

Proovide käsitlemine IR spektroskoopias

ATR-IR spektroskoopia

27.09.2018

1

Sobivad materjalid ja lahustid

- Ideaalsed materjalid ja lahustid on sellised, mis ei neela märkimisväärselt IR kiirgust 4000-400 cm^{-1} vahemikus
- Eelistatult võiksid
 - Koosneda rasketest aatomitest
 - Siis on võnkumised madalama sagedusega
 - Sisaldada madala polaarsusega sidemeid
 - Siis on neeldumistegurid madalamad
 - Mitte sisaldada X-H sidemeid
 - Nendel on enamasti kõrged neeldumistegurid ja võnkumised asuvad kõige väärtuslikumates piirkondades

27.09.2018

2

Materjalid ja lahustid

- Erinevalt UV-Vis spektrofotomeetriast ei ole IR spektroskoopias head universaalset kiirgust läbi laskvat materjali
 - Tavalised UV-Vis spektroskoopia materjalid klaas ja kvarts on piiratud kasutusala
- Erinevalt UV-Vis spektrofotomeetriast ei ole IR spektroskoopias ideaalseid lahusteid
 - Peaaegu kõik lahustid neelavad IR kiirgust
 - Enamik sobivaid lahusteid on ohtlikud (keskkonnaohtlikud, toksilised)
 - Peaaegu puuduvad sobivad polaarsete lahustid

27.09.2018

3

Material	Useful Range cm^{-1}	Refractive Index at 2000 cm^{-1}	General Properties
NaCl	40,000-626	1.52	Hygroscopic, water soluble, low cost, most commonly used material.
KCl	40,000-500	1.47	Hygroscopic, water soluble.
KBr	40,000-400	1.54	Hygroscopic, water soluble, slightly higher in cost than NaCl and more hygroscopic.
CsBr	40,000-250	1.66	Hygroscopic, water soluble.
CaF ₂	77,000-1110	1.40	Insoluble in water, resists most acids and alkalis.
BaF ₂	67,000-870	1.45	Insoluble in water, brittle, soluble in acids and NH_4Cl .
AgCl	10,000-400	2.00	Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark.
AgBr	22,000-333	2.30	Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark.

Levinuim IR spektroskoopia materjal. Nõuab kuivatit. Nii spektrometride detailid kui ka proovide aknad

Kallis, hügrokoopne, aga saab minna alla 400 cm^{-1} . Kallimates masinates

4

AgCl	10,000-400	2.00	Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark.
AgBr	22,000-333	2.30	Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark.
KRS-5	16,600-285	2.38	Insoluble in water, highly toxic, soluble in bases, soft, good for ATR work.
ZaS	50,000-760	2.22	Insoluble in water, normal acids and bases, brittle.
ZaSe	20,000-500	2.4	Insoluble in water, normal acids and bases, brittle.
Ge	5000-560	4.00	Brittle, high index of refraction.
Si	83,333-1430	3.40	Insoluble in most acids and bases.
UV Quartz	56,800-3700	1.45	Unaffected by water and most solvents.
IR Quartz	40,000-3000	1.45	Unaffected by water and most solvents.
Polyethylene	625-10	1.52	Low cost material for far IR work.

Kallis, kuid hea. Vett ei karda. Koostis: 40% TiBr, 60% TlI

Väga levinud ATR materjal. Vett ei karda

Väga hea, kui saab piirduda alaga ülalpool 2500 cm^{-1}

Veel üks hea materjal on teemant, laseb läbi 25000 .. 100 cm^{-1} , väga kõva, hea ATR jaoks

