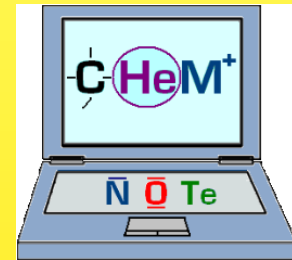


Metody spektrální

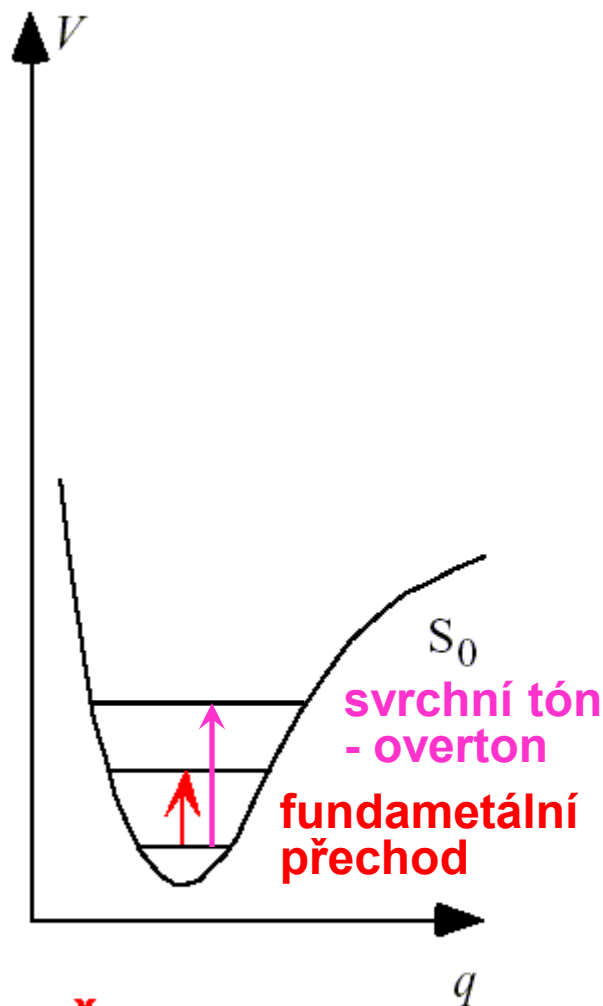
- **Metody molekulové spektroskopie**
– **vibrační spektroskopie**



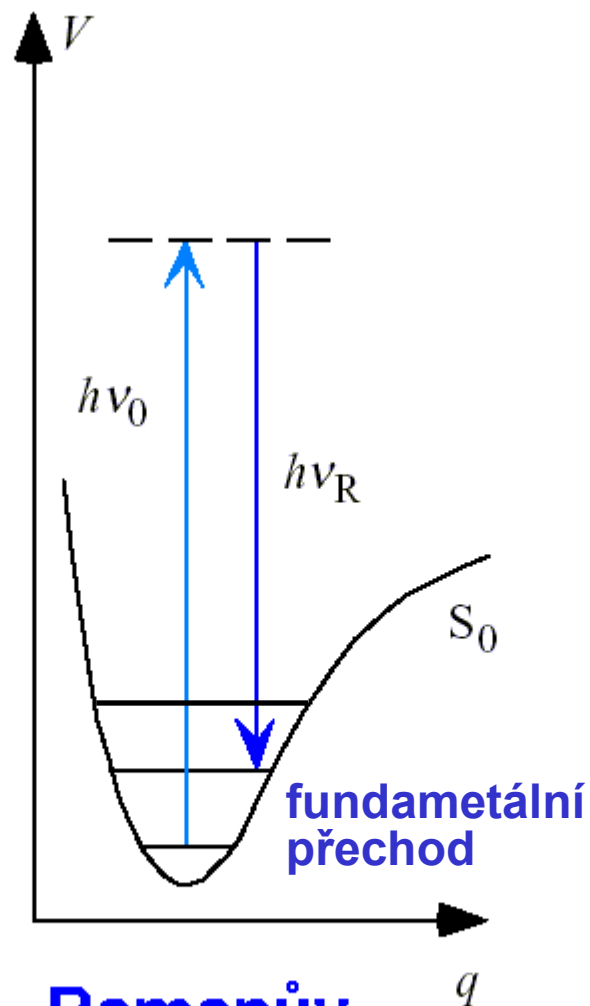
Evropský sociální fond

Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti

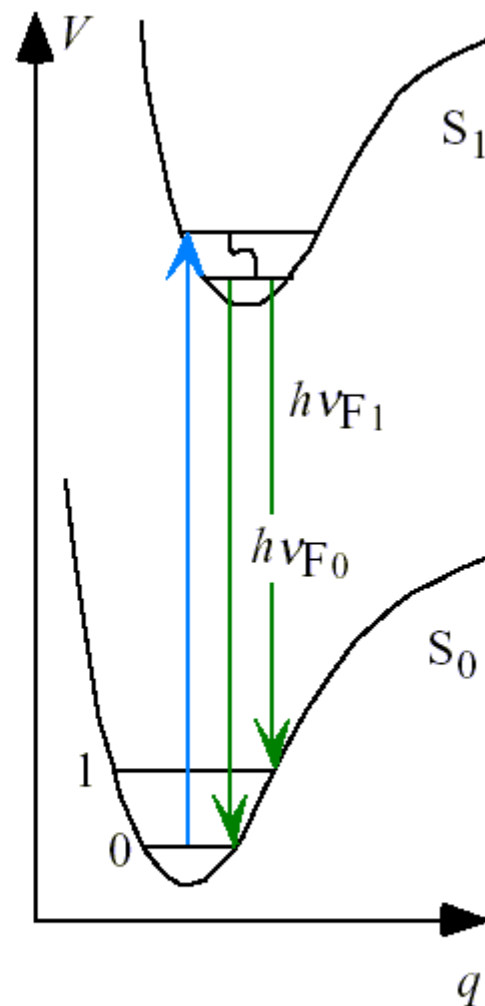
Schéma hladin



IČ absorpce



Ramanův rozptyl



Fluorescence

Úvod

- závislost spekter na periodickém pohybu

Každá čára **vibračního** (IČ, Ramanova) spektra je svými vlastnostmi závislá na **počtu** a **hmotě** společně **kmitajících** atomů molekuly, na jejich **prostorovém uspořádání** a na vnitřně molekulovém **silovém poli**.

Prof. Dr. Arnošt Okáč

***Výklad k základním operacím v chemické analýze
JČMF 1948***

Infračervená spektrometrie

Podstata vibrační spektroskopie

vibrační (vibračně-rotační) stavy

- počty vibračních stavů

- počet vibračních modů (stupňů volnosti)

$3N-6$ ($3N-5$ - lineární molekuly), N - počet atomů

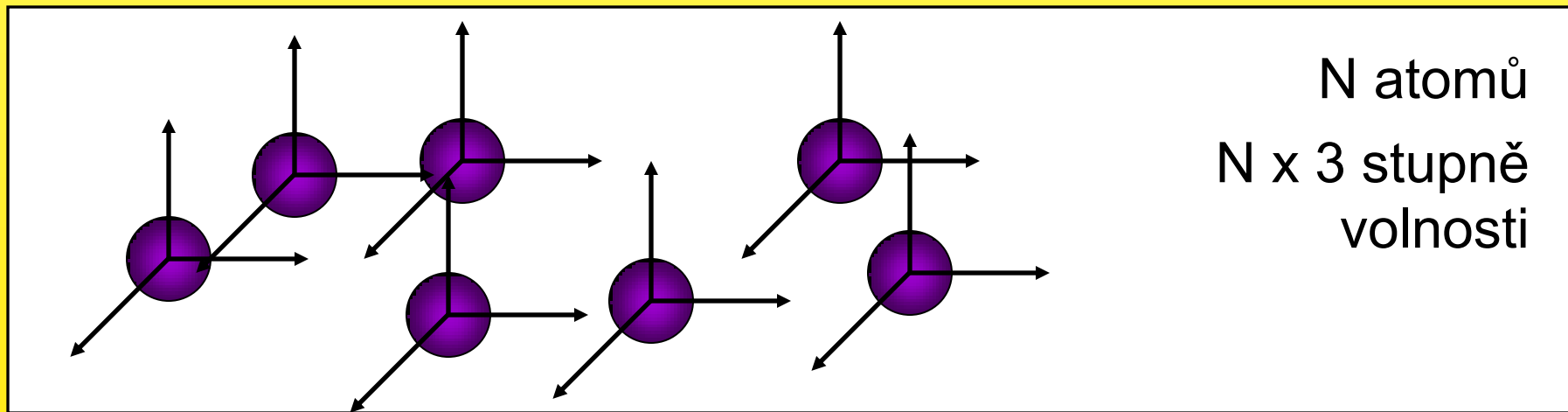
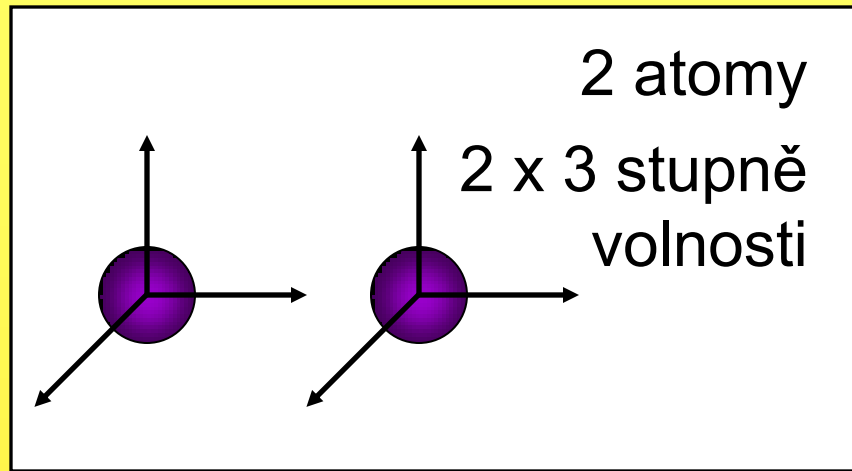
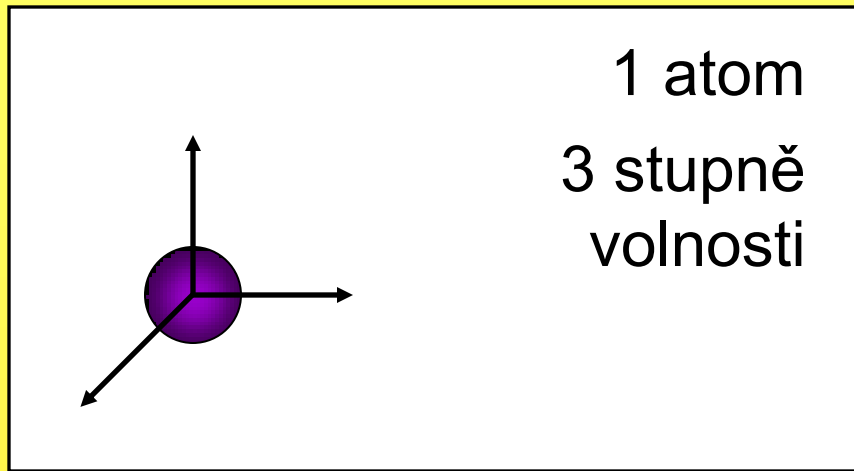
- pro každý stupeň volnosti - vibrační frekvence

- potenciálová křivka

- sada stavů (hladin)

Pohyb v prostoru

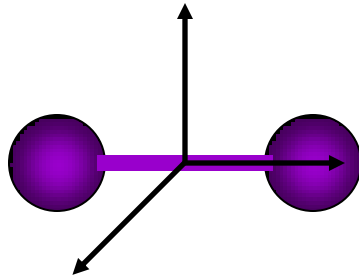
volné částice – translační pohyb



Pohyb v prostoru

vzájemně vázané částice

2 atomy spojené vazbou - **LINEÁRNÍ MOLEKULA**



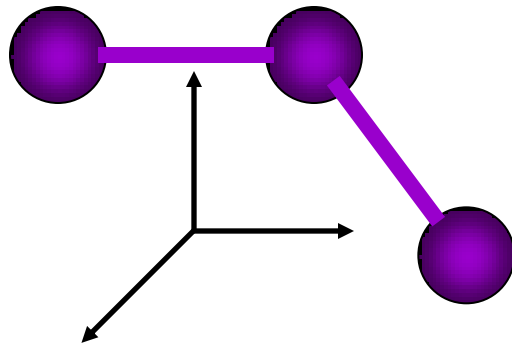
2 x 3 stupně volnosti ~ 6

JEN 3 translace těžiště

2 stupně volnosti - rotace molekuly

1 stupeň volnosti – vibrace – periodický pohyb

3 atomy spojené vazbami - **LOMENÁ MOLEKULA**



3 x 3 stupně volnosti ~ 9

JEN 3 translace těžiště

3 stupně volnosti - rotace molekuly

3 stupeň volnosti – vibrace

Pohyb v prostoru vázané částice

N atomů spojených vazbou - **LINEÁRNÍ MOLEKULA**

$N \times 3$ stupně volnosti $\sim 3N$

JEN 3 translace těžiště

2 stupně volnosti - rotace molekuly

$3N - 5$ stupňů volnosti - vibrace



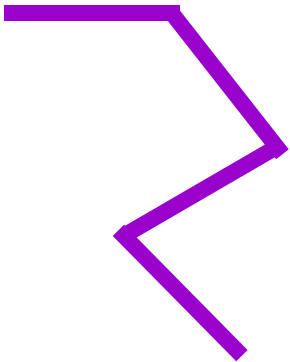
N atomů spojených vazbou - **LOMENÁ MOLEKULA**

$N \times 3$ stupně volnosti $\sim 3N$

JEN 3 translace těžiště

3 stupně volnosti - rotace molekuly

$3N - 6$ stupňů volnosti - vibrace



Infračervená spektrometrie

Podstata vibrační spektroskopie

TYPY VIBRAČNÍCH MODŮ

- **valenční vibrace** - změna délky vazby
 - symetrická, antisymetrická, asymetrická
- **deformační vibrace** - změna vazebných úhlů
 - nůžková, deštníková, kývavá, vějířová, kroutivá
 - rovinná, mimorovinná
 - symetrická, antisymetrická, asymetrická

Pohyb atomů v molekule

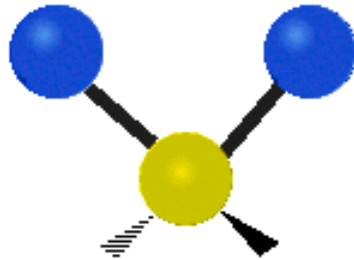
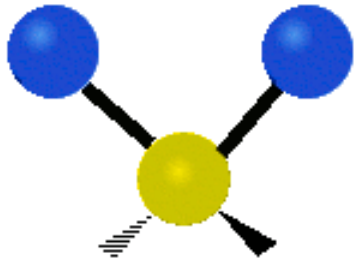
VIBRACE

TYPY VIBRACÍ

- VALENČNÍ – ZMĚNA délky vazby/vazeb

» SYMETRICKÁ

» ANTISYMETRICKÁ

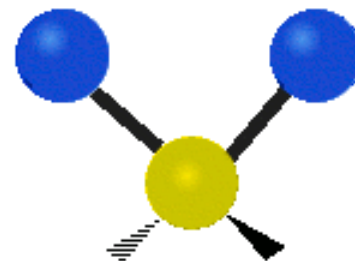
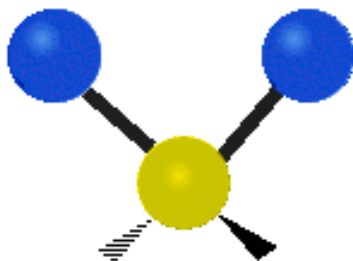
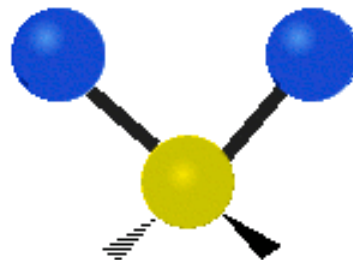
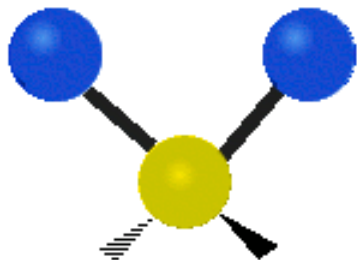


Pohyb atomů v molekule

VIBRACE

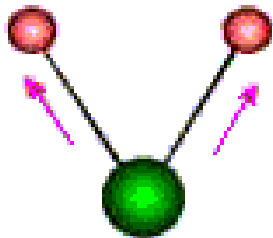
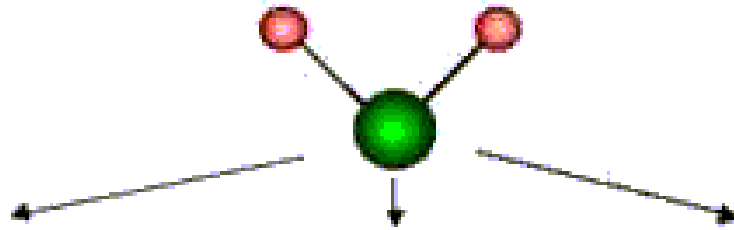
TYPY VIBRACÍ

- **DEFORMAČNÍ** - změny úhlů (vazebné úhly, torsní úhly)
- nůžková, kolébavá, kývavá, kroutivá

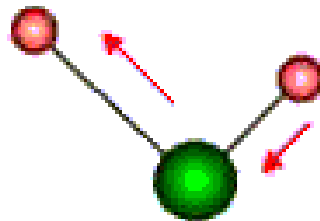


Infračervená spektrometrie

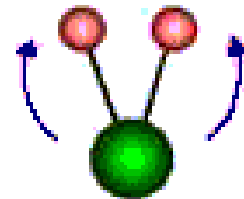
TYPY VIBRAČNÍCH POHYBŮ



**symetrická
valenční**



**antisymetrická
valenční**



**deformační
nůžková**

Infračervená spektrometrie

Podstata vibrační spektroskopie

VIBRAČNÍ FREKVENCE

- model harmonického oscilátoru

plus **anharmonicitu**

- hmotnost atomů

- síla vazby

- vliv typu pohybu v rámci dané skupiny
atomů

Infračervená spektrometrie

Podstata vibrační spektroskopie

POTENCIÁLOVÁ KŘIVKA

- model harmonického oscilátoru
plus anharmonicity
- síla vazby
- **vliv typu pohybu v rámci dané skupiny atomů**

Infračervená spektrometrie

Podstata vibrační spektroskopie

ENERGIE STACIONÁRNÍCH STAVŮ

- model harmonického oscilátoru
 - plus anharmonicity
 - frekvence vibrace
 - tvar potenciálové křivky

