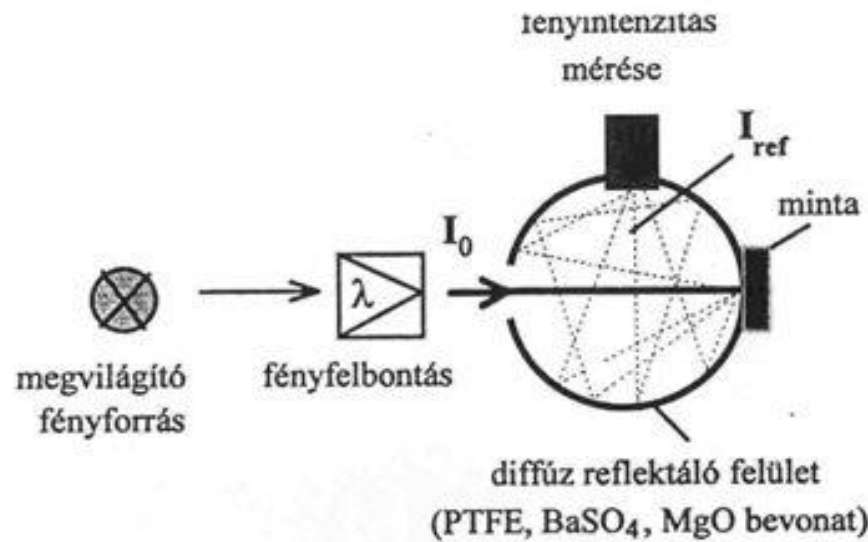
Két fényutas spektrofotométer: A fényforrásból kijövő fényt két egyenlő nyalábra osztják.

Reflexiós technikák

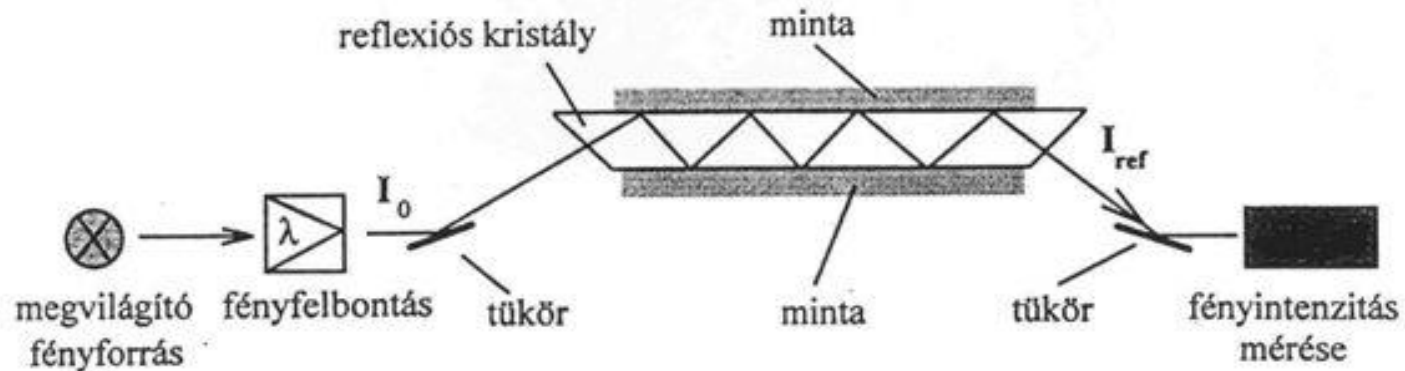


11.11. ábra A tükrözéses reflexiós mérések elrendezése

Reflexiós technikák



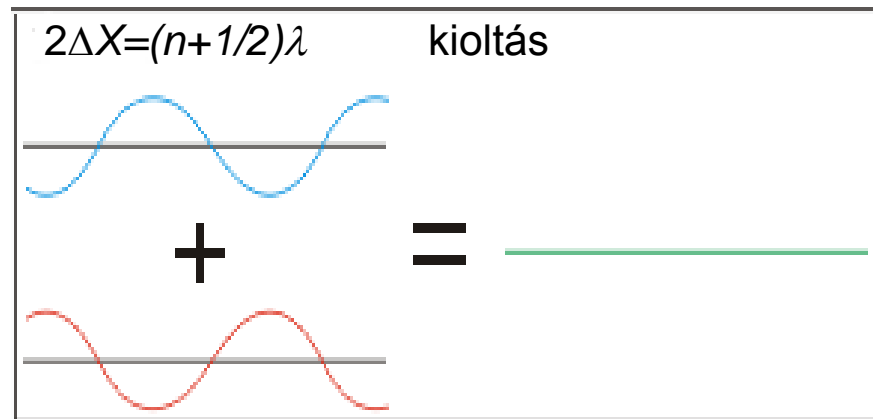
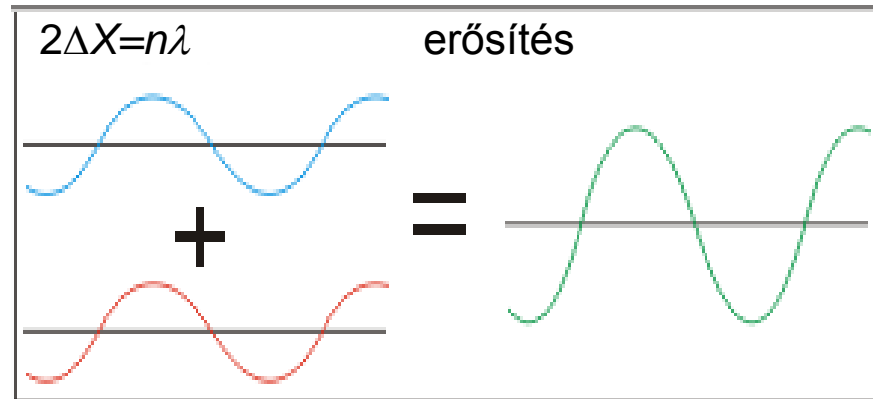
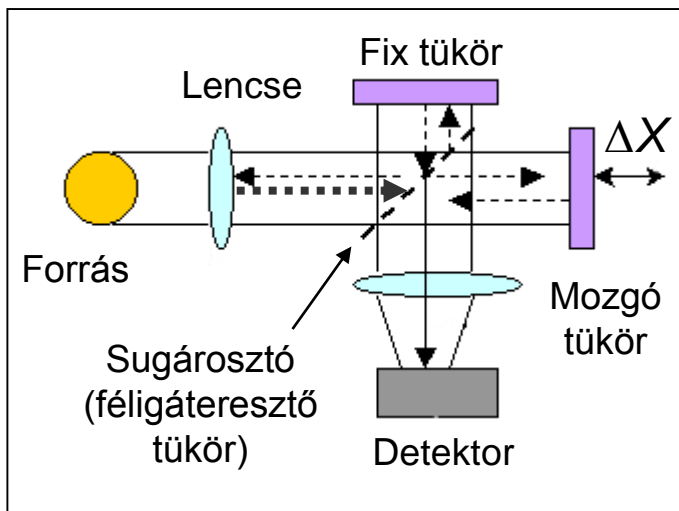
11.12. ábra A diffúz reflexiós módszer mérési elrendezése