27.09.2018

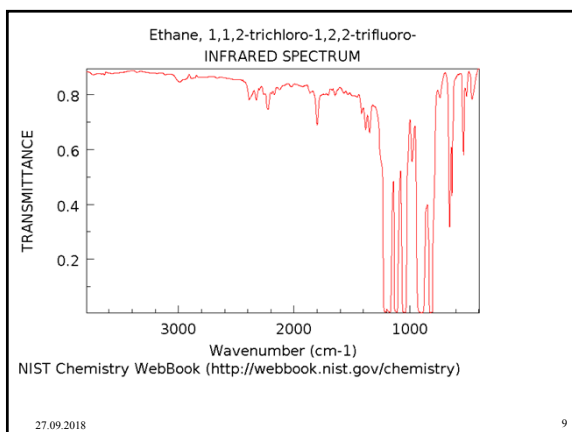
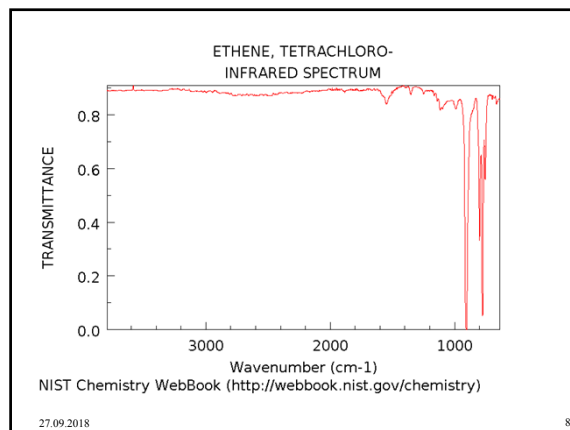
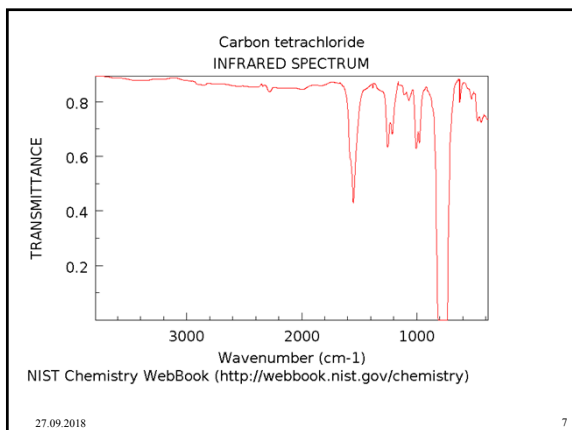
5

Lahustid

- Lahustite valik IR spektroskoopias on piiratud
- Tavalised lahustid – vesi, alkoholid, atsetoon, alkaanid, aromaatsed süsivesinikud – on kasutatavad vaid väga madalate kihipaksuste ja väheste lainearvude vahemike korral
- Enam vähem sobivad
 - CCl_4 , C_2Cl_4
 - CDCl_3
 - CS_2
 - Mittesugused freoonid
- Rusikareegel – lahusti molekulis ei tohiks olla sees vesinikuaatomit

27.09.2018

6



Proovi käsitlemise võimalused IR spektroskoopias: asjaolud

- Olulised asjaolud (võrdluses UV-Vis spektroskoopiaga):
 - IR neeldumistegurid on oluliselt madalamad kui UV-Vis neeldumistegurid
 - IR kiirgus hajub vähem kui Vis ja eriti UV kiirgus
 - IR jaoks pole sobivaid polaarsetid lahusteid

27.09.2018

10

Neeldumistegurid

- UV-Vis spektroskoopias on neeldumistegurid suurusjärgus $10^4 \dots 10^5$
- **Vaja lahjendada**
 - Lahus on selleks väga sobilik
- IR spektroskoopias on neeldumistegurid madalamad, enamasti $\epsilon = 10 \dots 1000$
- **Sageli puudub vajadus lahjendada**
 - Saab mõõta ka puhtaid aineid

Milline võiks olla umbes sobiv vedeliku kihi paksus keskmise ϵ väärtusega neeldumise jaoks?