Infračervená spektrometrie

Podstata infračervené absorpce

jednofotonový přechod
mezi dvěma stacionárními
vibračními (vibračně-rotačními) stavy molekuly,
jejichž energie jsou E_1 a E_2 ,
vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího
záření

$$\text{o frekvenci } \nu_{\text{abs}} = |E_2 - E_1| / h$$
$$h\nu_{\text{abs}} = |E_2 - E_1|$$

$$h\nu_{\text{vib}} = |E_2 - E_1|$$

pro fundamentální přechody

Infračervená spektrometrie

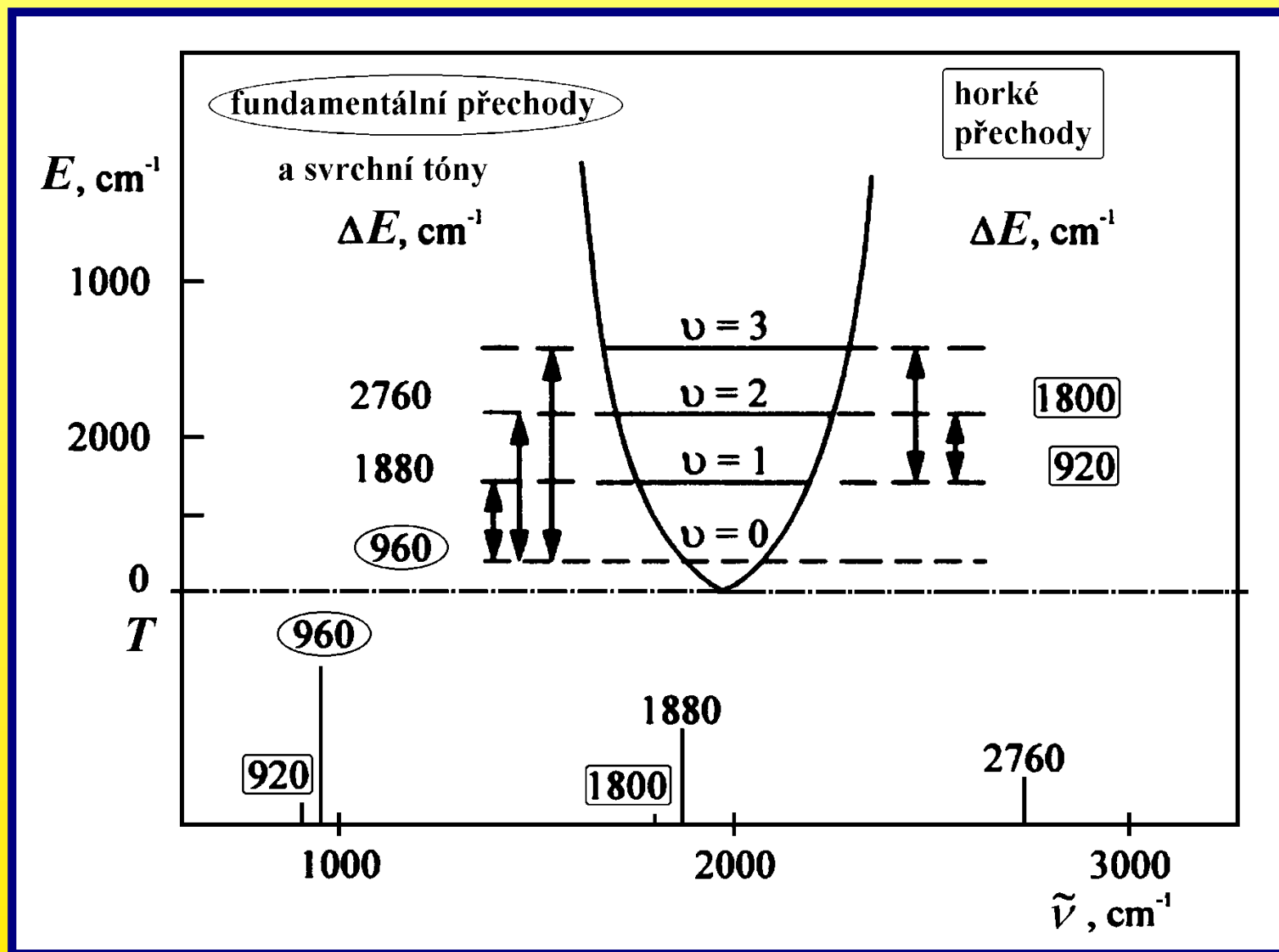
Podstata infračervené absorpce

přechody mezi

vibračními (vibračně-rotačními) stavy

- typy možných přechodů při absorpci IČ záření
 - v rámci jednoho vibračního modu
 - **fundamentální** (změna kvantového čísla o jednotku)
 - vyšší harmonické - **svrchní tóny**
 - zahrnuto více vibračních modů
 - **kombinační**

Infračervená spektrometrie



Infračervená spektrometrie

Oscilující dipólový moment

pohyb molekuly spojený se změnou elektrického dipolového momentu vede k absorpci (nebo k emisi) záření

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial q} \right)_0 q$$

p - aktuální dipólový moment

p_0 - dipólový moment v rovnovážné poloze

q - normální souřadnice vibračního módu

Infračervená spektrometrie

**Základní výběrové pravidlo
infračervené absorpce**

$$\frac{\partial p}{\partial q} \neq 0$$

***INTENZITA PÁSŮ ÚMĚRNÁ kvadrátu*
ZMĚNY DIPOLOVÉHO MOMENTU BĚHEM
VIBRAČNÍHO POHYBU**

Infračervená spektrometrie

$$\frac{\partial p}{\partial q} = 0$$

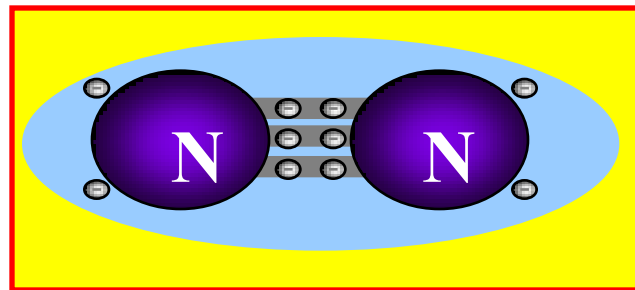
NEABSORBUJÍ

IČ záření

**O₂, N₂, H₂, O₃
prášková síra**

křemík

uhlík - grafit, diamanty

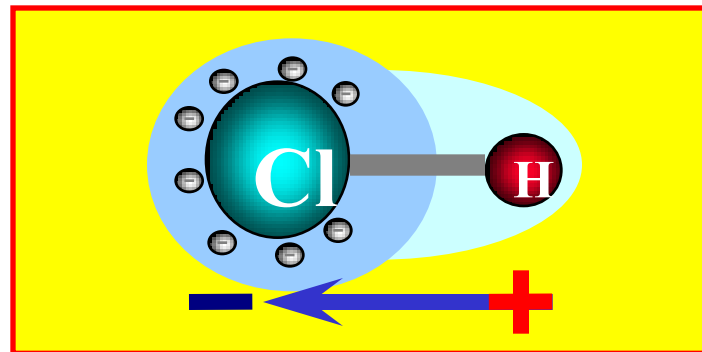


**látka, která neabsorbuje IČ záření,
ho může reflektovat,
může ho též rozptylovat**

Infračervená spektrometrie

$$\frac{\partial p}{\partial q} \neq 0$$

SILNĚ ABSORBUJÍ
IČ záření



HCl, H₂O, CO₂, SO₂, N_xO_y – skleníkové plyny
alkoholy, karbonylové a karboxylové sloučeniny
nitroderiváty, sulfo-deriváty
halogenderiváty
anorganické soli a komplexní sloučeniny

Infračervená spektrometrie

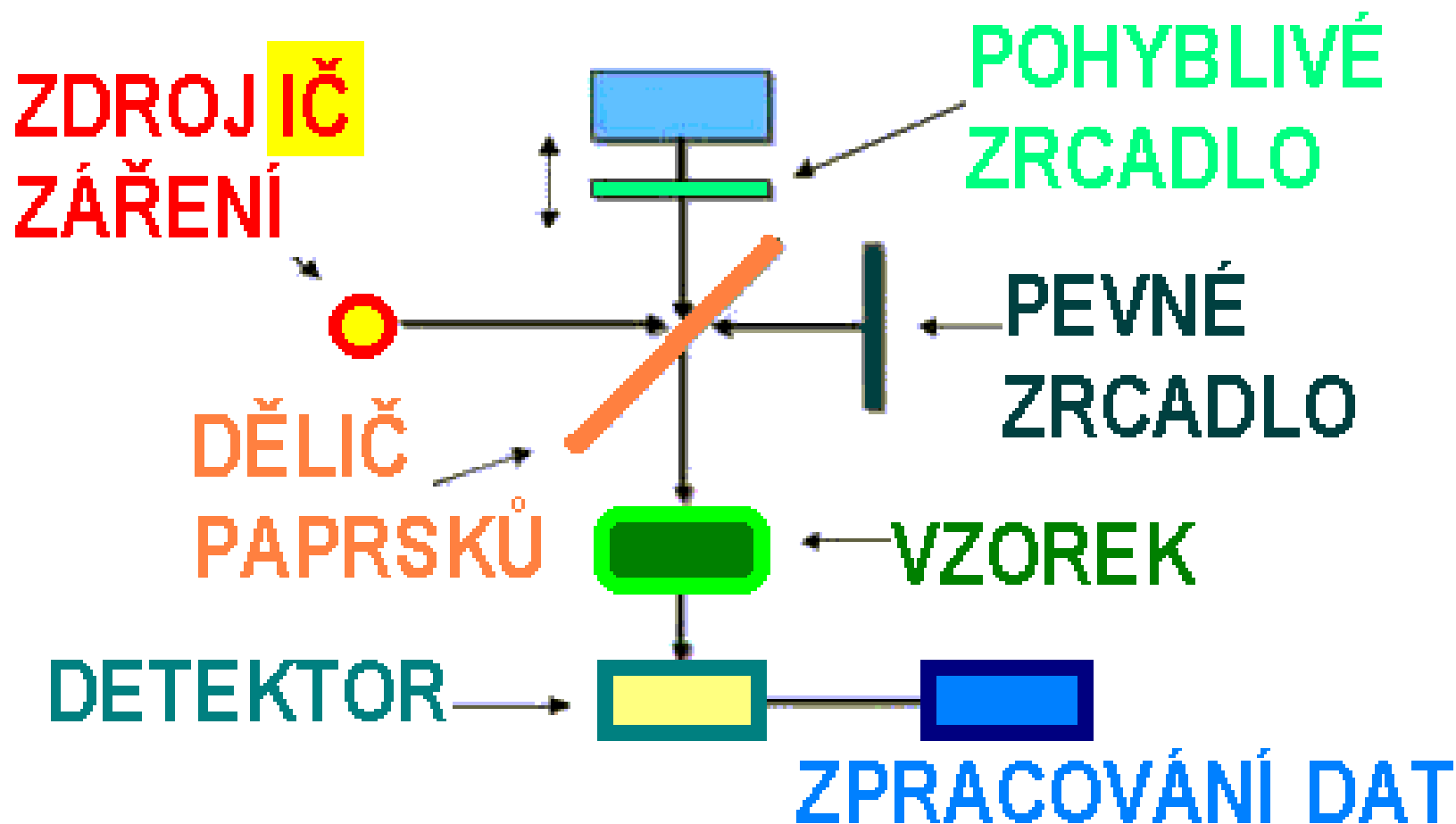
ANALYZOVANÉ TYPY MATERIÁLŮ

- **plyny** - analýza složení zemního plynu
 - monitoring vzdušných polutantů
- **kapaliny, roztoky** - analýza olejů
 - analýza odpadních vod
 - analýza mléka
- **práškové vzorky** - analýza léčiv, drog, trhavin
 - analýza rud, hnojiv
- **fázové rozhraní** - povrchová analýza

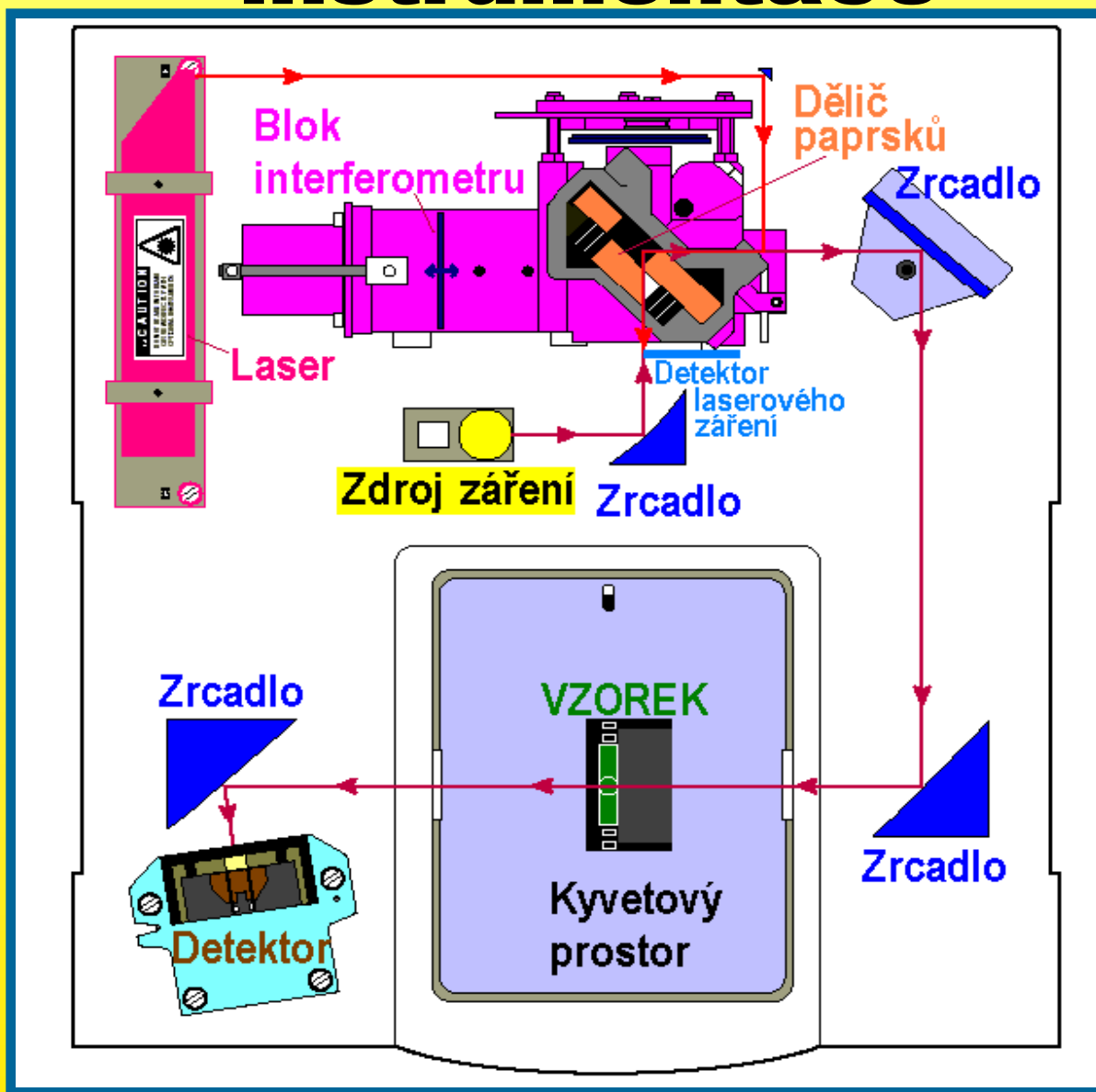
Infračervená spektrometrie

- instrumentace

PRINCIP FTIR spektrometru



Infračervená spektrometrie - instrumentace



Infračervená spektrometrie

- instrumentace

ČÁSTI FTIR SPEKTROMETRU

- **ZDROJ ZÁŘENÍ**

MIR, FIR - keramická tyčinka žhavená na teplotu 1000 - 1200°C - SiC, Globar

FIR - rtuťová výbojka

NIR - žárovka - wolframová, wolfram-halogenová

- **DĚLIČ PAPRSKŮ**

MIR - Ge povlak na KBr, ZnSe, CsI

NIR - Si povlak na CaF₂, či křemeni

FIR - kovová síťka, PET-Mylar

Infračervená spektrometrie

- instrumentace

ČÁSTI FTIR SPEKTROMETRU

- **DETEKTOR ZÁŘENÍ**

MIR - DTGS (deuteriumtriglycin sulfát)

- MCT (mercury-cadmium-telurid)

NIR - PbSe, PbS, InSb, Ge, MCT

FIR - DTGS, GaAs-Zn

- **DALŠÍ PRVKY**

NaCl, KBr, ZnSe, CaF₂, CsI, křemík, diamant

Infračervená spektrometrie

- instrumentace

VÝHODY INTERFEROMETRIE

- **Jacquinotova (energetická)**

- malé energetické ztráty při průchodu záření interferometrem - „žádné štěrbiny“

- **Fellgettova (multiplexní)**

- celý spektrální rozsah po celou dobu měření - výhoda oproti jednokanálové detekci

Infračervená spektrometrie

- instrumentace

VÝHODY INTERFEROMETRIE

- **Connesových**

- vysoká vlnočtová správnost a opakovatelnost hodnot vlnočtů (kontrola pohybu zrcadla He-Ne laserem)

- **konstantní rozlišení**

- v celém spektrálním rozsahu, pravidelný vlnočtový krok

Infračervená spektrometrie

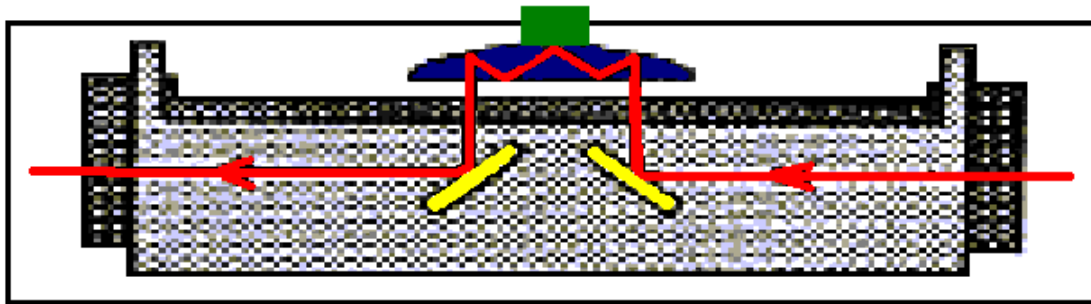
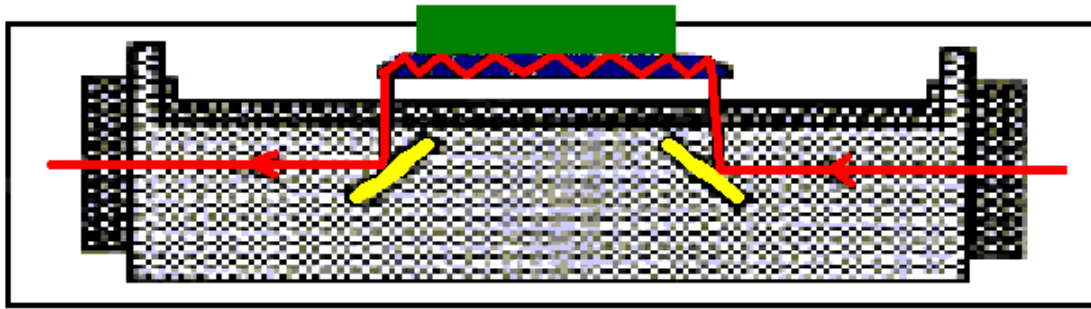
- TRANSMISNÍ MĚŘENÍ

- plyny - plynové kyvety - optická délka 1 cm - 10 m**
- roztoky - kapalinové kyvety - 0,01 mm - 10 mm**
- kapaliny - kapalinové kyvety - 0,002 mm - 0,05 mm**
- pevné látky - suspenze s Nujolem, Fluorolube -
kapalinové kyvety**
 - tablety s KBr**

Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

ATR

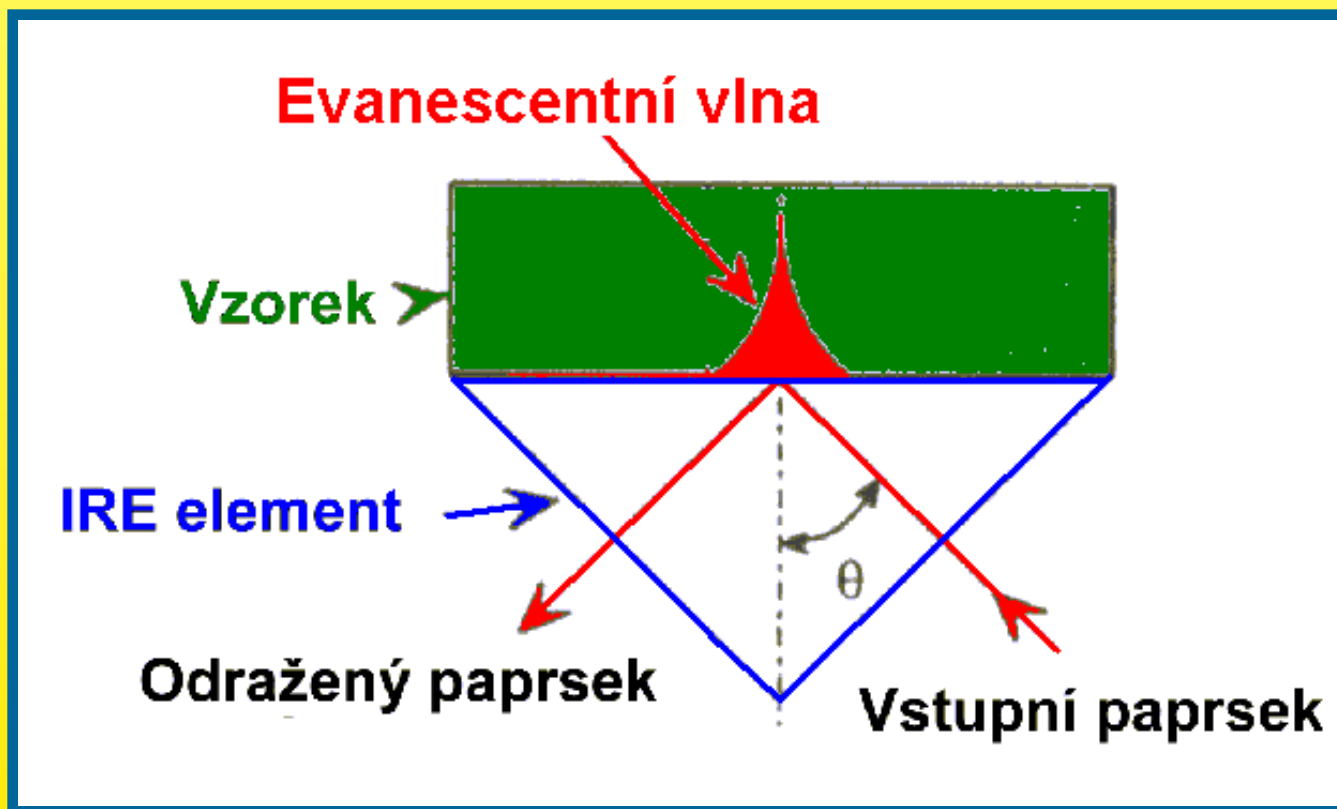


Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

ATR - attenuated total reflection

- zeslabený úplný (vnitřní) odraz



Infračervená spektrometrie

- Faktory, které ovlivňují ATR spektrální analýzu

POUZE ODRAZ - NIKOLI LOM !