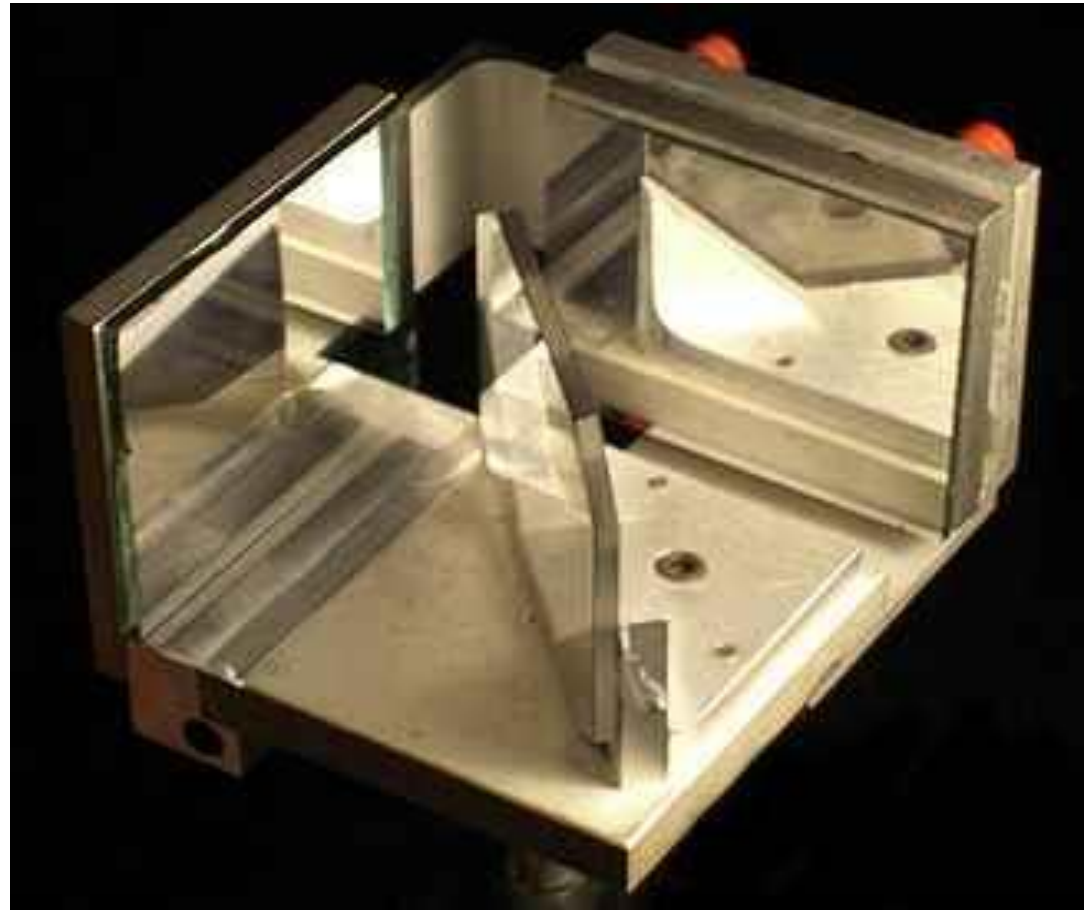
11.13. ábra A többszörös belső reflexiós IR módszer mérési elrendezése

Fourier-transzformációs IR készülékek

Michaelson-interferométer

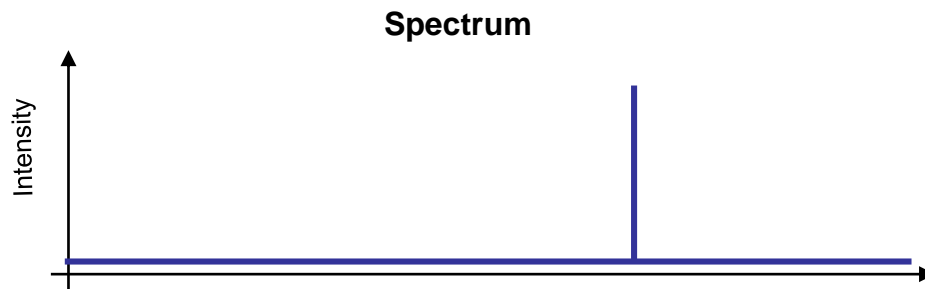
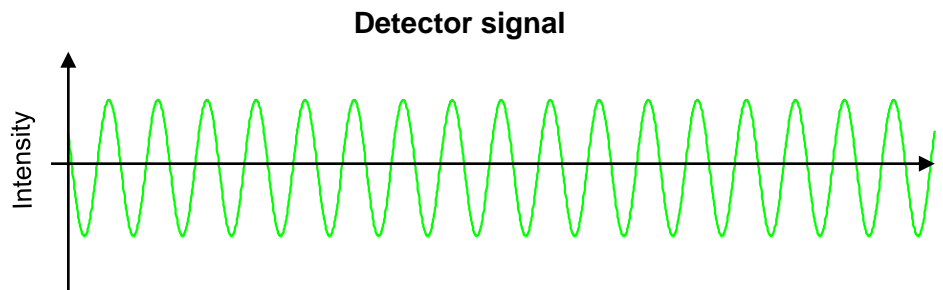