27.09.2018

11

Kiirguse hajumine

- Rayleigh' hajumise intensiivsus on pöördvõrdeline lainepikkuse 4-nda astmega:

$$I \sim \frac{1}{\lambda^4}$$

- Seega IR spektroskoopiat häirib vähem hägusus
- **Saab vahetult uurida materjale, pastasid jne**
 - Ei pea olema läbipaistev lahus

27.09.2018

12

Proovi käsitlemise võimalused IR spektroskoopias

- Tulenevalt eelnevast:

Lahused on IR spektroskoopias kasutuses, aga sugugi mitte domineerivad

- Kõige levinum praegusel ajal: **ATR**
 - Lihne, kiire, universaalne
 - Väga hea kvalitatiivse analüüsi jaoks
 - Sobib ka kvantitatiivse analüüsi jaoks
 - Mitte väga suured kiirguskaod

27.09.2018

13

Proovi käsitlemise klassikalised võimalused

- KBr tablett**
 - Kõlbab eeskätt kvalitatiivse analüüsi jaoks
 - Lihne, odav
 - Üsna universaalne (ei sobi: elastsed polümeerid, halvasti peenestatavad ained)
- Vedelikukile**
 - Sama, aga piiratud vedelikega
- Lahus**
 - Kõlbab paremini kvantitatiivseks analüüsiks
 - Lahusti segab sageli
- Gaasiküvett**
 - On nii tavalisi kui paljude peegeldustega (võimaldab mitmemeetriseid kihipaksusi)

27.09.2018

14

Proovi käsitlemise moodsad võimalused

- ATR IR spektroskoopia**
 - Lihne, kiire, universaalne
 - Nii kvalitatiivne kui ka kvantitatiivne analüüs
 - Mitte väga suured kiirguskaod
- Difuusse peegelduse IR spektroskoopia**
 - Lihne, kiire
 - Eeskätt kvalitatiivne analüüs
 - Kiirguskaod suured
- IR mikroskoopia**

27.09.2018

15

ATR IR spektroskoopia

- ATR (Attenuated Total Reflectance)** - Nõrgendatud täielik sisepeegeldus
- Võimalus saada spektreid nii tavalistest kui ka probleemsetest proovidest

Teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaator



Pilt: Signe Vahur

16

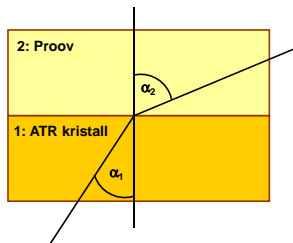
ATR Põhimõte

- Valguse liikumine erineva optilise tihedusega keskkondade vahel

$$n_1 > n_2$$

$$v_1 < v_2$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1}$$



27.09.2018

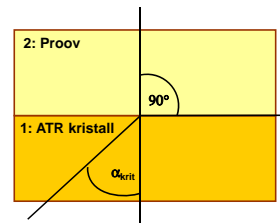
17

ATR Põhimõte

- Sisepeegelduse kriitiline nurk:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{\sin \alpha_{\text{krit}}}$$

$$\sin \alpha_{\text{krit}} = \frac{n_2}{n_1}$$

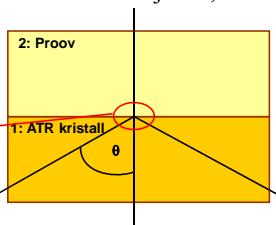


27.09.2018

18

ATR Põhimõte

- Kui $\theta > \alpha_{\text{krit}}$, siis toimub **täielik sisepeegeldus**
- α_{krit} sõltub keskkondade murdumisnäitajatest, on seda väiksem, mida:
 - suurem on n_1
 - väiksem on n_2
- Osa kiirgust läbib proovi
- Proovi läbivat kiirguse osa nimetatakse "evanescent wave"



27.09.2018

19

ATR, kiirguse sisenemissügavus

- Kiirguse proovi sisenemise sügavus ühekordse pörke tagajärjel:

$$d = \frac{\lambda_1}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

- Efekttiivne kihipaksus on seda suurem, mida
 - väiksem on nurga θ erinevus kriitilisest nurgast
 - suurem on proovi murdumisnäitaja
 - väiksem on kristalli murdumisnäitaja
 - pikem on kiirguse lainepikkus