- Vlnová délka infračerveného záření
- Index lomu IRE a vzorku
- Hloubka průniku
- Efektivní délka dráhy
- Úhel dopadu
- Účinnost kontaktu se vzorkem
- Materiál IRE (ATR krystalu)

Infračervená spektrometrie

- Vlnová délka infračerveného záření
 - Hloubka proniknutí infračerveného záření je závislá na vlnové délce tohoto záření.
 - **S rostoucí vlnovou délkou infračerveného záření roste hloubka proniknutí,**
tj. proniknutí klesá s rostoucím vlnočtem.
 - Oproti transmisním spektrům jsou **zvýrazněny intenzity pásů v oblasti nízkých vlnočtů** vůči pásům při vyšších vlnočtech.

Infračervená spektrometrie

- Index lomu IRE a vzorku

- KRITICKÝ ÚHEL - pouze odraz, nikoli lom

S růstem indexu lomu materiálu IRE klesá kritický úhel θ_c .

Kritický úhel - funkcí indexů lomu vzorku a ATR krystalu :

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

n_1 - index lomu ATR krystalu

n_2 - index lomu vzorku

Vysoký index lomu ATR-krystalu

je nutný

při analýze materiálů s vysokým indexem lomu.

Infračervená spektrometrie

- Index lomu IRE a vzorku

- HLOUBKA PRŮNIKU

Hloubka proniknutí - dp

vzdálenost od fázového rozhraní mezi krystalem a vzorkem k vrstvě ve vzorku,

kde je **intenzita evanescentní vlny zeslabena až na 1/e** (přibližně 37%) z její původní hodnoty.

$$dp = \frac{\lambda}{2 \pi n_1 \sqrt{\left(\sin^2 \theta - n_{21}^2\right)}}$$

Infračervená spektrometrie

- Index lomu IRE a vzorku

- HLOUBKA PRŮNIKU

S rostoucím indexem lomu IRE klesá hloubka proniknutí. Dále klesá efektivní dráha a tudíž klesá i “absorbance”.

Změn se dosahuje

- změnou úhlu odrazu *-realizováno změnou úhlu dopadu vstupujícího infračerveného záření na krystal pomocí otáčivého zrcadla*
- změnou indexu lomu krystalu

Infračervená spektrometrie

Parametry různých materiálů
používaných k výrobě ATR krystalu
při vlnočtu 1000 cm^{-1}

ATR kalkulace (pro $n_2 = 1,5$ při $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$)										
θ	počet odrazů (HATR)	Materiál: ZnSe Index lomu: $n_1 = 2,4$ Spektrální rozsah: $20\,000 - 650 \text{ cm}^{-1}$			Materiál: Ge Index lomu: $n_1 = 4$ Spektrální rozsah: $5\,500 - 870 \text{ cm}^{-1}$			Materiál: AMTIR (As, Se, Ge sklo) Index lomu: $n_1 = 2,5$ Spektrální rozsah: $11\,000 - 650 \text{ cm}^{-1}$		
		dp	EP	EPL(μm)	dp	EP	EPL(μm)	dp	EP	EPL(μm)
30	21	-	-	-	1.2	0.84	17.68	-	-	-
40	14	4.4	3.26	45.64	0.76	0.30	4.24	2.76	1.84	38.75
45	12	2.0	1.01	12.12	0.66	0.22	2.59	1.7	0.81	9.68
50	10	1.5	0.58	5.82	0.60	0.16	1.62	1.34	0.49	4.93
55	8	1.25	0.39	3.11	0.55	0.12	0.992	1.14	0.34	2.71
60	7	1.11	0.28	1.94	0.51	0.10	0.672	1.02	0.24	1.72
θ_c		38.6			22.0			36.9		

hloubka proniknutí (dp)
průměrný efektivní průnik (EP)
efektivní délka dráhy (EPL)

Infračervená spektrometrie

Účinnost kontaktu se vzorkem

evanescentní vlna

se zmenšuje („rozpadá“) velmi rychle se vzdáleností od povrchu, tj. je důležité mít vzorek v dokonalém optickém kontaktu s krystalem

Materiál krystalu

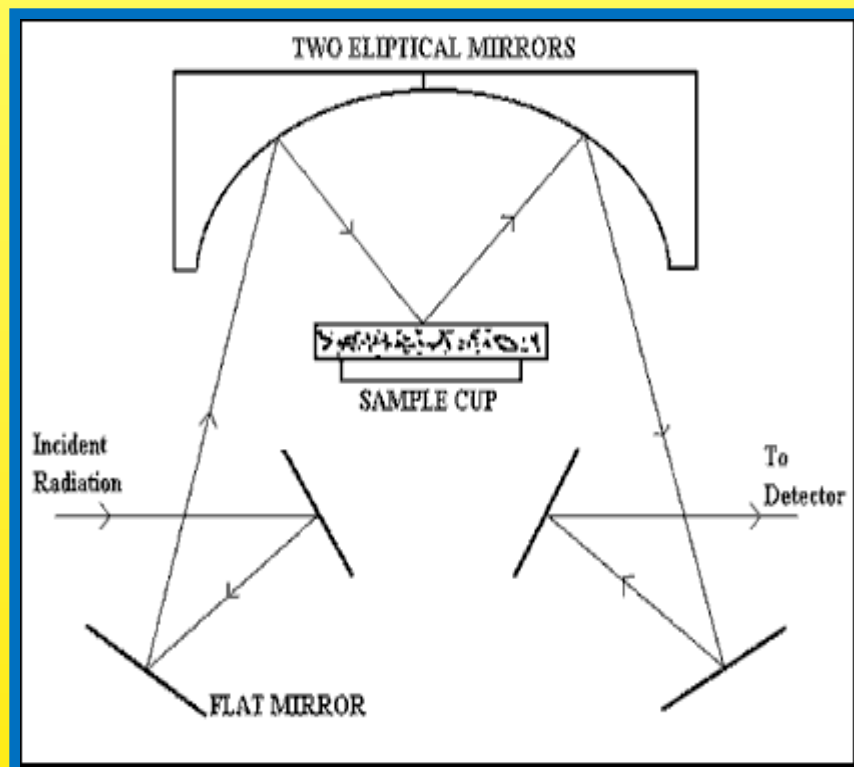
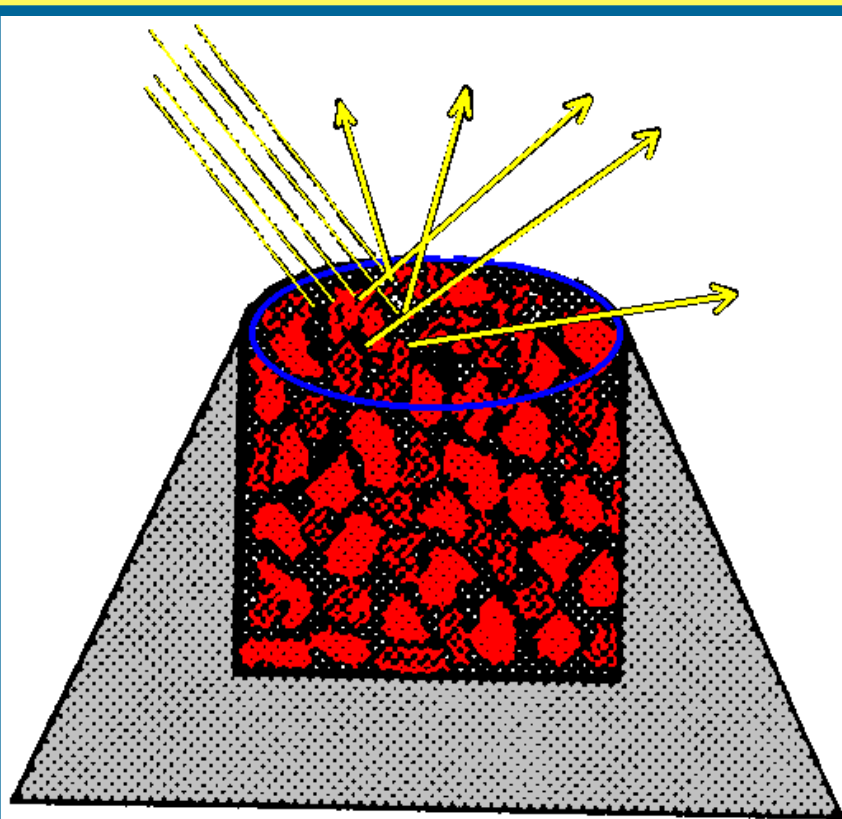
ZnSe, AMTIR (Se, Ge, As), Si, safír, diamant

Vzorky

kapaliny, povrchové vrstvy na měkkém podkladu, měkké pevné vzorky, odparky

Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky DRIFT



Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky

DRIFT

- rychlé měření práškových vzorků

- nízká opakovatelnost dat

- složitý fyzikální popis jevu

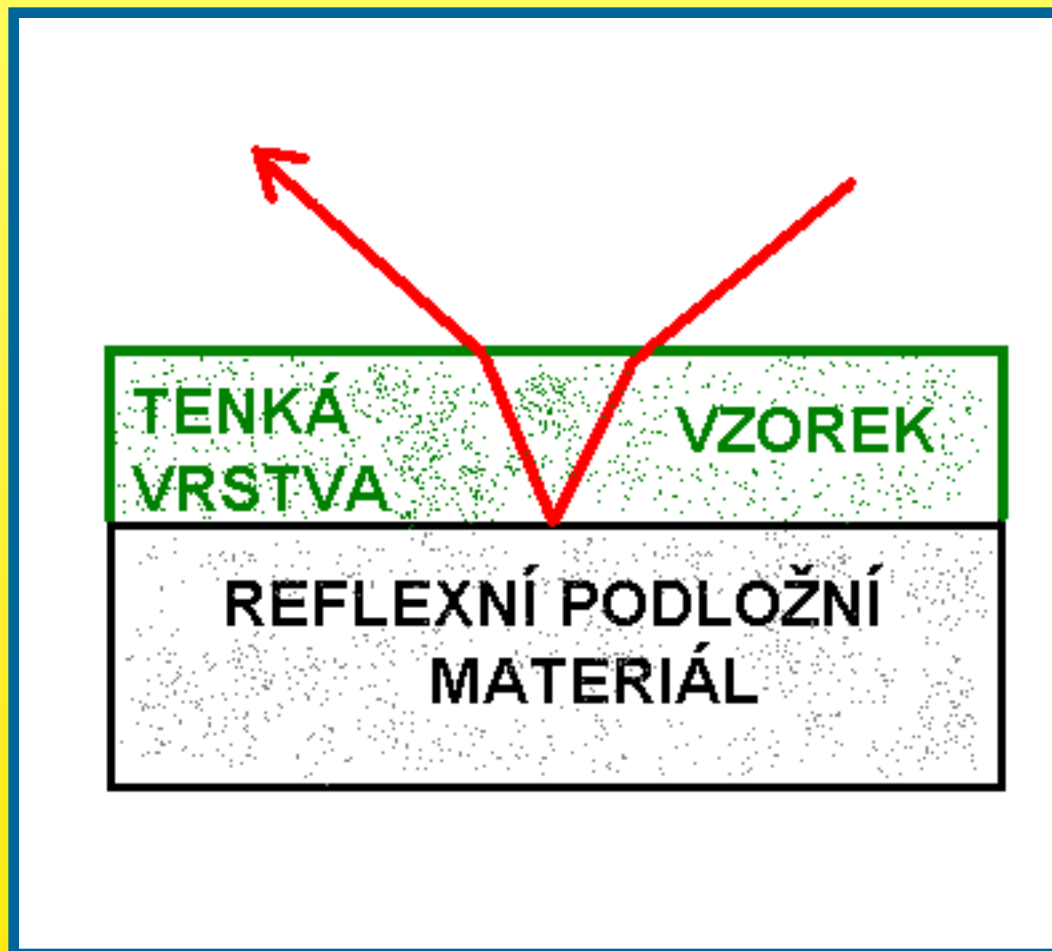
tvar částic, „zhutnění“ vzorku

index lomu částic

reflektivita a absorpční vlastnosti částic

Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky SPEKULÁRNÍ REFLEXE



Infračervená spektrometrie

- Reflexní techniky SPEKULÁRNÍ REFLEXE

- měření tenkých vrstev až monomolekulárních
 - pravý odraz na reflexním podkladu
 - *otázka úhlu dopadu*
 - *délka dráhy záření vrstvou*
 - *index lomu vrstvy*

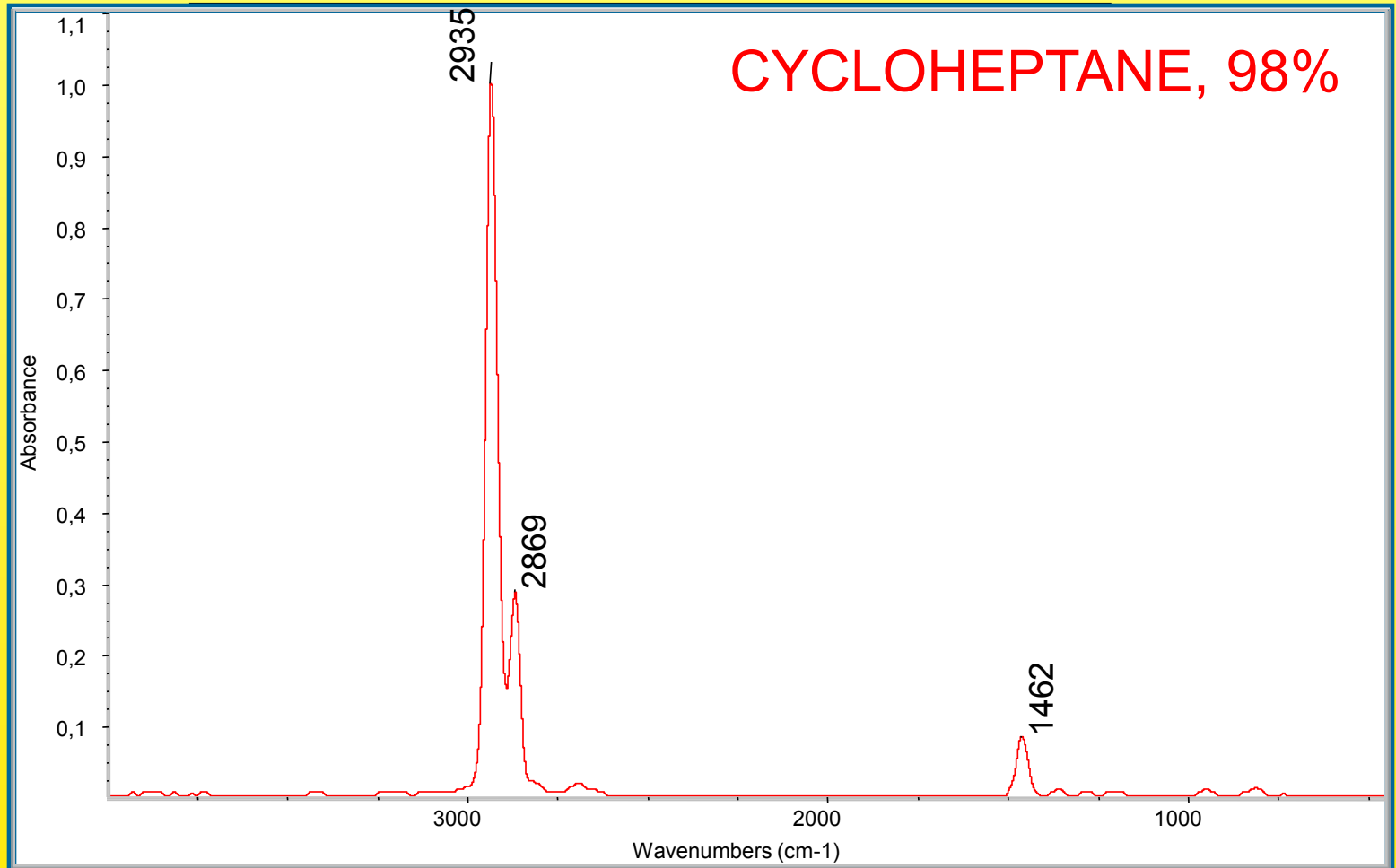
Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK

- **důkazy funkčních skupin** - charakteristické pásy
 - interpretační tabulky
 - síla vazby, hmotnosti atomů, typ vibrace
- **identifikace látek** - “otisk palce”
 - knihovny spekter - tištěné
 - elektronické

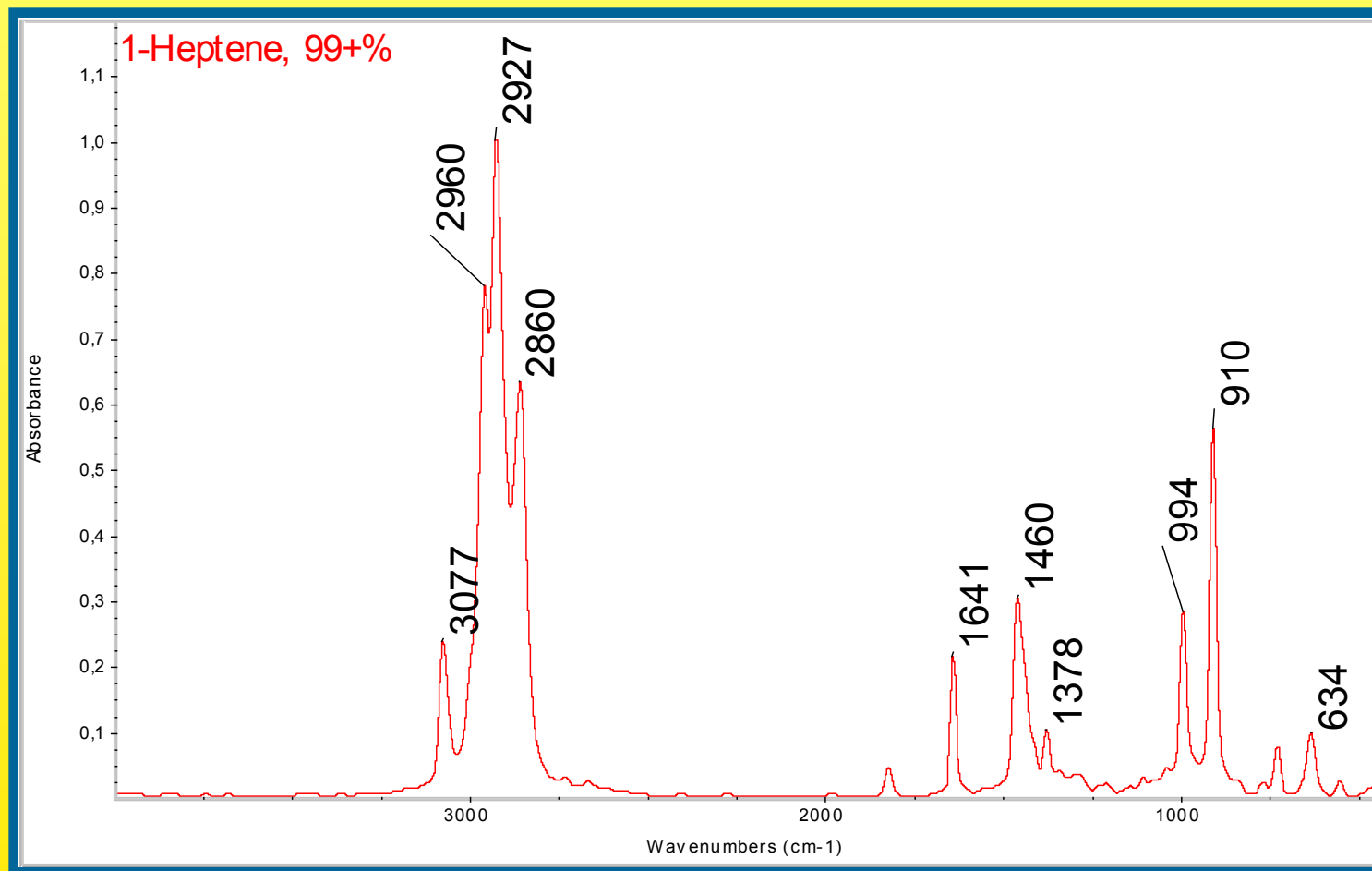
Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a **IDENTIFIKACE LÁTEK**



Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK



Infračervená spektrometrie

- INTERPRETACE SPEKTER a IDENTIFIKACE LÁTEK

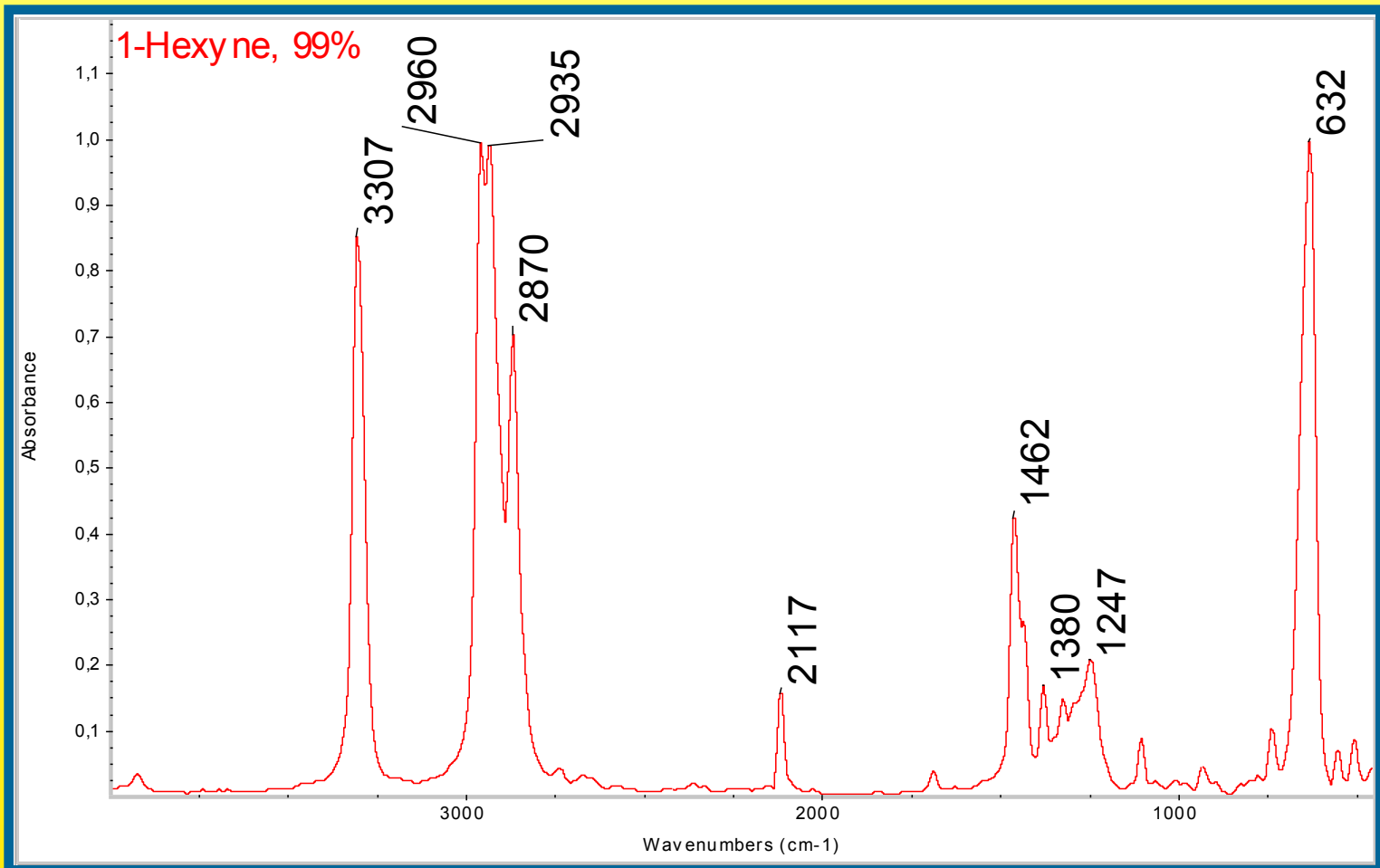
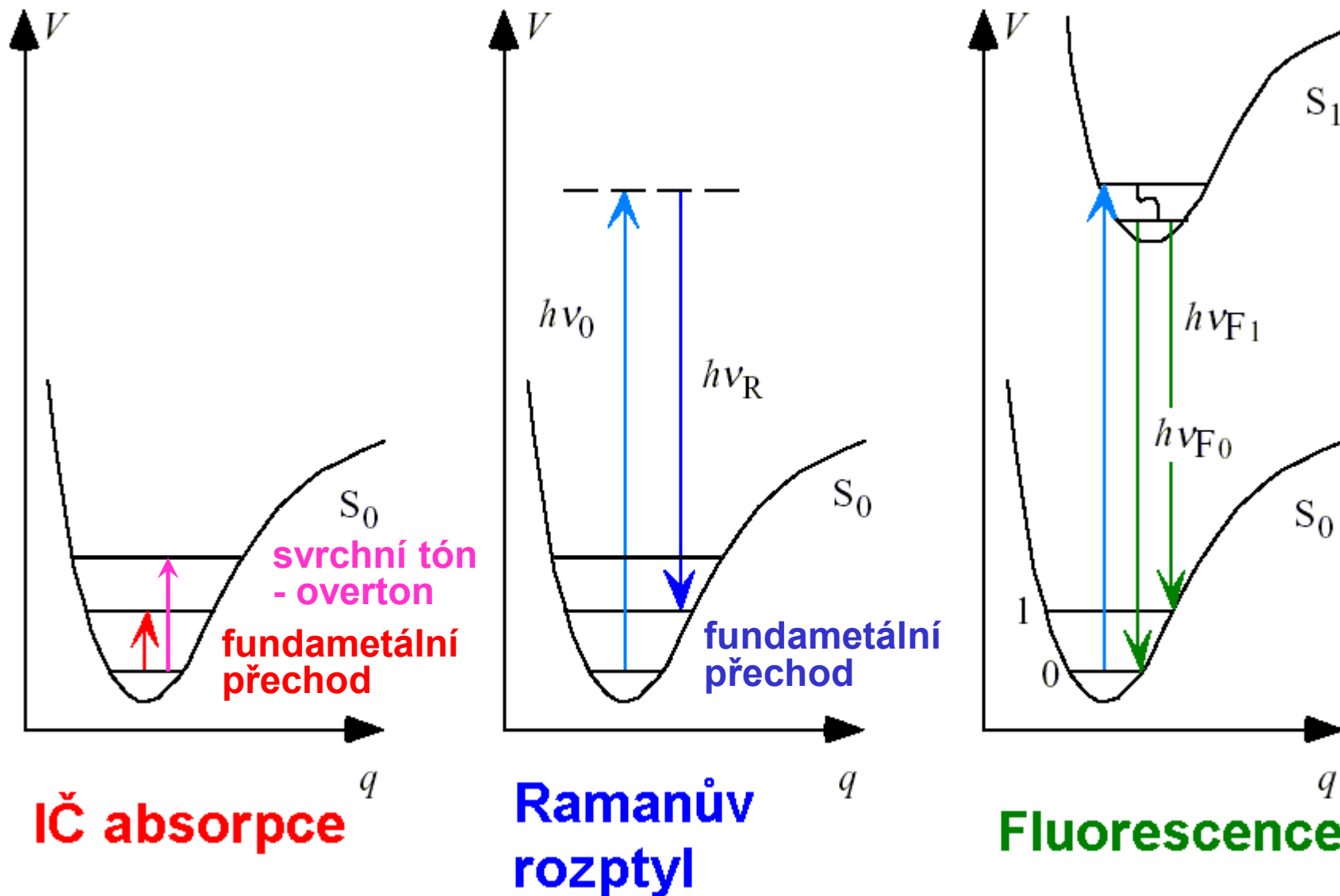


Schéma hladin



Ramanova spektrometrie



**Sir Chandrasekhara
Venkata Raman
1888 – 1970**

Nobel Cena za fyziku 1930

A New Type of Secondary Radiation

C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, 121(3048), 501, March 31, 1928

The experiments we have made have confirmed this anticipation, and shown that in every case in which light is scattered by the molecules in dust-free liquids or gases, the diffuse radiation of the ordinary kind, having the same wave-length as the incident beam, is accompanied by a modified scattered radiation of degraded frequency.

Úvod k Ramanově spektroskopii



Důležitá jména

- **Adolf Gustav Stephan Smekal – 1923** – (základní vzdělání – Brno a Olomouc) předpověď jevu – modulace monochromatického záření vnitřními frekvencemi molekuly
- **Leonid Isaakovič Mandelštam a Grigorij Samuilovič Landsberg** – podrobnější teorie a experimenty s rtuťovou výbojkou a krystalem
Landsberg G.S., Mandelstam L.I.;
Naturwissenschaften 16, (1928) 557.
- **Georg Placzek** (nar. v Brně) – teorie Ramanova rozptylu,
Placzek G.; Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt
v Handbuch der Radiologie (Marx E., editor) 2 Auflage,
Vol. VI, Part II, Leipzig, Germany 1934.
- **Gerhard Herzberg** - Molecular Spectra and Molecular Structure
Vol. 1 Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, USA 1939.,
Vol. 2 Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, 1945.



Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

Podstata Ramanova jevu

ROZPTYL ZÁŘENÍ

- rozptýlený foton má odlišnou energii oproti dopadajícímu

zářivý dvoufotonový přechod

mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly,
jejichž energie jsou E_1 a E_2 ,

vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření

o frekvenci $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$,

provázený vyzářením rozptýleného fotonu

o energii $h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1)$,

kde $h\nu_{\text{vib}} = E_2 - E_1$

Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

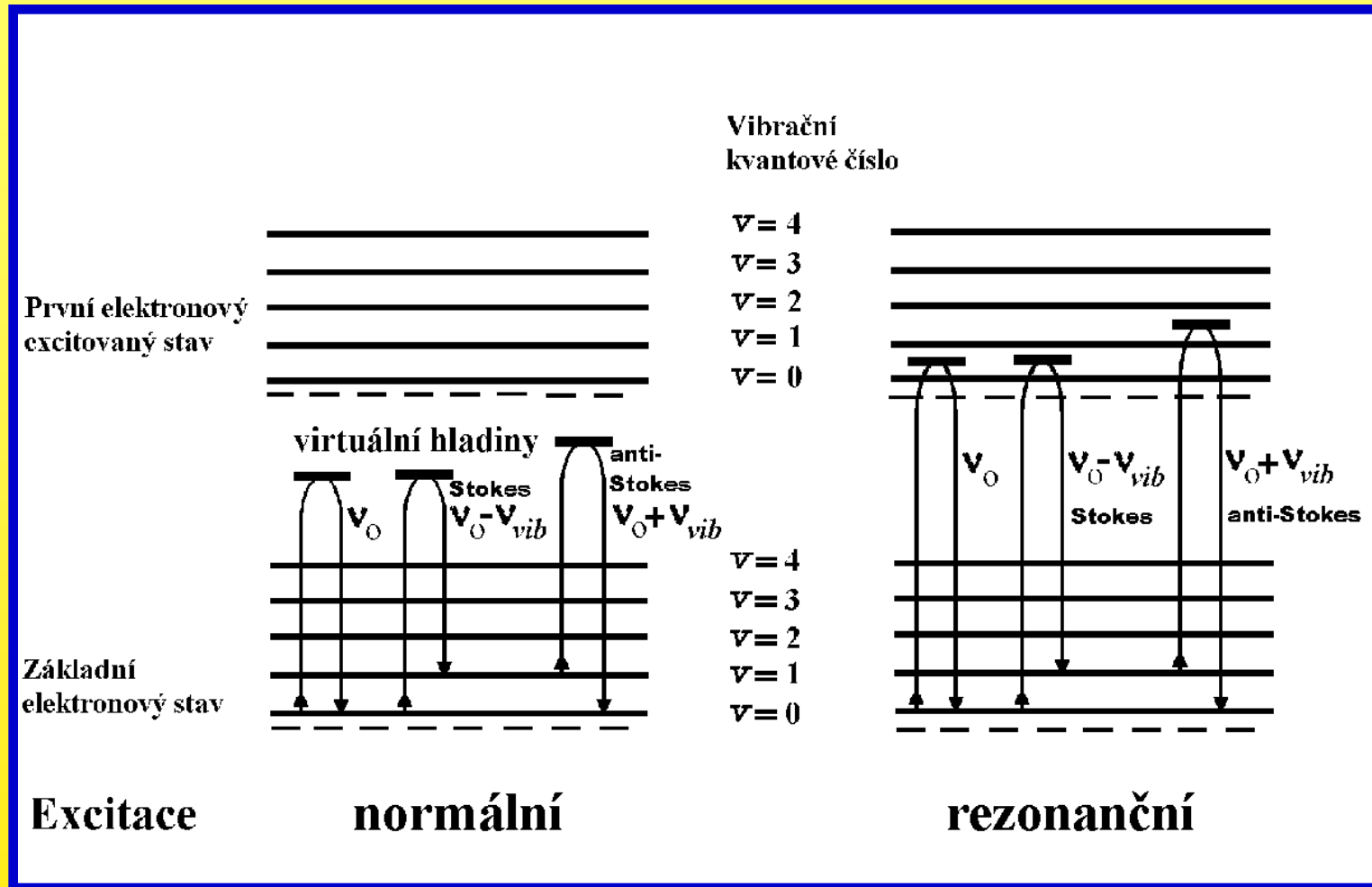


Schéma dvoufotonových přechodů

Ramanův a Rayleighův rozptyl při excitaci normální a rezonanční

Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

Základní výběrové pravidlo Ramanova rozptylu

změna polarizovatelnosti během vibračního pohybu

$$p = \alpha E \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E \left\{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib}) t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib}) t] \right\}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

Vibrační frekvence molekul jsou nezávislé na tom, zda je studujeme infračervenou nebo Ramanovou spektroskopií, avšak intenzity spektrálních linií budou pro obě spektroskopické techniky zřetelně odlišné.

Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

V Ramanově spektru je intenzita pásů
úměrná

druhé mocnině změny polarizovatelnosti

během vibračního pohybu

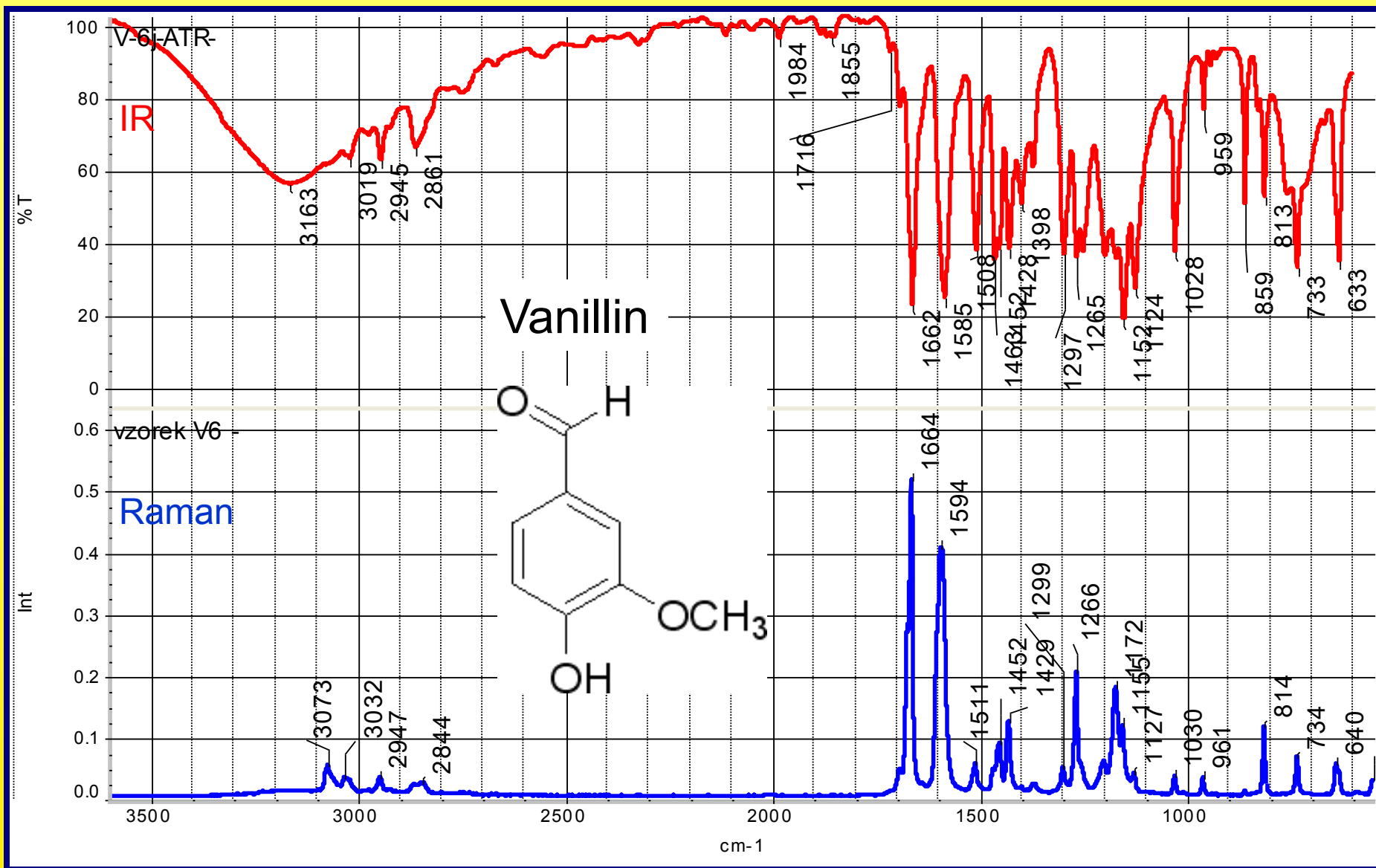
$$(\delta\alpha/\delta q)^2,$$

zatímco v infračerveném spektru

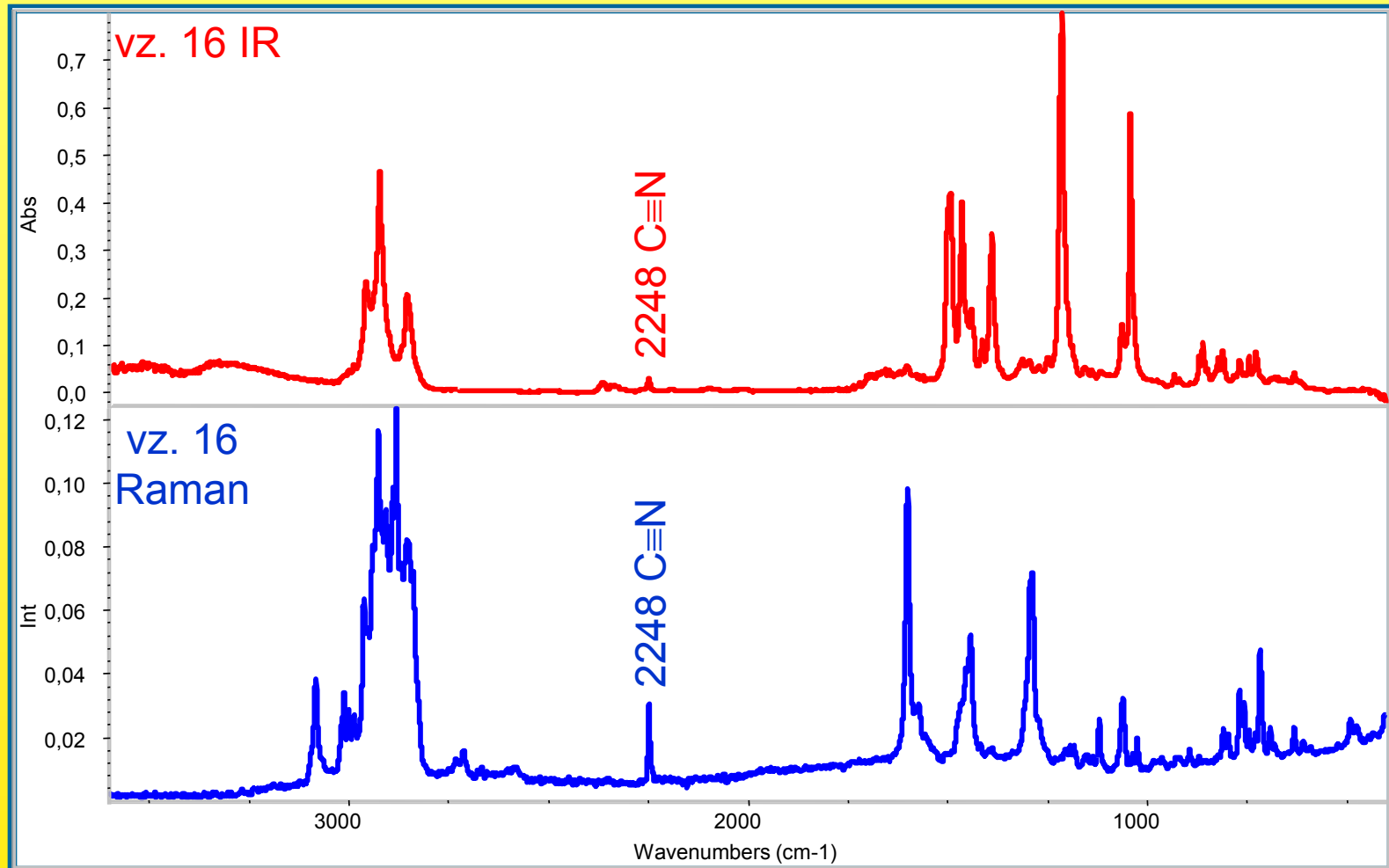
je úměrná

druhé mocnině změny dipólového momentu.