Michelson (1852-1931) és interferométere

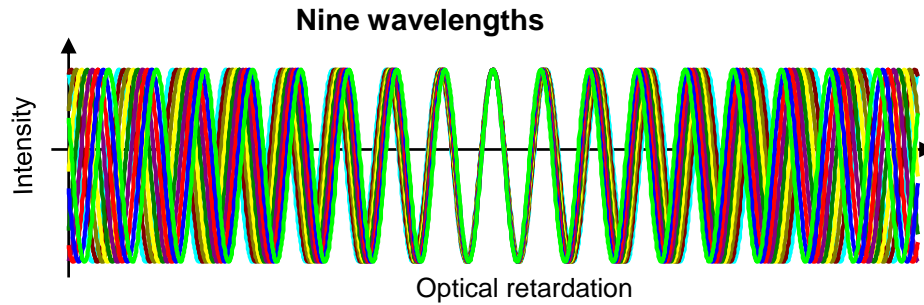


Albert Abraham Michelson

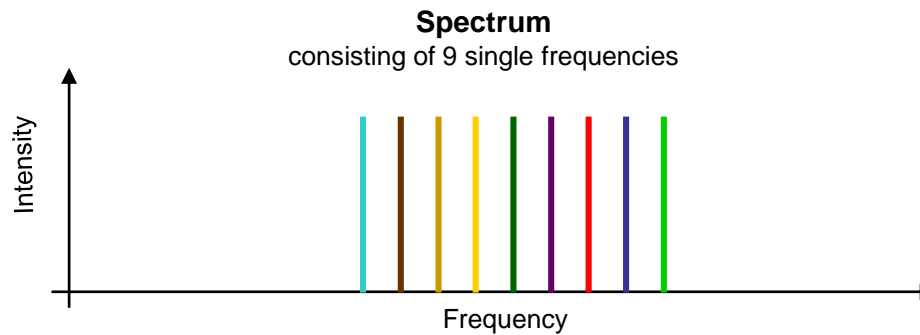
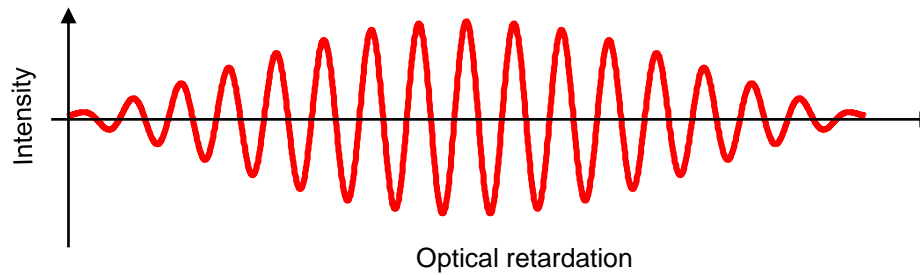
Monokromatikus forrás interferogramja



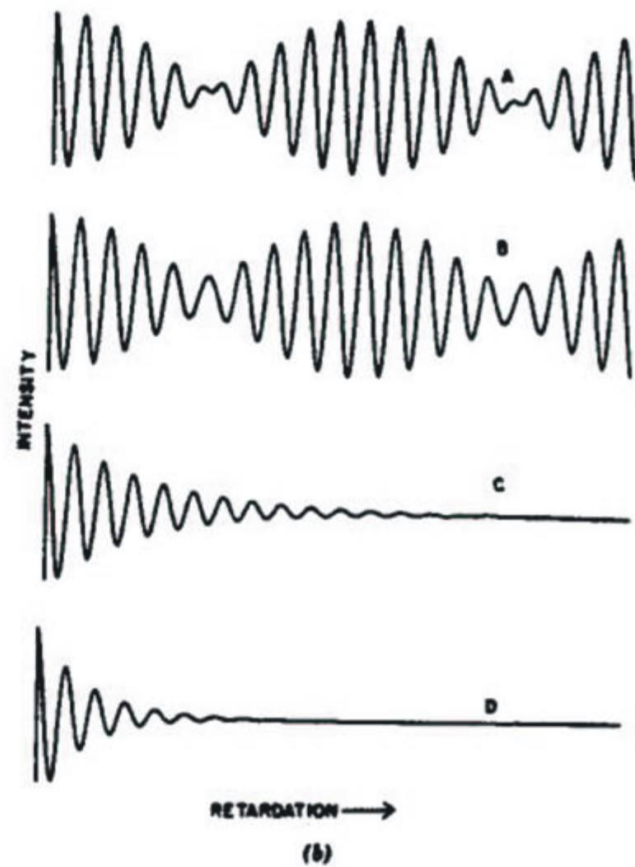
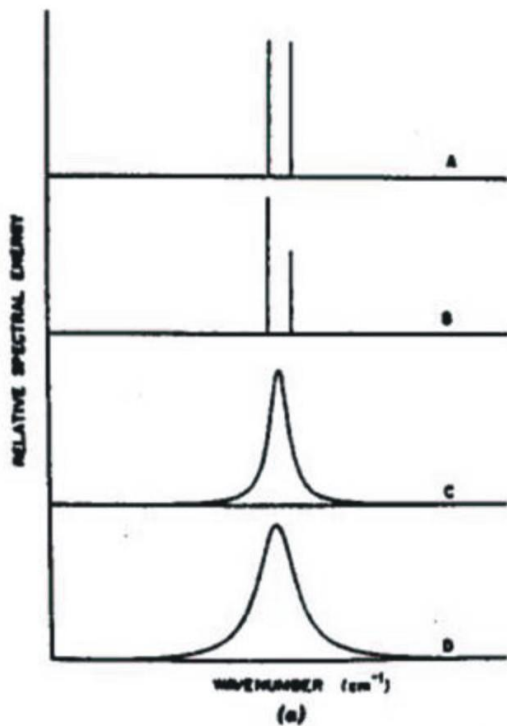
Többvonalas forrás interferogramja