27.09.2018

20

Efekttiivne kihipaksus, EP

- Efekttiivne kihipaksus: millise distantsi läbib kiirgus proovi keskkonnas**
 - Sisenemissügavus on EP kvalitatiivseks mõõduks, kuid pole sama asi
- EP sõltub lisaks eelnevale veel pörgete arvust N
- Proovi ja pinna vahel peab olema väga hea kontakt
 - Lihtne saada vedelike ja pastadega
 - Raske saada kõvade tahkistega

27.09.2018

21

Efekttiivne kihipaksus, EP

- EP on erinev kristalli pinnaga paralleelselt ja risti polariseeritud kiirguse jaoks:

$$EP_{\perp} = \frac{\lambda n_2 \cos \theta}{\pi(1 - n_2^2)(\sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

$$EP_{\parallel} = \frac{\lambda n_2 \cos \theta (2 \sin^2 \theta - n_2^2)}{\pi(1 - n_2^2)[(1 + n_2^2) \sin^2 \theta - n_2^2](\sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

- Üsna heas lähenduses EP-ks võib arvestada nende aritmeetilise keskmise

27.09.2018

22

Efekttiivne kihipaksus

- Konkreetne näide: ZnSe, $n_1 = 2.4$, $\alpha_{\text{krit}} = 38.7^\circ$
- n_1 muutmiseks tuleb varieerida kristalli

θ (°)	N	Kihipaksus (µm)
40	14	45.6
45	12	12.1
50	10	5.8
55	8	3.1
60	7	1.9



Kuidas need kihipaksused suhtestuvad ϵ väärtustele vastavate "sobilike" kihipaksustega?

Kristallimaterjalid

Materjal	Lainearvu- vahemik (cm ⁻¹)	n_1	Kõvadus (Knoop)	Märkused
ZnSe	20000-650	2.4	137	Tavalisim, kardab mõnesid aineid, mõnevõrra pehme
Ge	5500-475	4.0	550	Suured peegelduskaod, kõva ja vastupidav
KRS-5	20000-400	3.37	40	Spektrivahemik hea, aga pehme
Teemant	4200-200	2.4	7000	Kõrge rõhk ja kõvad proovid võimalikud, kallid, vahemik lai

27.09.2018

24

Kasutusala

- ATR on muutunud standardseks proovi käsitlemise mooduseks
- Enam vähem universaalne
- Oluline: **proovi ja kristalli kontakt peab olema võimalikult efektiivne**
 - pole probleem vedelike, pastade, pehmete polümeeridega
 - võib olla suureks probleemiks kõvade tahkistega
 - Siis vaja kõrget rõhku
 - Teemant omab eeliseid
 - Sellisel juhul on hea, kui pind on väike



27.09.2018

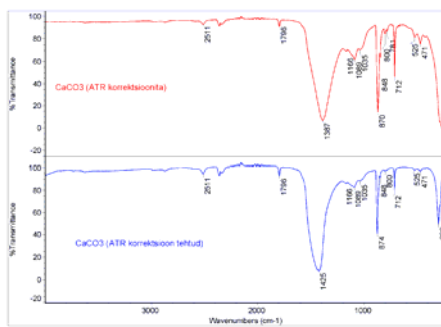
ATR Korrektsioon

- **ATR veidi moonutab spektrit** võrreldes läbiva kiirgusega
 - Muutuvad joonte suhtelised intensiivsused
 - Muutuvad joonte lainepikkused
- Sageli on see ebaoluline, aga muutub oluliseks, kui püüda ATR spektrit otsida andmebaasist, mis on tehtud läbiva kiirgusega
- On olemas nn **ATR korrektsiooni algoritmid**, mis arvutavad ATR spektri heas lähenduses läbiva kiirgusega spektri ümber

27.09.2018

26

ATR Korrektsioon: Näide



27.4

27