Rozdíly IČ a Ramanovy spektrometrie



Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie



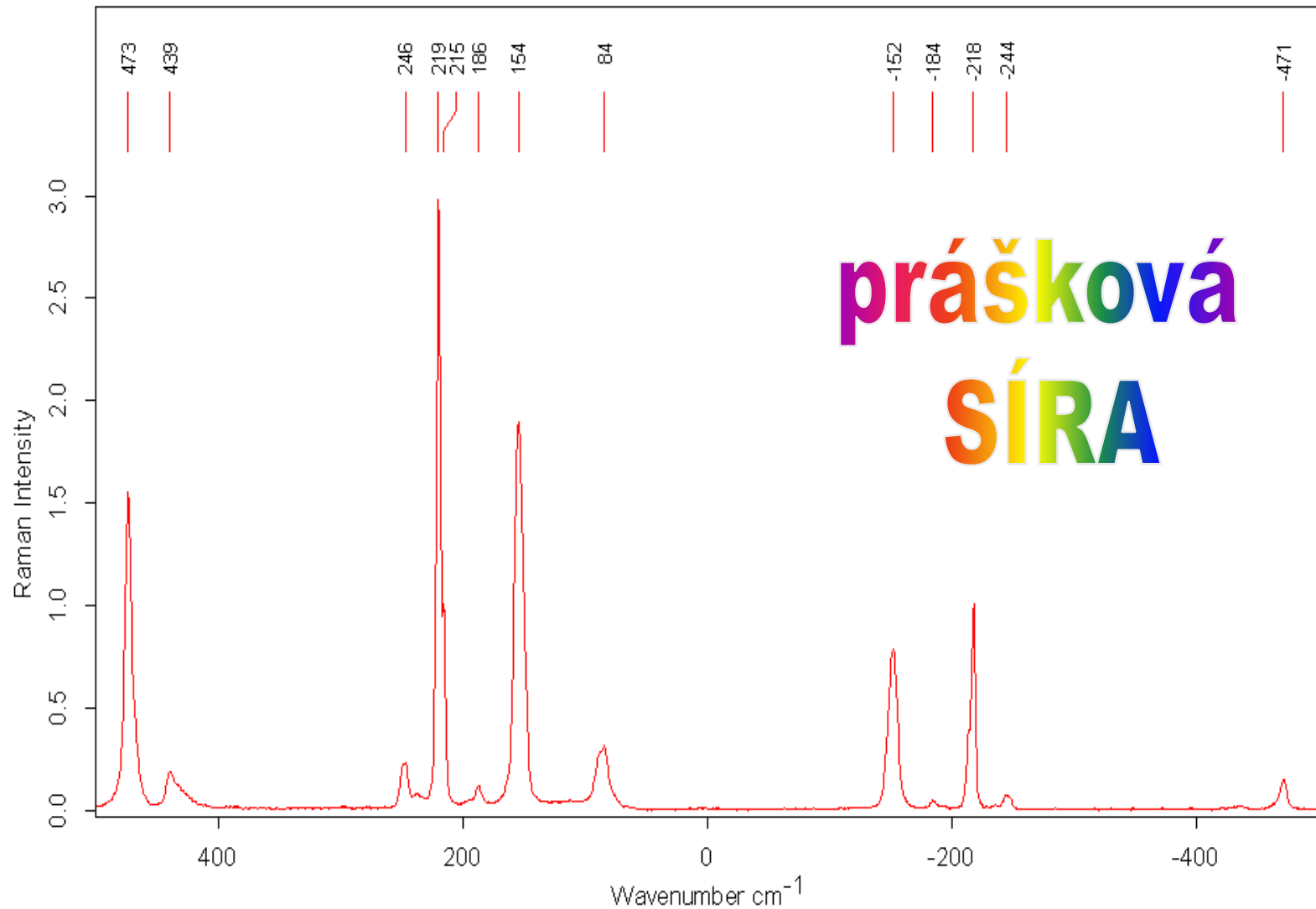
Principy Ramanovy a FT Ramanovy spektroskopie

Vztah intenzity pásů

- možnost měření teploty vzorku

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{\text{vib}}}{\nu_0 - \nu_{\text{vib}}} \right)^4 e^{-\frac{h \nu_{\text{vib}}}{k T}}$$

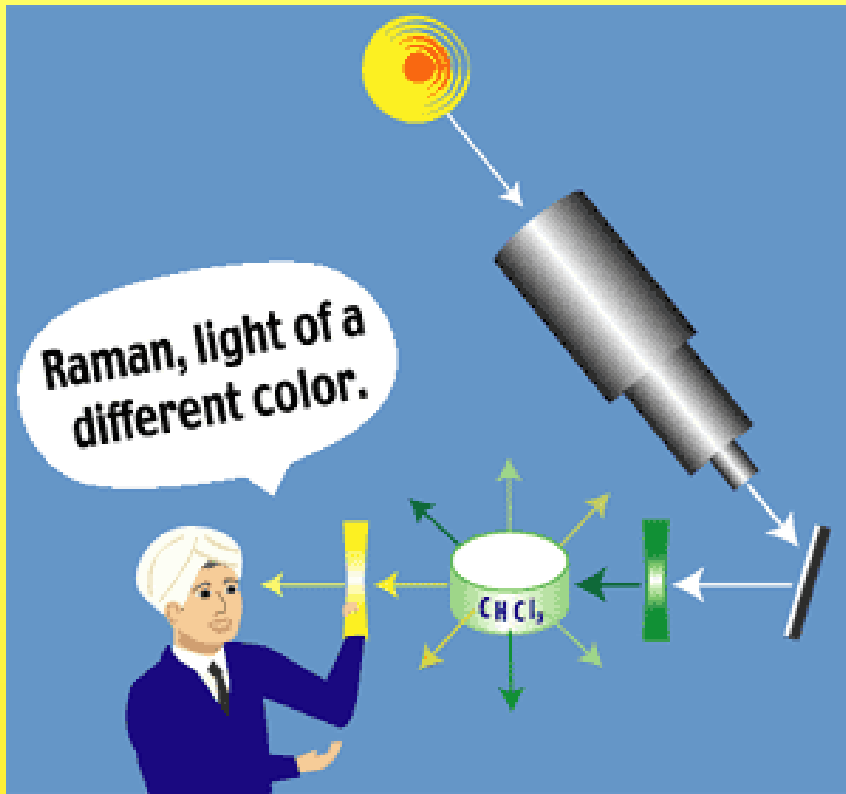
Principy Ramanovy spektroskopie



Experimentální výhody

- **možnost měření ve vodném prostředí**
 - ↳ nízká intenzita Ramanova rozptylu pro vodu
 - ↳ používané optické materiály nejsou citlivé na vlhkost
- **možnost měření ve skleněných nádobách**
 - ↳ měření v uzavřených ampulích - např. pod vakuem
- **snadné využití skelné vláknové optiky**
- **minimální požadavky na úpravu pevných vzorků**
- **intenzivní pásy -C=C-, -N=N-, -S-S- a dalších symetrických vibrací**

Ramanova spektrometrie



Zdroj záření

- Slunce a filtry
- rtuťová výbojka
- **LASERY**
 - monochromatické
 - koherentní

Detekce světla

- oči
- fotografické desky
- fotonásobiče
- **CCD čipy**

Instrumentace

The following experiment seems to us to be decisive: between the scattering quartz crystal and the spectrograph slit we placed a quartz vessel which was filled with mercury vapors and totally absorbed light with a wavelength of 2536 Å. We did not obtain this line in the spectrogram, but obtained only the satellites.

G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, 1928

- zdroj excitujícího záření
- excitační optika
- vzorkový prostor
- sběrná optika
- „odlišení“ záření o různé energii
- detekce záření
- akviziční elektronika
- ukládání a zpracování dat

Instrumentace

- přenosné přístroje – „ruční“, mobilní
- stolní kompaktní spektrometry
- stolní spektrometry s volbou excitační vlnové délky
- stolní mikrospektrometry
- vědecké systémy

- průmyslové univerzální systémy
- aplikačně přizpůsobené (jednouúčelové) systémy



ANALÝZA kůže – jednoúčelové zařízení



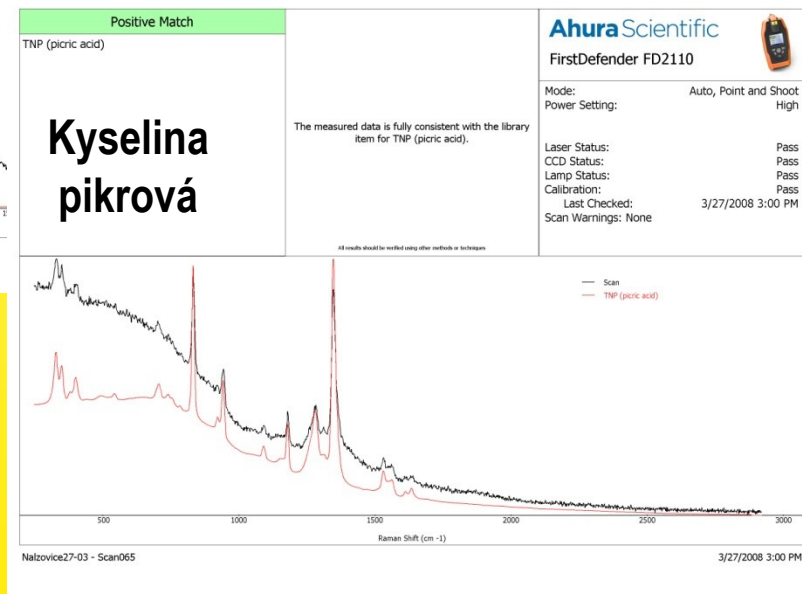
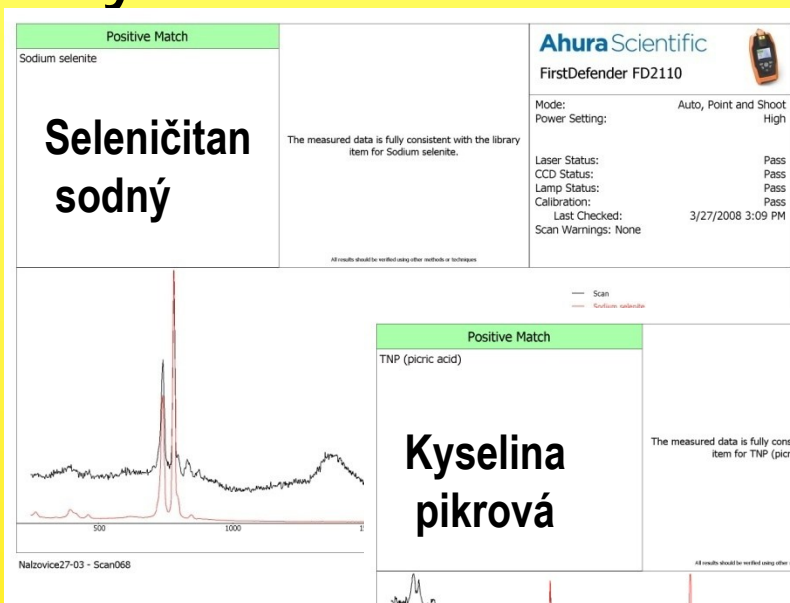
River Diagnostics Model 3510 Skin Analyzer

-

<http://www.riverd.com/instrumentation.htm>

Terénní měření

- Přenosný dispersní Ramanův spektrometr – AHURA
- Nalžovice – areál bývalého statku



Instrumentace

Lasery pro excitaci Ramanova jevu

<u>TYP laseru</u>	<u>vlnová délka [nm]</u>
He-Ne	632,8
Ar ⁺	514,5
Ar ⁺	488,0
Ar ⁺	457,9
Kr ⁺	568,2
Kr ⁺	647,1
Kr ⁺	676,4
Kr ⁺	752,6
Nd-YAG	1064
Nd-YAG - 2f	532
diodové	780, 785 - NIR
barvivové	360 - 750 - UV, vis

Schéma Ramanova disperzního přístroje

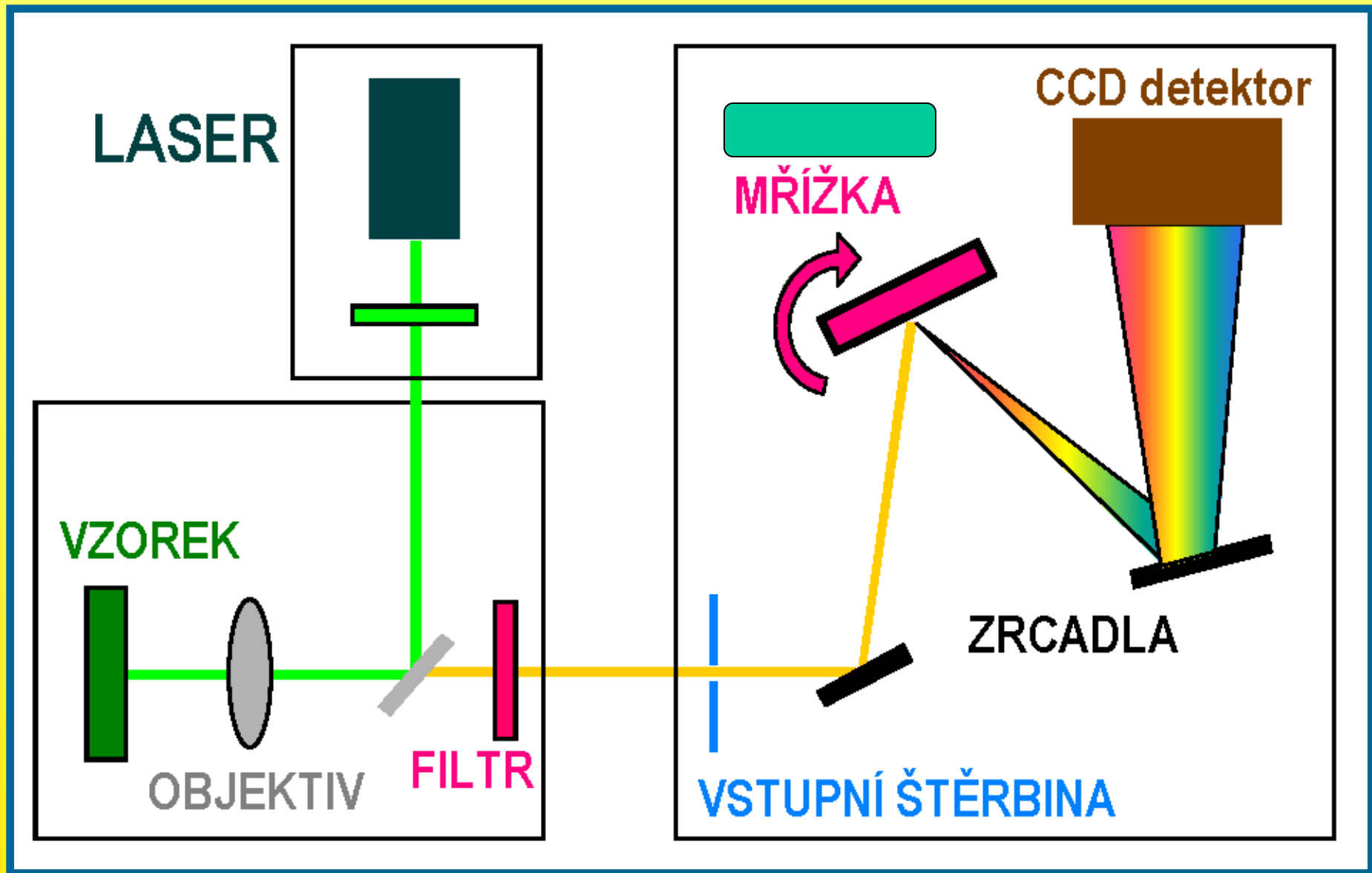
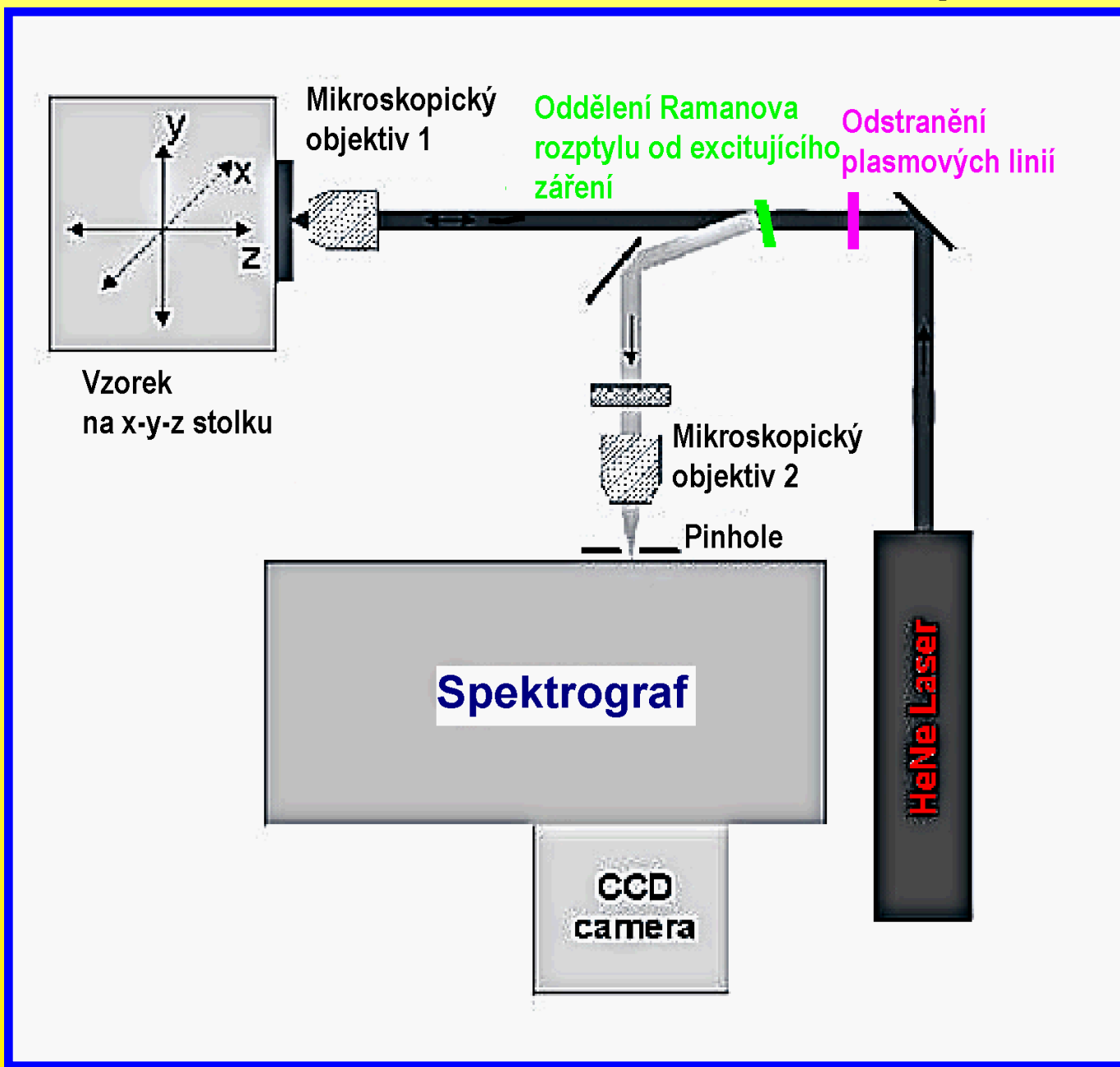
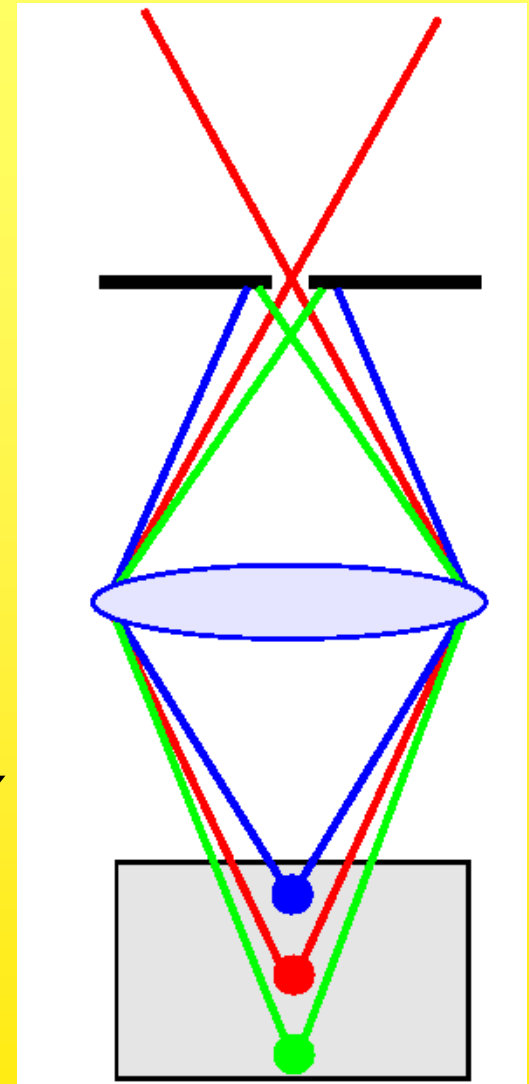