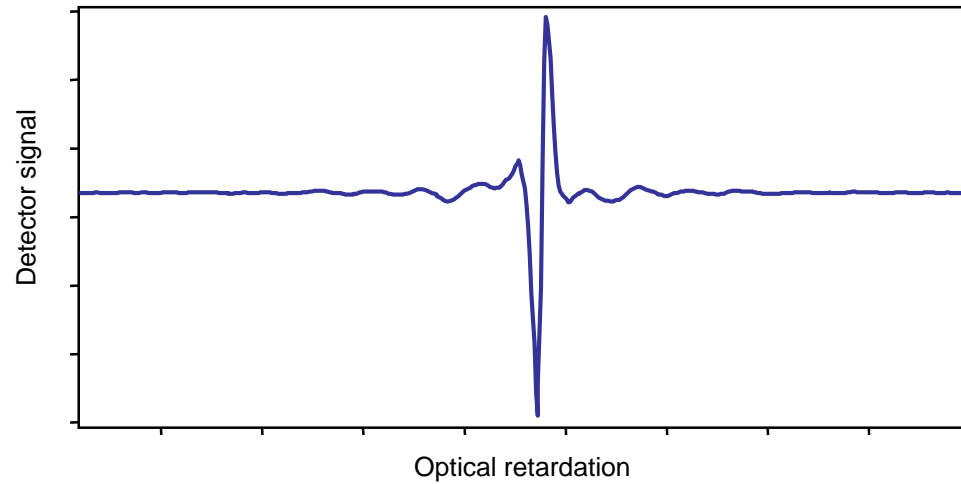
Resulting detector signal:



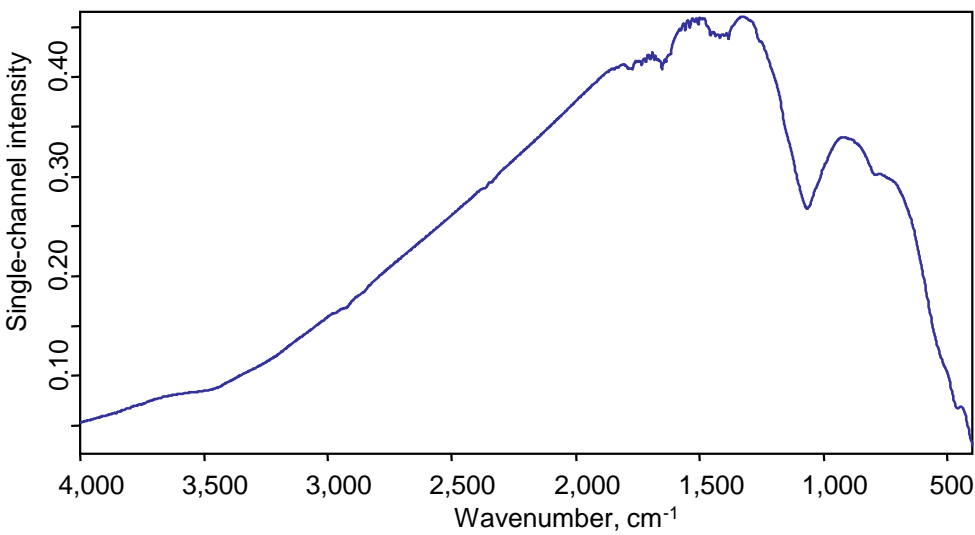
Interferogram-spektrum konverzió



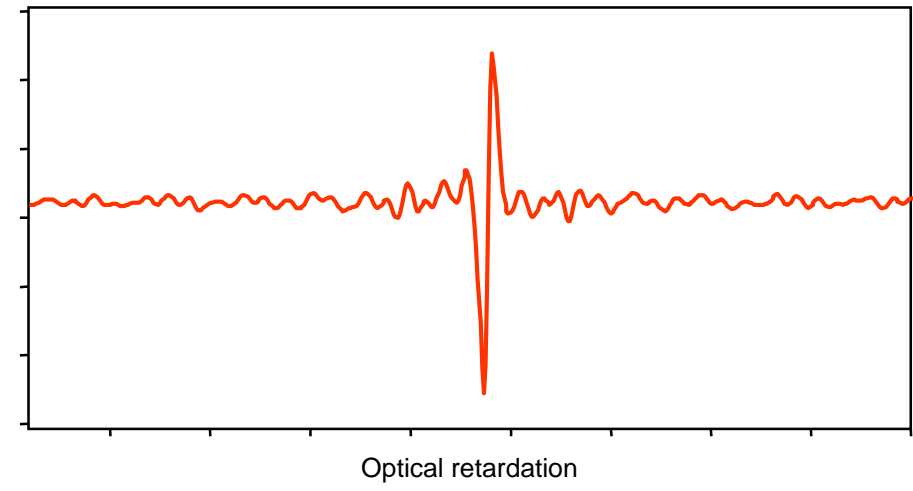
Referenciaspektrum



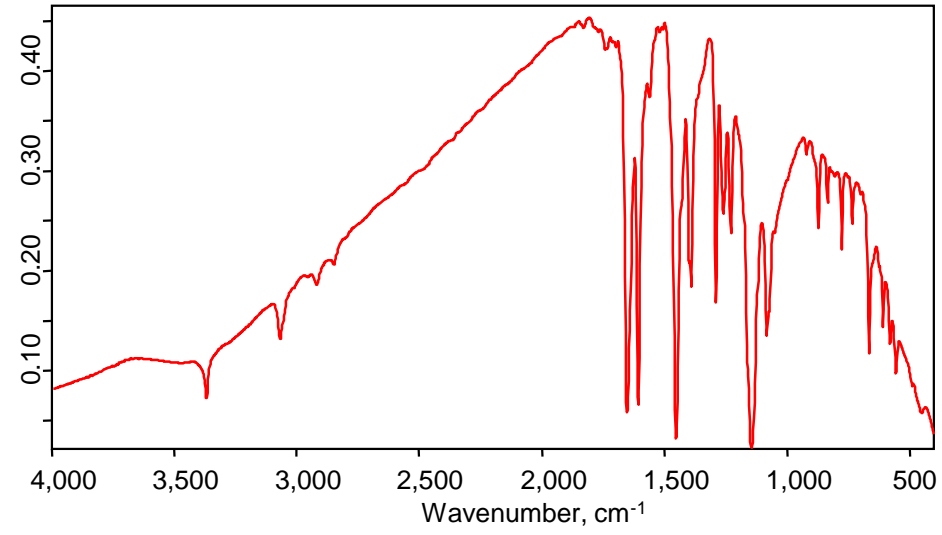
Fourier transformation



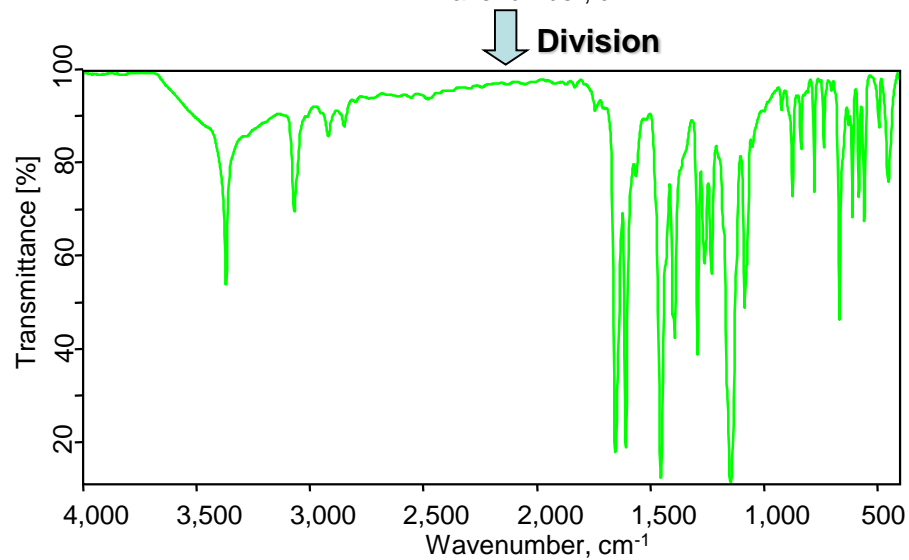
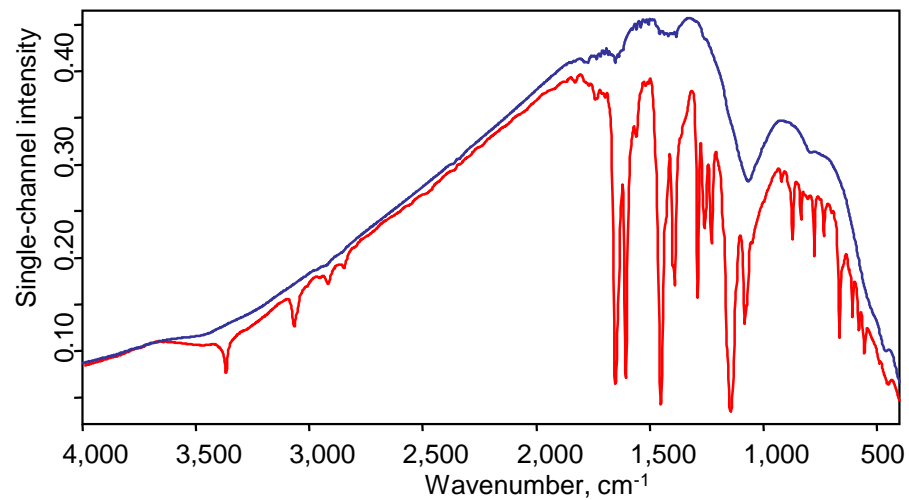
Mintaspektrum