Schéma Ramanova mikroskopu



Ramanova mikrospektroskopie

- **dispersní**
 - viditelná excitace
 - možnost konfokálního režimu pro lepší prostorové rozlišení
- **FT Ramanova**
 - NIR excitace
 - horší prostorové rozlišení
 - menší riziko fotorozkladu a fluorescence



Instrumentace

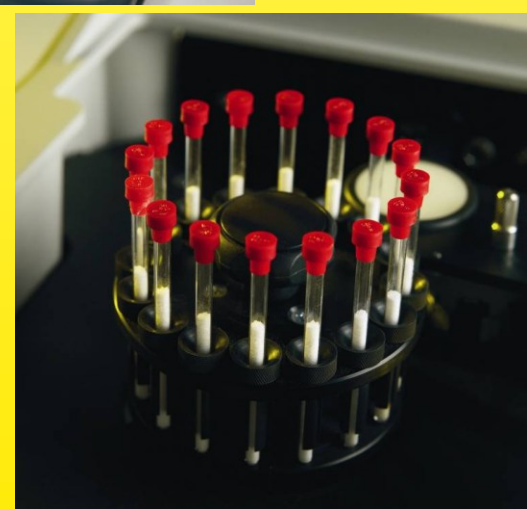
Vzorkování

- makroskopické – vialky, skleněné kyvety (NMR, UV-vis ...), možnost měřit přes tenkou vrstvu polymeru

Vzorkování

-příklady

-Nicolet



Externí sondy připojené pomocí vláknové optiky



Křemenná vlákna

Fokusační zrcadla

**Vysoce světelné
objektivy
z kvalitního optického
skla**

Mobilní přístroje

Principy FT Ramanovy spektroskopie

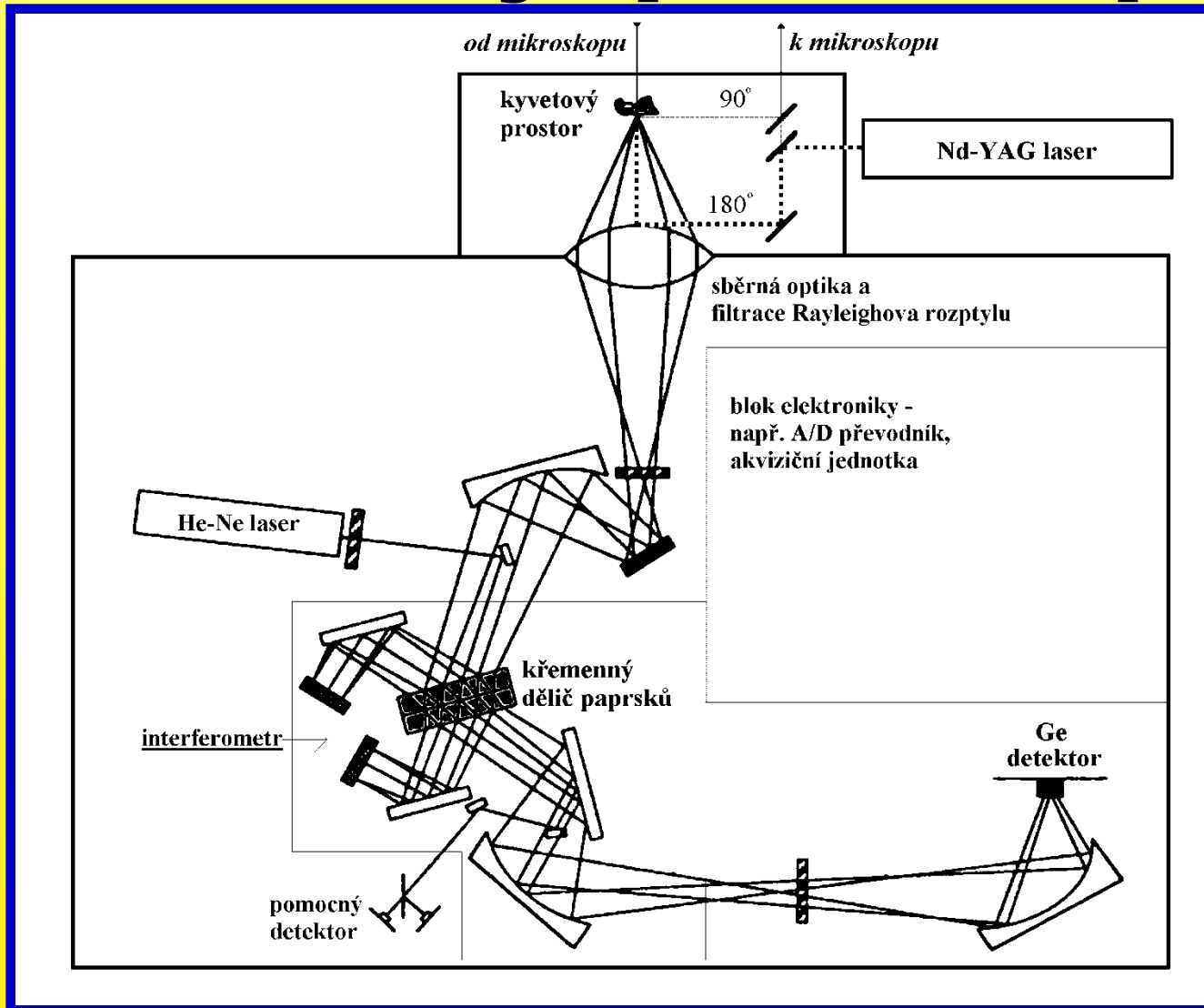


Schéma FT Ramanova spektrometru s NIR excitací

Instrumentace

Materiály pro dělič paprsků

<u>Propustný materiál</u>	<u>Polopropustný povlak</u>	<u>rozsah použití</u> [cm ⁻¹]
křemen	Si (Fe ₂ O ₃)	23 000 – 4 000
CaF ₂	Si (Fe ₂ O ₃)	10 000 – 1 000
KBr	Ge	4 700 – 350
CsI	Ge	4 000 – 200

Speciální techniky

- **rezonanční - RR**
- **povrchem zesílený - SERS**
- **rezonanční povrchem zesílený - SERRS**
- **fotoakustický - PARS**
- **hyperRaman**
- **koherentní anti-Stokes - CARS**
- **koherentní Stokes - CSRS**

Studované materiály

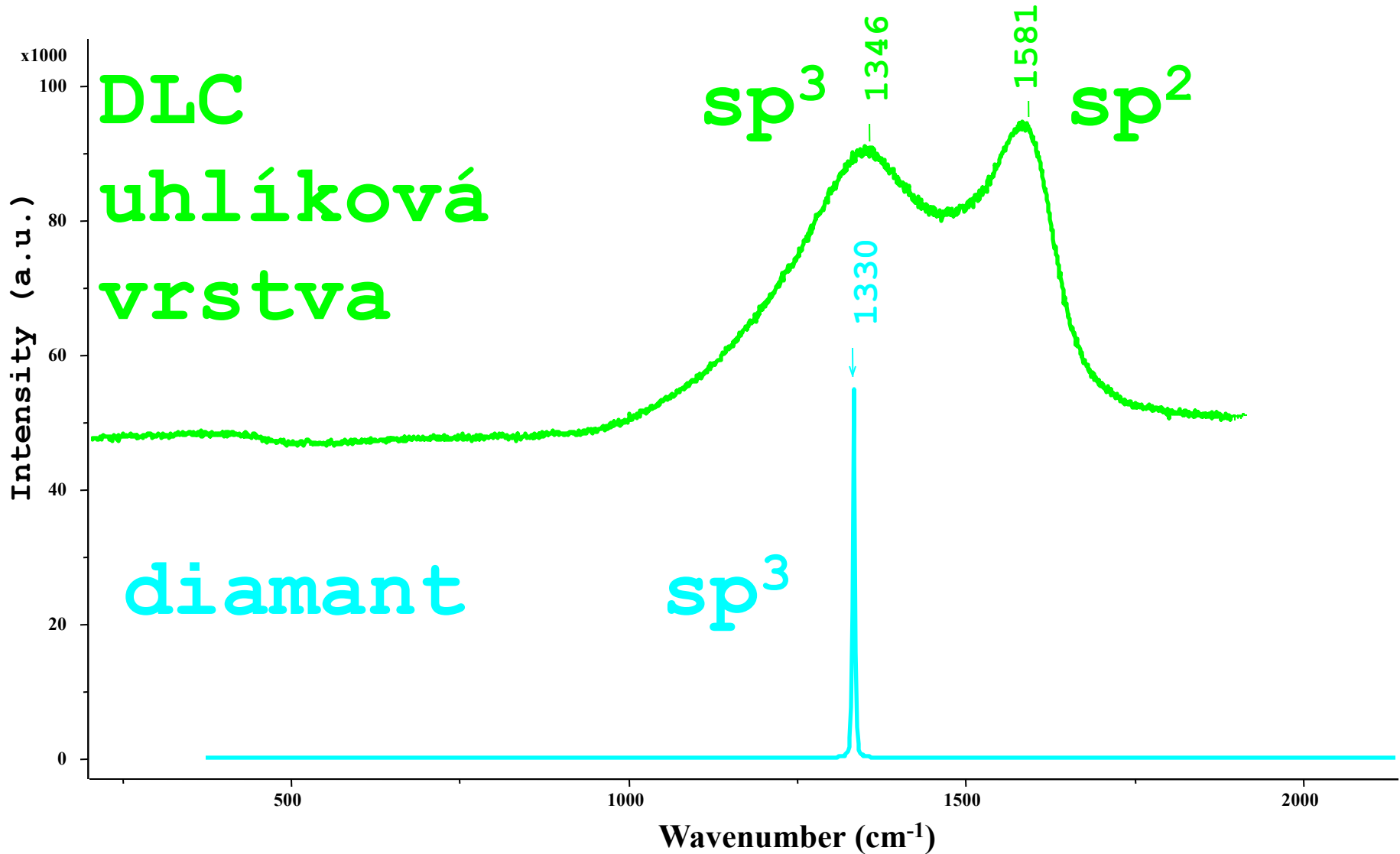
VZORKY

- **anorganické** - *korozní vrstvy*
 - povrchy pevných disků, křemík
 - amorfní uhlík, diamanty
- **organické** - *supramolekulární systémy*
 - systémy na nosičích
- **polymery** - *fotolabilní materiály*
- **biologické** - *in vitro, in vivo*
- **geologické** - *minerály, horniny*
- **archeologické** - *od paleolitu po novověk*

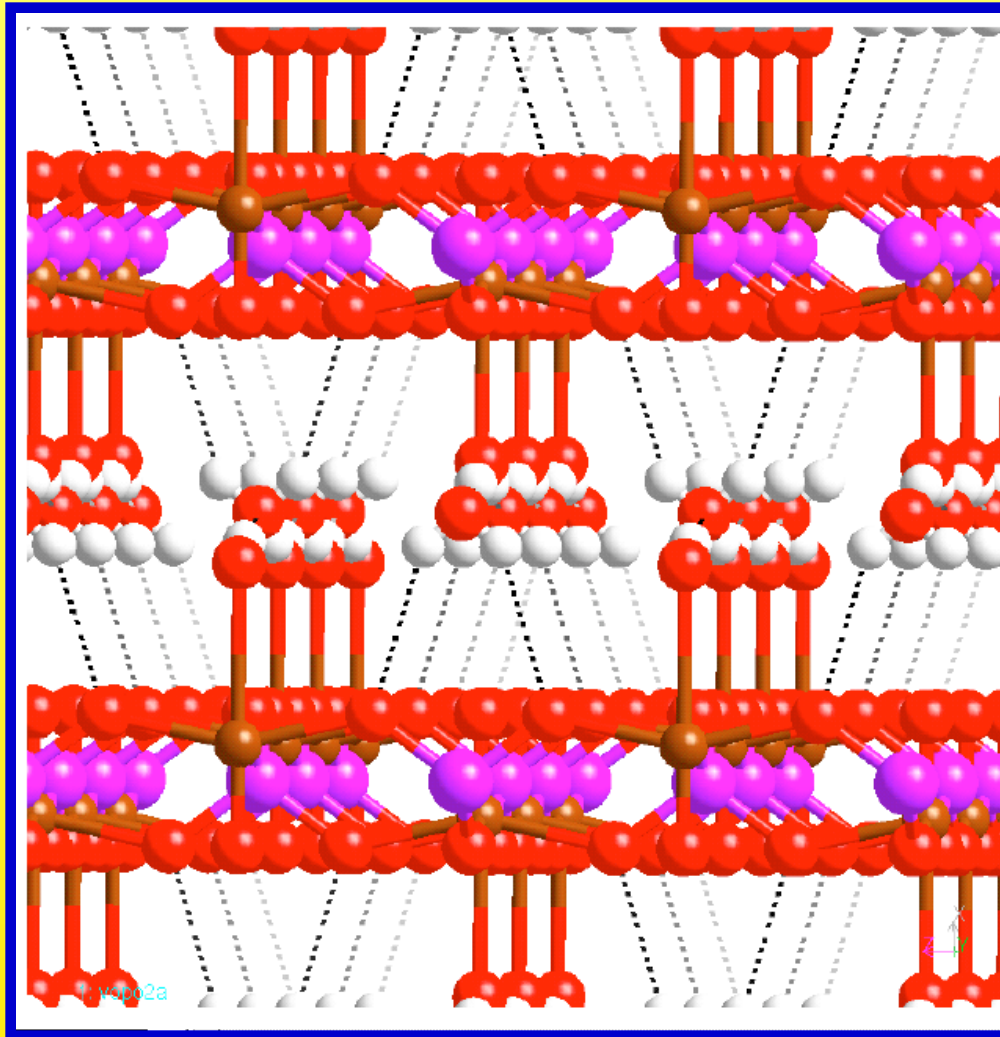
Studované materiály

GEMMORAMAN	- 1980	drahokamy
FRESCORAMAN	- 1980	anorg. barviva
ICONORAMAN	- 1985	org. barviva
PETRORAMAN	- 1995	kameny
RESINORAMAN	- 1995	amorf. org. m.
TISSUERAMAN	- 1997	tkáně
CERAMORAMAN	- 1998	keramika
METALLORAMAN	- 1999	koroze kovů
VITRORAMAN	- 1999	skelný stav
CLIMATORAMAN	- 1999	vlivy klimatu na m.