Fourier transformation



Transzmissziós spektrum



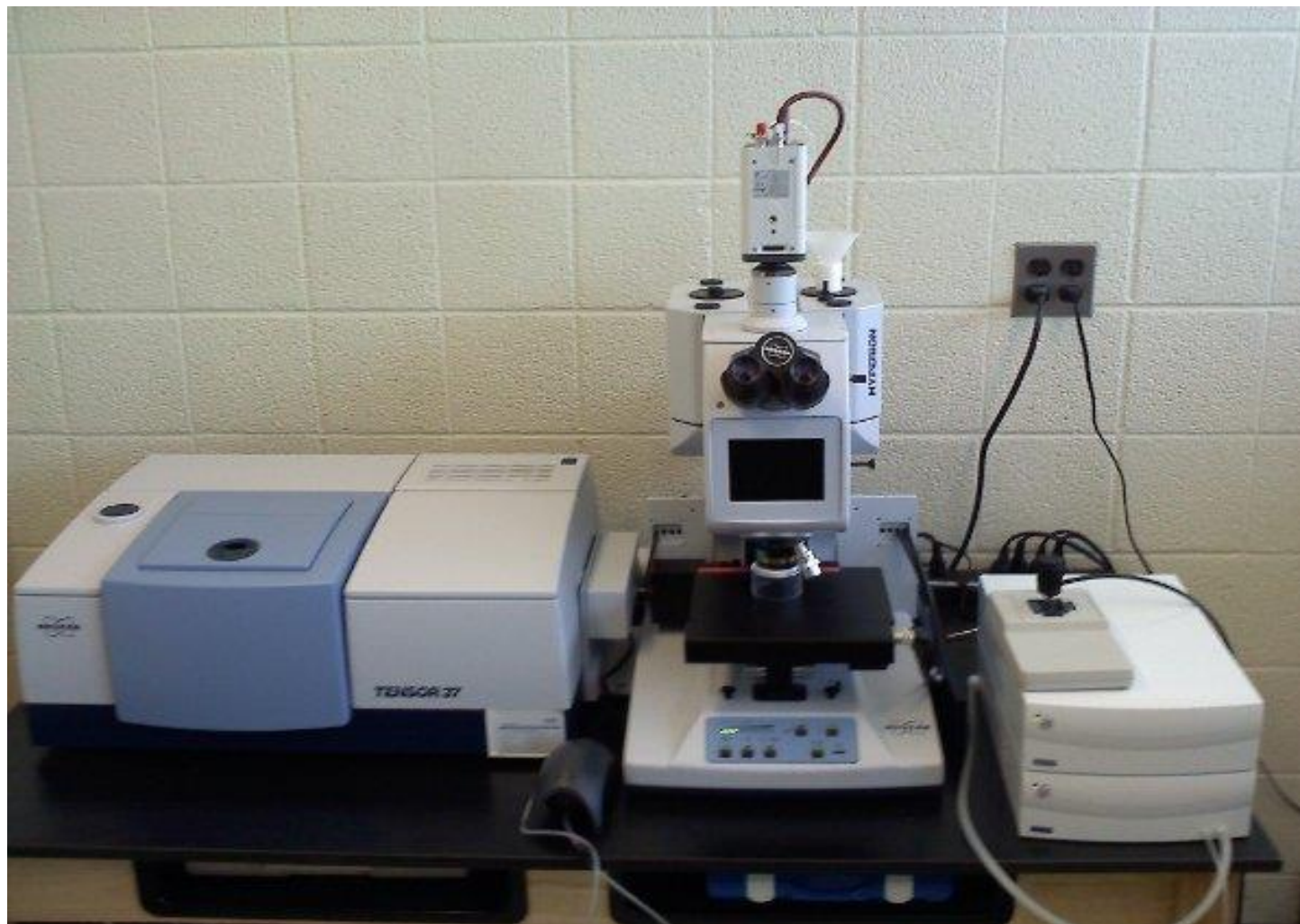
Az FT-IR mérés technika előnyei

1. Felgett előny (multiplex előny): minden hullámhossz egyszerre jut a detektorra, így azonos jel/zaj viszony eléréséhez \sqrt{n} -szer rövidebb idő szükséges, mint a megfelelő diszperziós spektrométerekkel.
2. Jacquinot előny: az FT-IR spektrométerben nincsenek rések, mivel a Michelson interferométerekben a fényforrás intenzitásának fele (fényosztó) a mintára jut. Ez egy-két nagyságrendnyi sugárzási intenzitásnyereséget jelent a diszperziós módszerhez képest.
3. Connes előny: a hullámszám stabilitás rendkívül jó, ugyanis a skála a hélium-neon lézer interferenciájából számítható (belső referencia).

Az FT-IR mérés technika további előnyei

4. Állandó spektrális felbontás (max. 0.001 cm^{-1})
5. Gyors mérési idő: (20 – 30 másodperc)
6. Spektrumkezelési lehetőségek:
 - apodizáció, alapvonal korrekció, fázis korrekció,
 - spektrumok tárolása, összeadása, kivonása,
 - számítógépes összehasonlítása
7. Lehetőség mikroszkópos felvételek készítésére
8. Kis mintaszükséglet
9. A minta fény szórása nem zavar

IR mikroszkóp



Molekulaspektroszkópiai módszerek fizikai alapjai

$M + \nu \rightarrow M^*$ abszorpció

$M^* \rightarrow M + \nu$ emisszió

$M + \nu \rightarrow M^* + \nu'$ Raman-szóródás

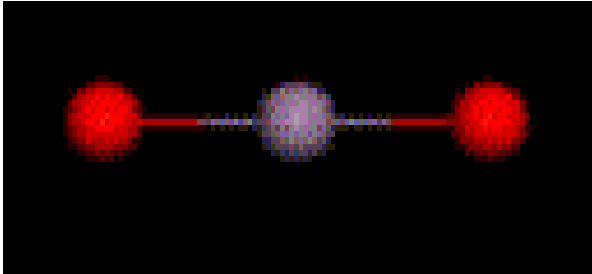
$M^* + \nu \rightarrow M + 2\nu$ stimulált emisszió

A rugalmas és rugalmatlan szóródás

→ harmonic oscillator: $\Delta v = \pm 1$

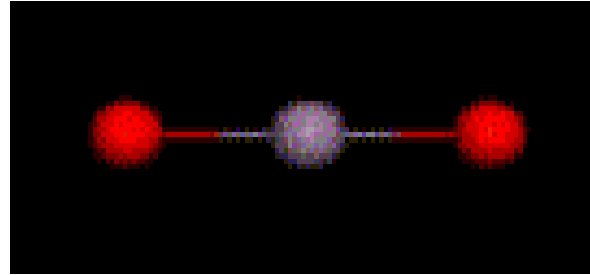
inelastic impact	elastic impact	inelastic impact
$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$v = v_0 - v_{vib} < v_0$	$v = v_0$	$v' = v_0 + v_{vib} > v_0$
Stokes	Rayleigh	Anti-Stokes