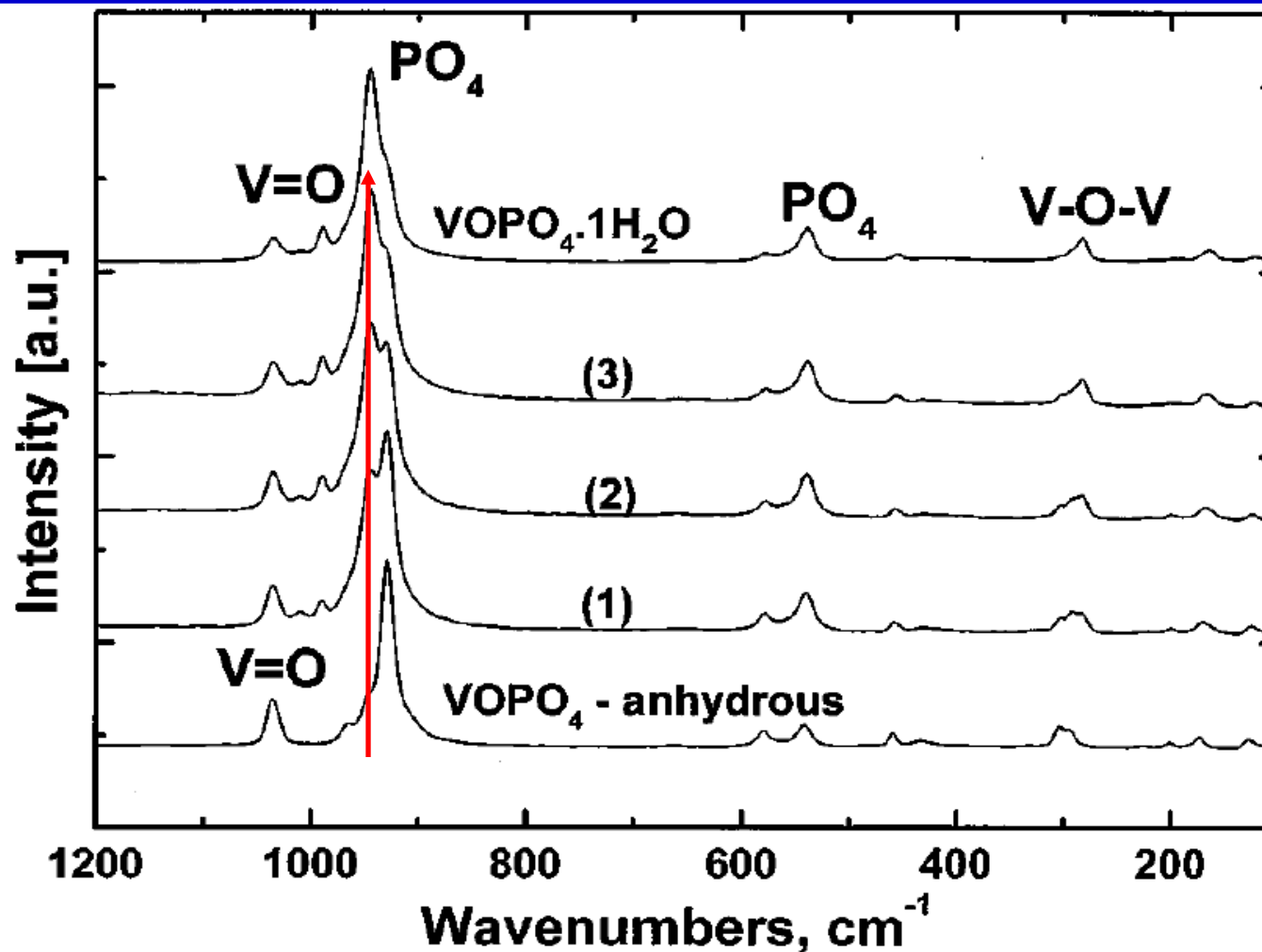
Analýza uhlíkatých materiálů



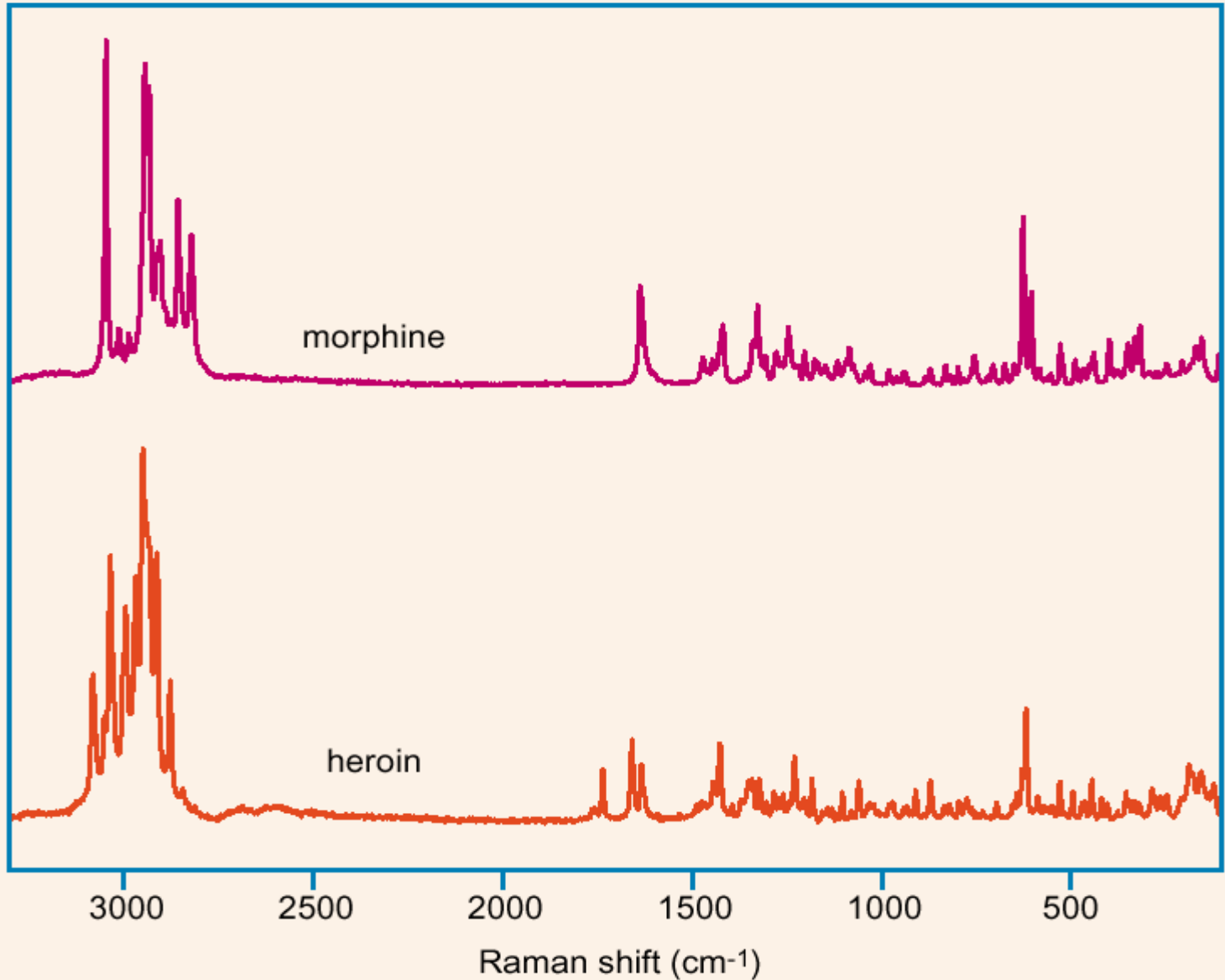
Analýza supramolekulárních materiálů - interkaláty



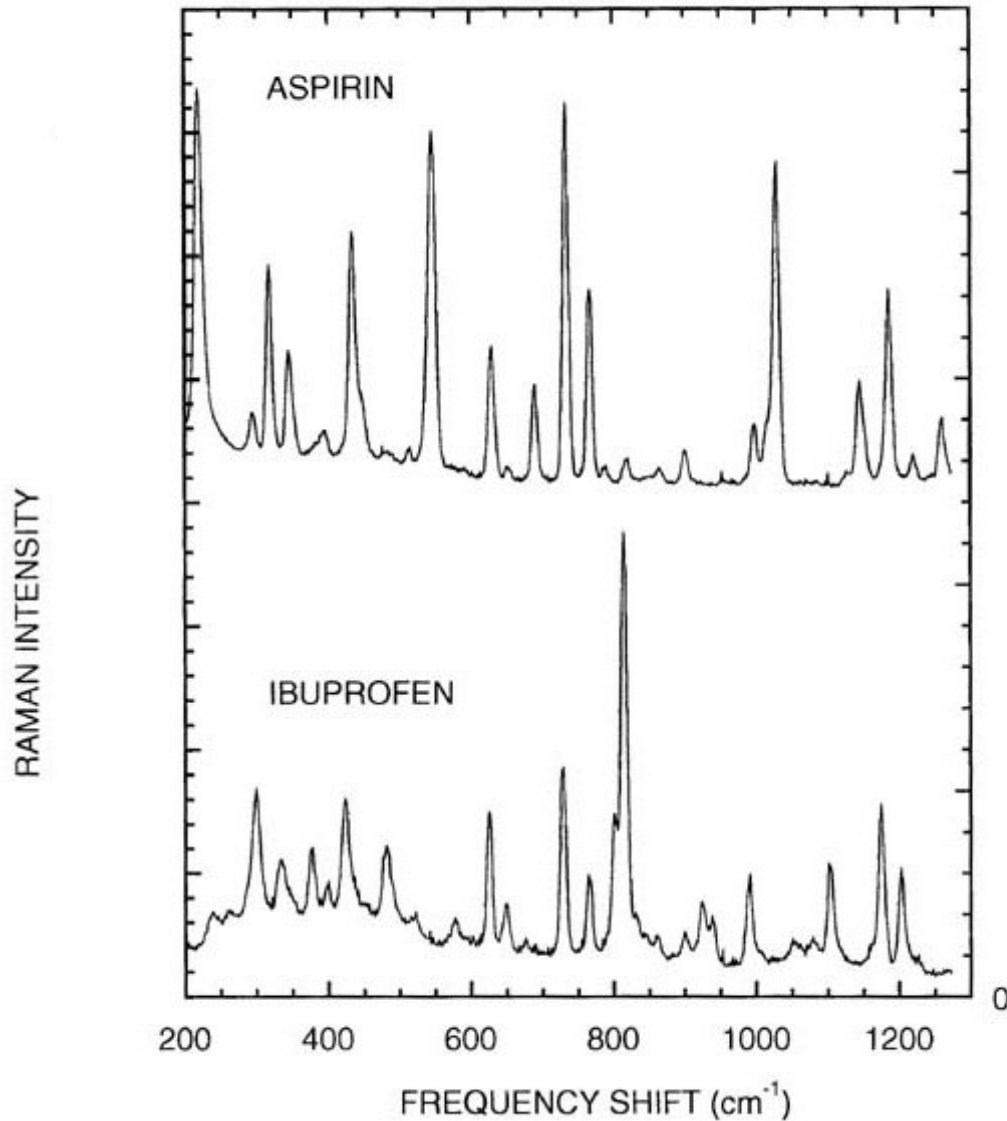
Analýza interkalátů



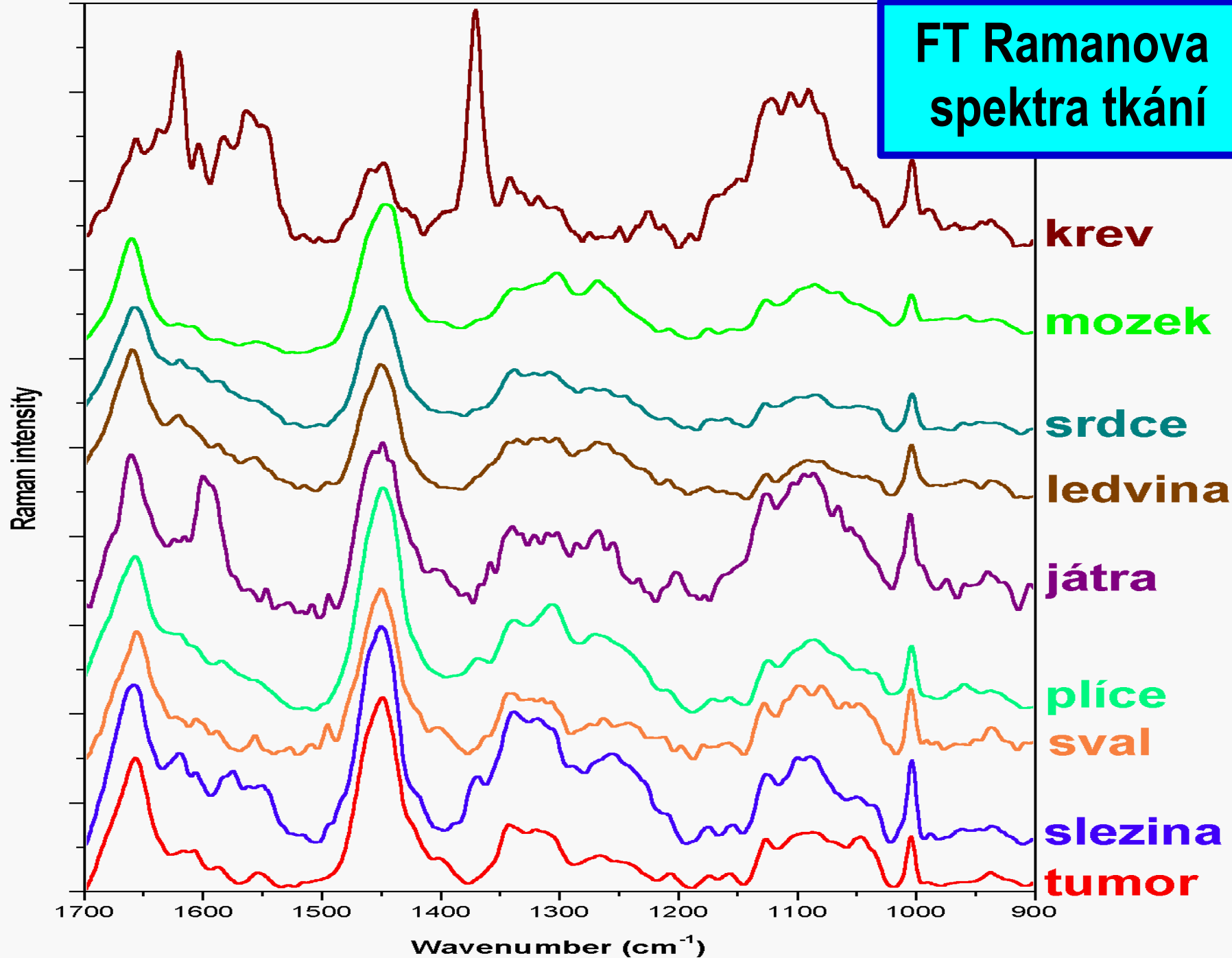
Identifikace drog



Identifikace léčiv



FT Ramanova spektra tkání



Použití spektrálních dat

- **Interpretace spekter – strukturní analýza, identifikace látek – spektrální knihovny**
- **Intenzita pásů – kvantitativní analýza**
- **Časově rozlišená spektra – kinetické studie**
- **Teplotně závislá spektra**
- **Analýza směsí – identifikace subspekter – faktorová analýza**

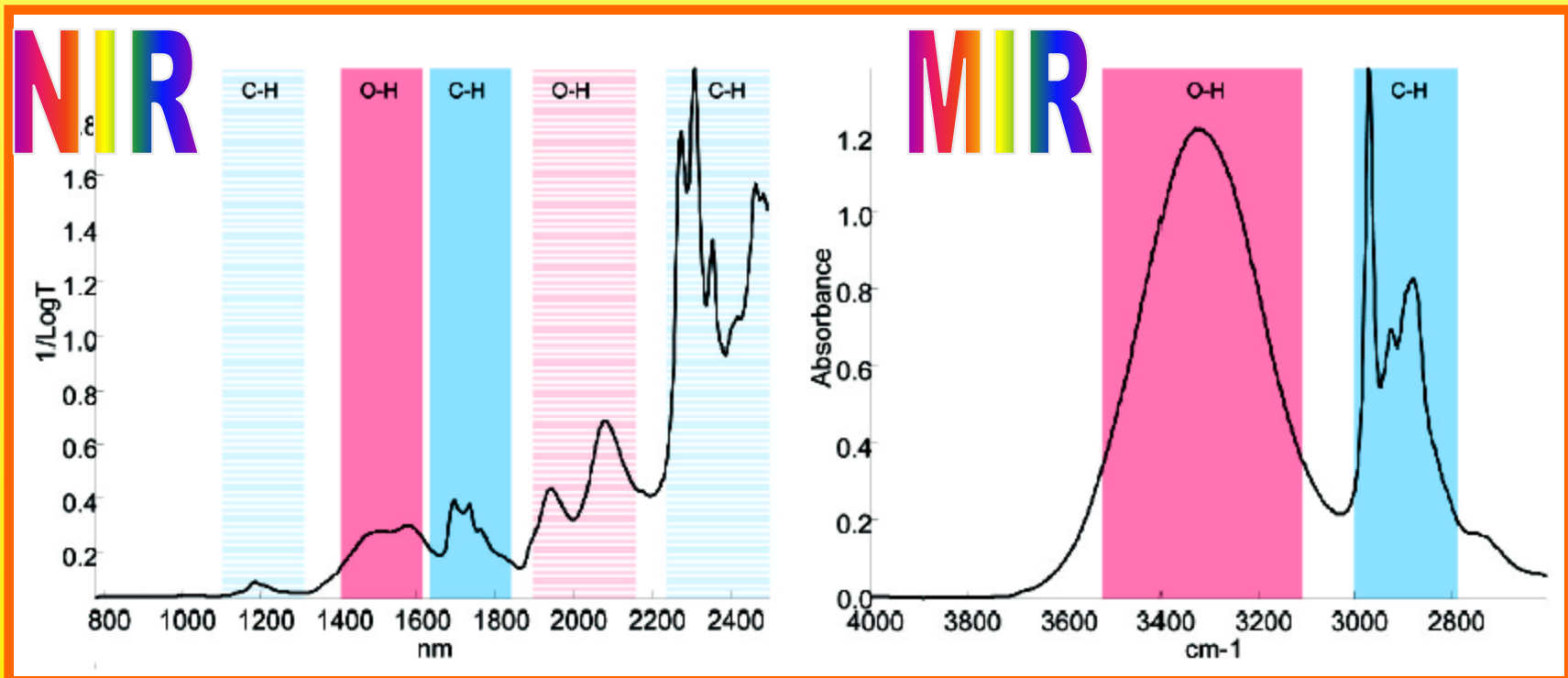
NIR

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy
- obtížné korektní přiřazení pásů
- často používána v reflexním módu
 - často používána vláknová optika
 - překryv pásů různých komponent
 - **NUTNÉ MULTIVARIAČNÍ KALIBRAČNÍ MODELY**
- **NEDESTRUKTIVNÍ PROCESNÍ ANALYTICKÁ
METODA - automatizovatelná**

NIR

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie
- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy



NIR

- MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie
- nedestruktivní metoda používaná v procesní analýze, QC/AC
- praktická metoda, která může nahradit dražší, časově náročnější či pracnější metody, např. – GC, HPLC, odměrná analýza
- relativně rychlá metoda pro rutinní použití v technologických aplikacích

NIR

- kvalitativní informace – **NIR knihovny** – identifikace čistých látek a/nebo kontrola definovaných směsí
– léčiva, polymery atd.
- **kvantitativní analýza** – multivariátní kalibrační modely
– vícesložková analýza

NIR

NIR

- od
 - 14 000 cm^{-1} *714 nm*
 - 12 500 cm^{-1} *800 nm*
 - 12 000 cm^{-1} *833 nm*
- do
 - 4 000 cm^{-1} *2 500 nm*

MIR

- od
 - 4 000 cm^{-1} *2 500 nm*
- do
 - 400 cm^{-1} *25 000 nm*
 - 200 cm^{-1} *50 000 nm*