A CO₂ molekula rezgései



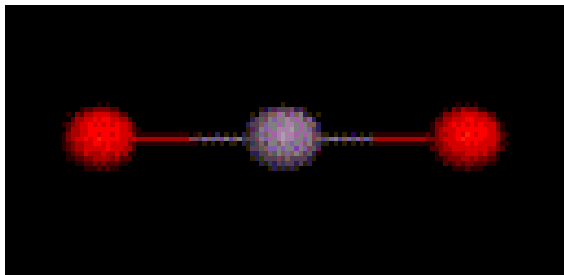
$$\nu_{as} \ 2565 \text{ cm}^{-1}$$

IR aktív, Raman inaktív



$$\nu_s \ 1480 \text{ cm}^{-1}$$

IR inaktív, Raman aktív



$$\gamma_{O-C-O} \ 526 \text{ cm}^{-1}$$

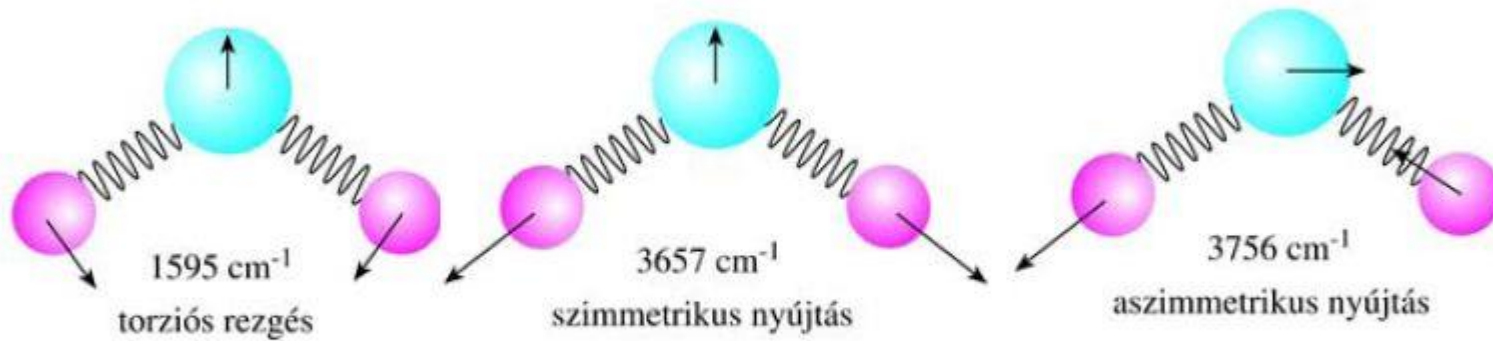
IR aktív, Raman inaktív

IR-aktív rezgéseknél a molekula **dipólusmomentuma**, míg

Raman-aktív rezgéseknél a molekula **polarizálhatósága**

változik

A H₂O molekula rezgései



IR aktív
Raman aktív

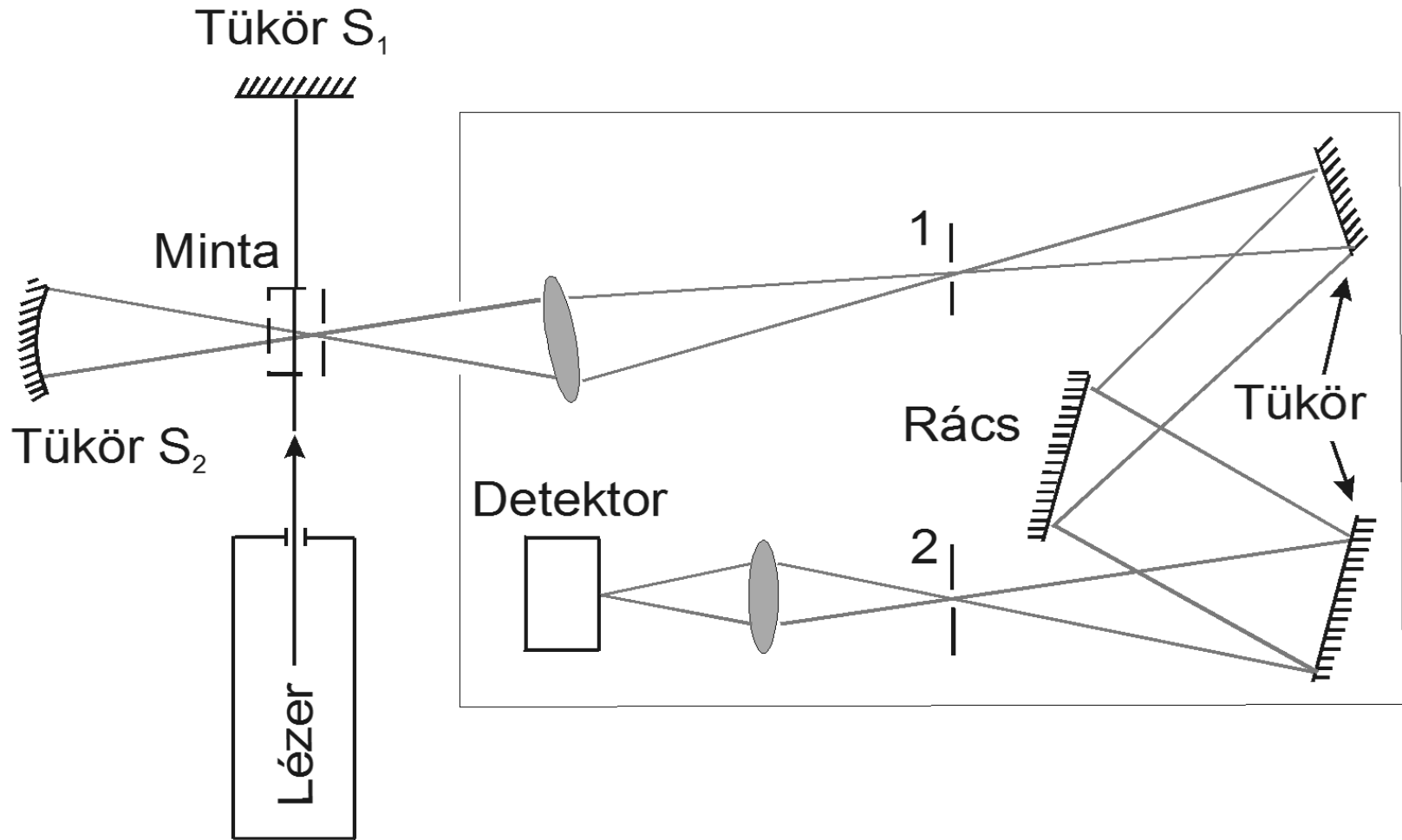
IR aktív
Raman aktív

IR aktív
Raman aktív

A Raman-spektroszkópia előnyei

- Vizes oldatok vizsgálhatók (A víz az IR-spektrum nagy részében erősen elnyel, viszont Raman-szórása gyenge.)
- Roncsolásmentes vizsgálat (Szilárd mintát nem kell őrölni és KBr-be préselni vagy feloldani, csak a lézersugár útjába helyezzük.)
- Rezonancia Raman-effektus (Egyes rezgési Raman-sávok annyira felerősödnek, ha a vegyület a lézerfényt elnyeli. kis koncentrációban levő komponensek is kimutathatók pl. biológiai mintákban.)
- Raman-mikroszkóp

Raman spektrométer



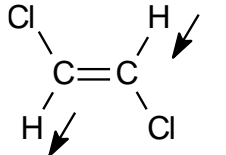
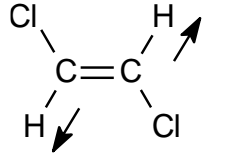
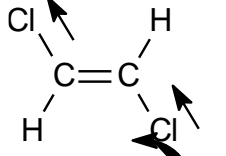
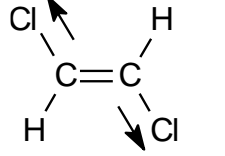
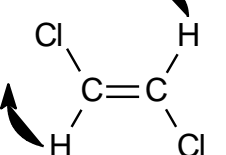
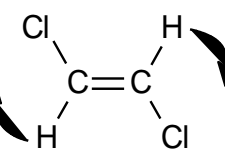
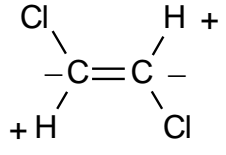
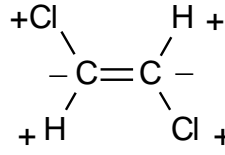
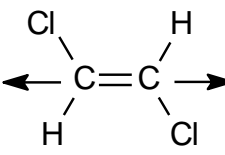
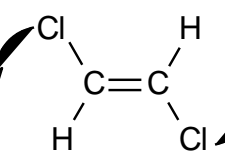


Raman és a Raman-effektus

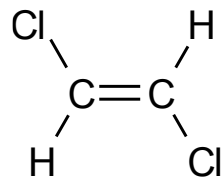


Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970)
1928, 1930

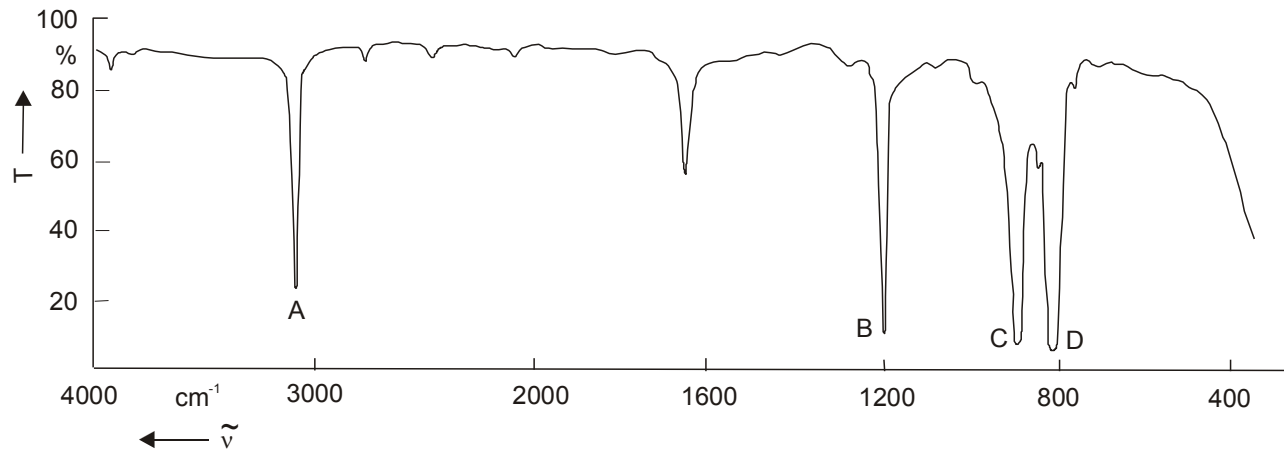
Az *E*-diklór-etilén IR és Raman rezgései:

Rezgés	IR aktív rezgések	cm ⁻¹	Raman aktív rezgések	cm ⁻¹
ν (C–H)		3090 (A)		3070 (A')
ν (C–Cl)		817 (D)		844 (D')
δ (C–H)		1200 (B)		1270 (B')
γ (C–H)		895 (C)		760 (C')
ν (C=C)	–	–		1576 (E')
δ (C–Cl)	300 cm ⁻¹ alatt	–		350 (F')

A + és – jelek az elmozdulásoknak a sík felé ill. alá történő irányát jelzik.



IR spektrum



Raman spektrum