Second Overtone Region

Combinations

Third Overtone Region

First Overtone Region

C-H 4th Overtone
N-H 3rd Overtone
O-H 2nd Overtone

O-H 1st Overtone

S-H 1st Overtone

N-H Combinations

C-H + C-H Combinations

C-H + C-C Combinations

O-H 3rd Overtone

C-H 3rd Overtone

N-H 2nd Overtone

C-H 2nd Overtone

*1st Overtone of C-H Combinations

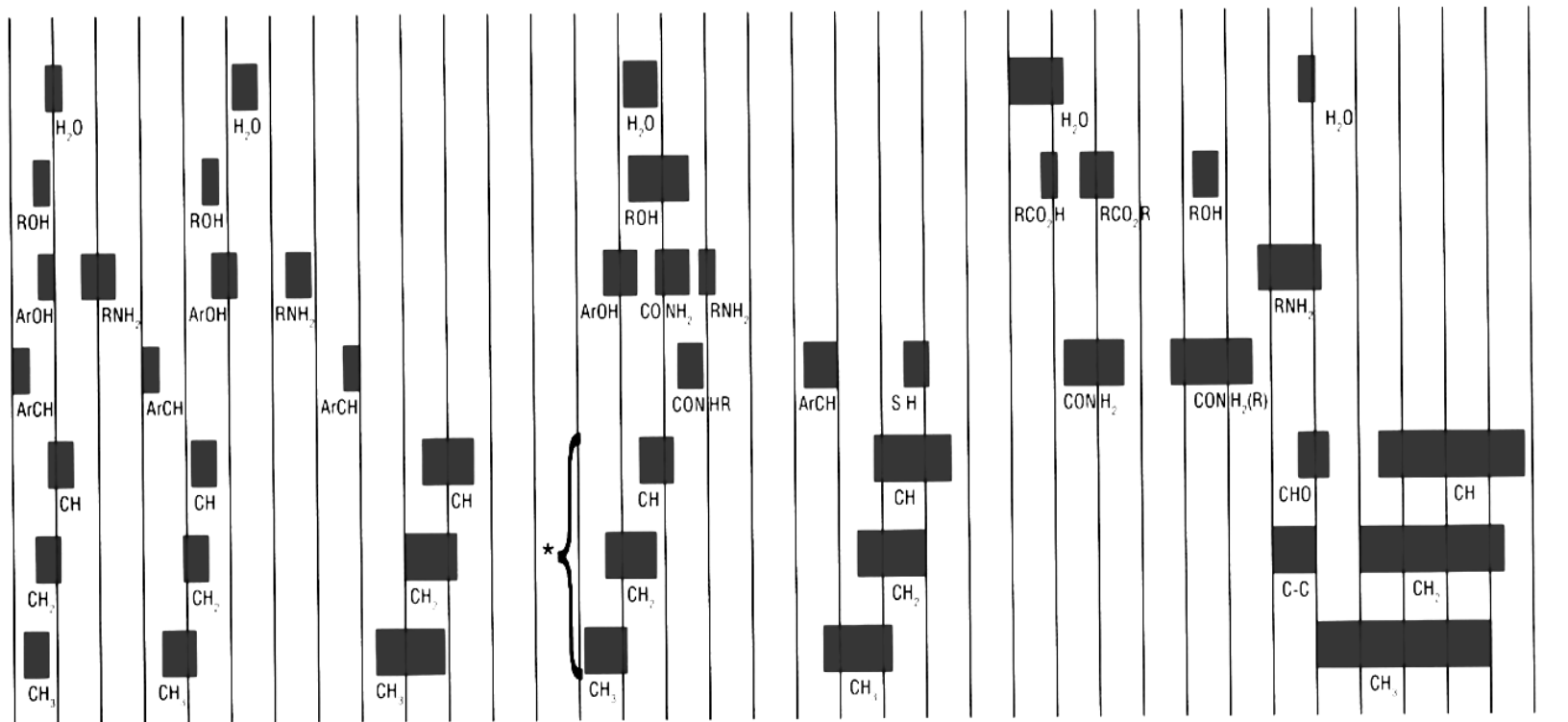
N-H 1st Overtone

C-H 1st Overtone

C=O Stretch 2nd Overtone

O-H Combinations

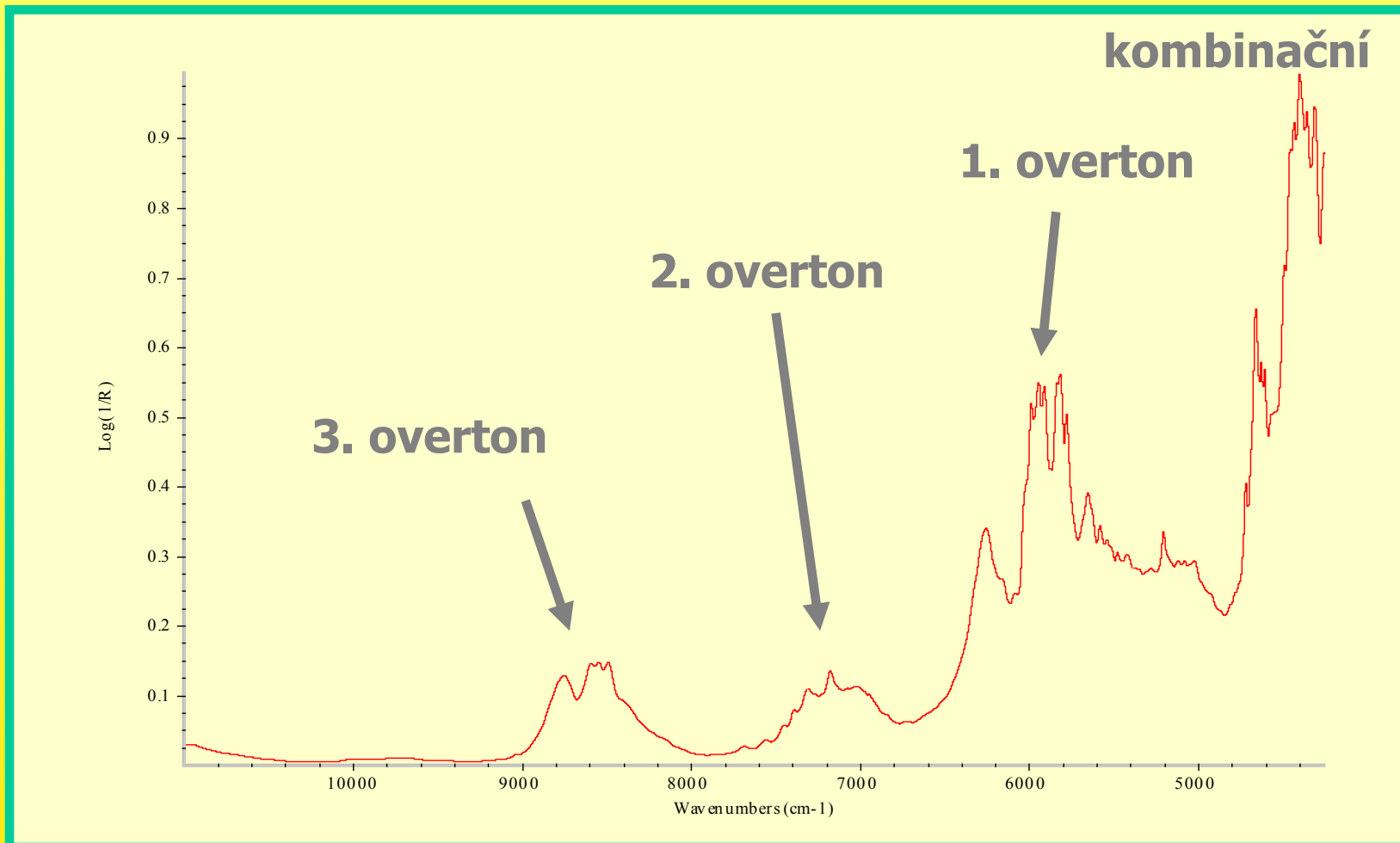
N-H & O-H Combinations



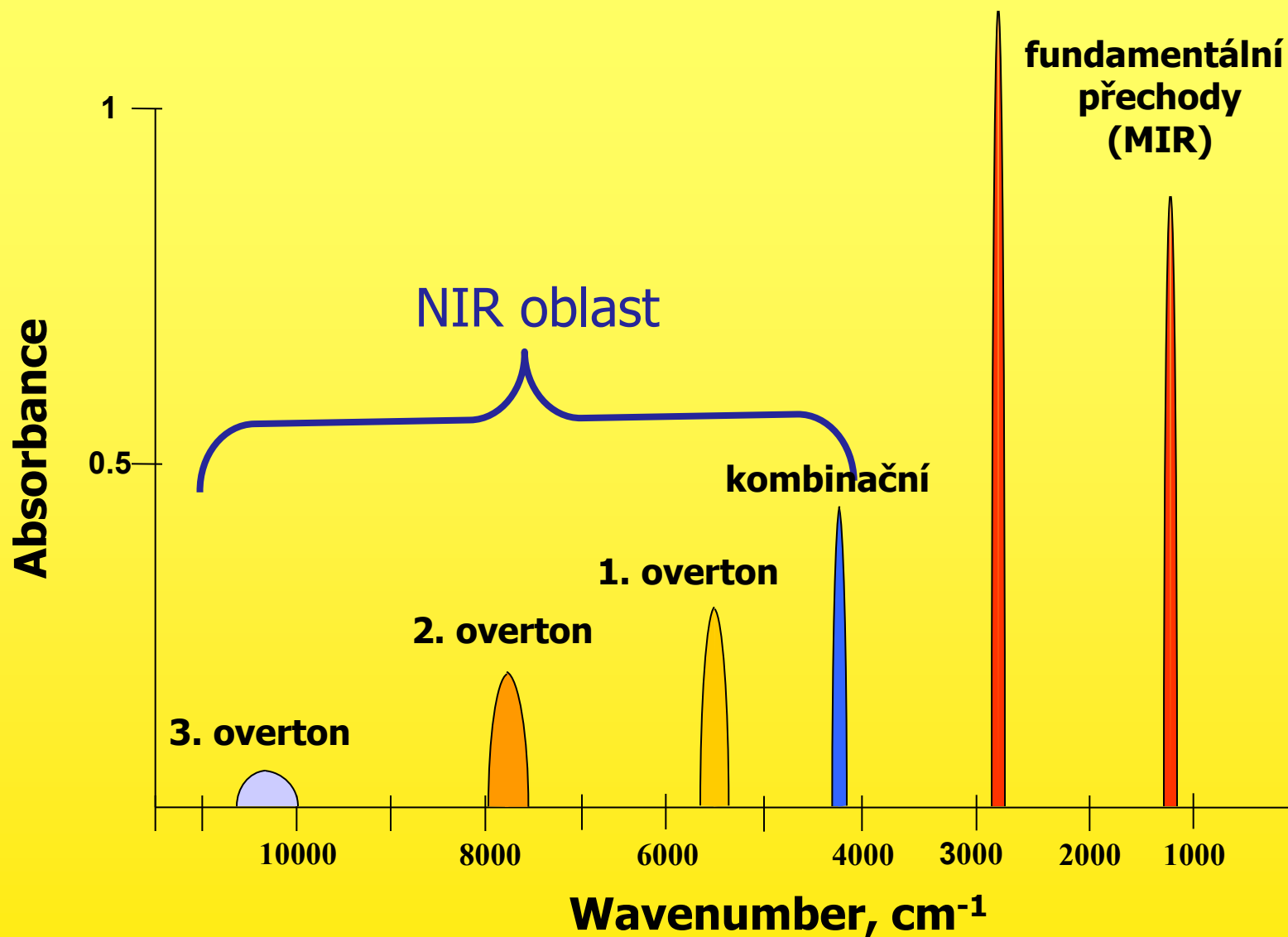
Wavelength
nm
Wavenumber
cm⁻¹

700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000 2100 2200 2300 2400 2500
14286 12500 11111 10000 9091 8333 7692 7143 6667 6250 5882 5556 5263 5000 4762 4545 4348 4167 4000

NIR spektra

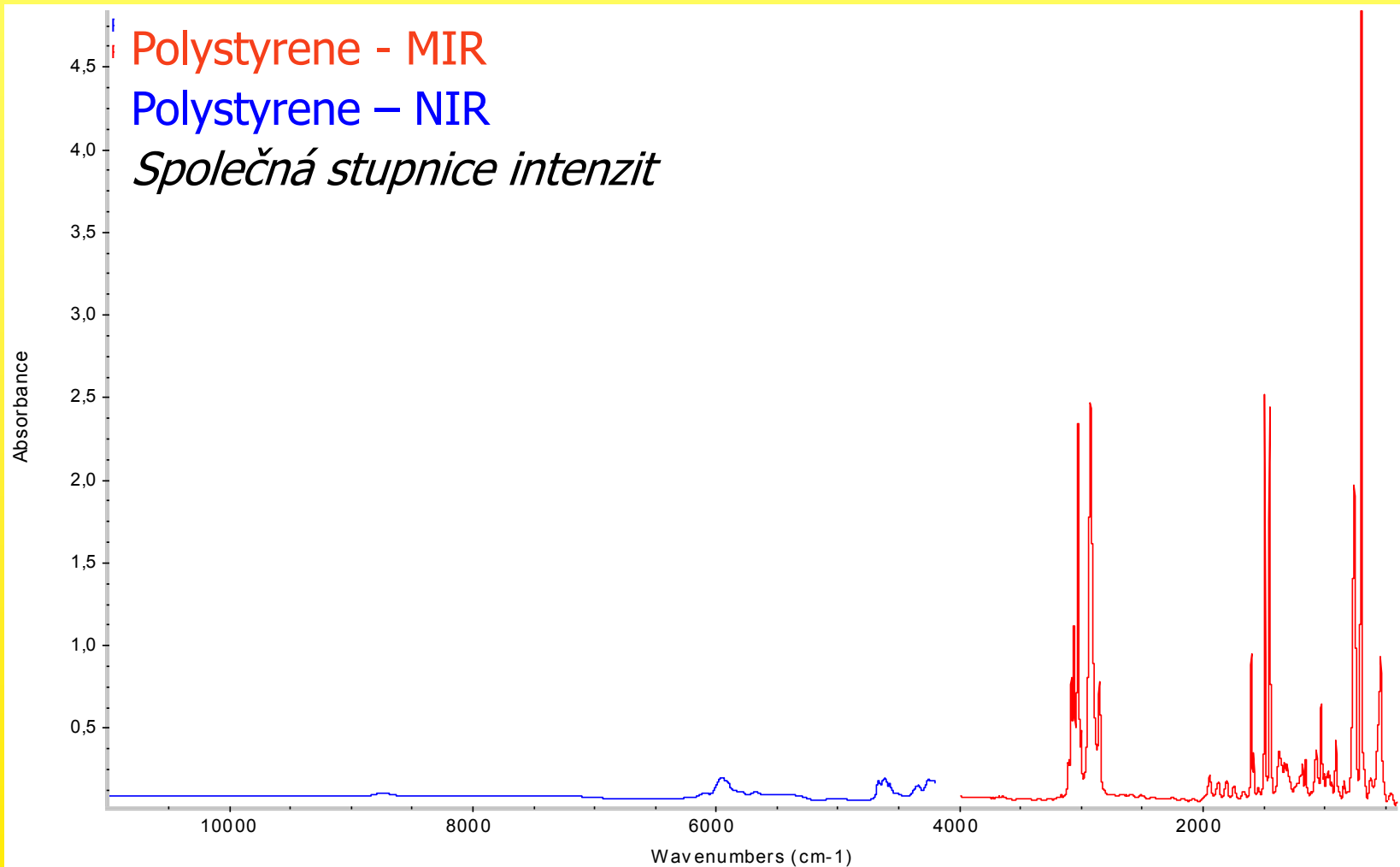


NIR spektra



intenzity NIR/MIR spekter

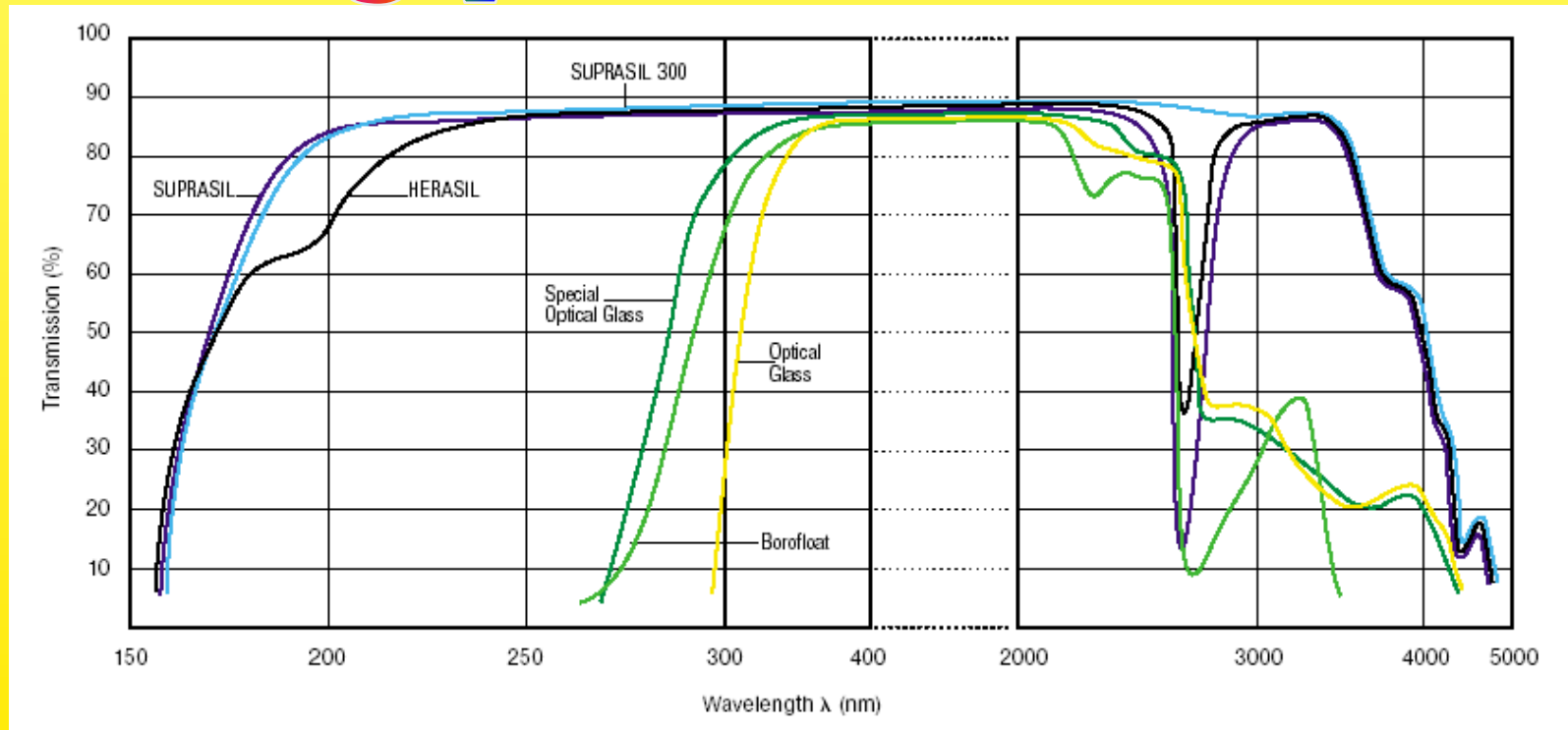
- intenzity klesají s rostoucí frekvencí / vlnočtem



NIR spektrometrie – transmisní měření

- kyvety - různé typy skla
 - INFRASIL, SUPRASIL (kritická oblast $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)

UV VIS - NIR MIR

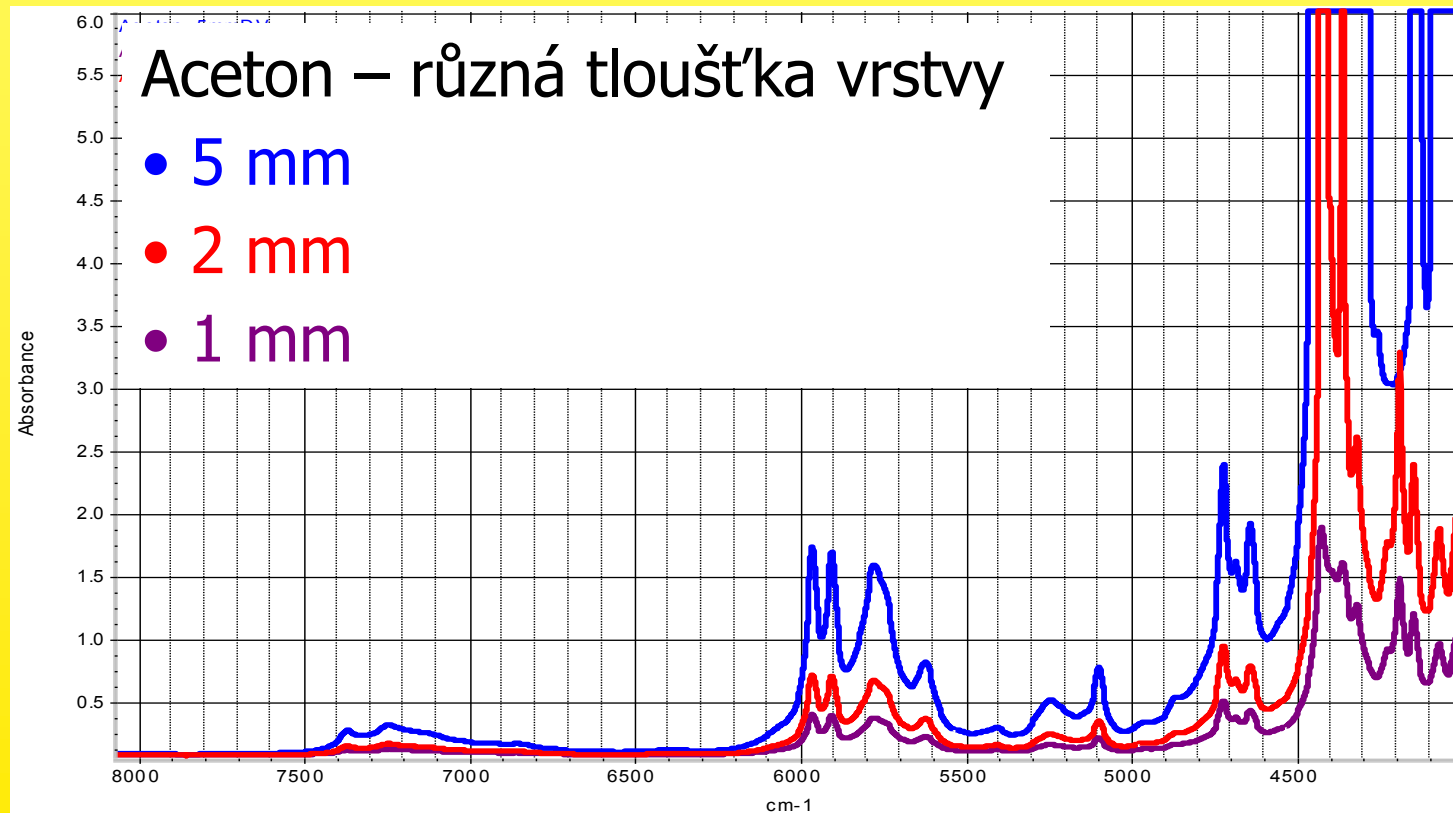


NIR spektrometrie – transmisní měření

- kyvety - různé typy skla
 - délka kyvety 1 – 5 (10) mm
 - vliv absorpce rozpouštědla
 - otázka vybraných podoblastí (kombinační pásy, řád overtonů)
 - vliv koncentrací sledovaných analytů
- sondy s vláknovou optikou
 - Fixovaná nebo nastavitelná optická dráha vzorkem

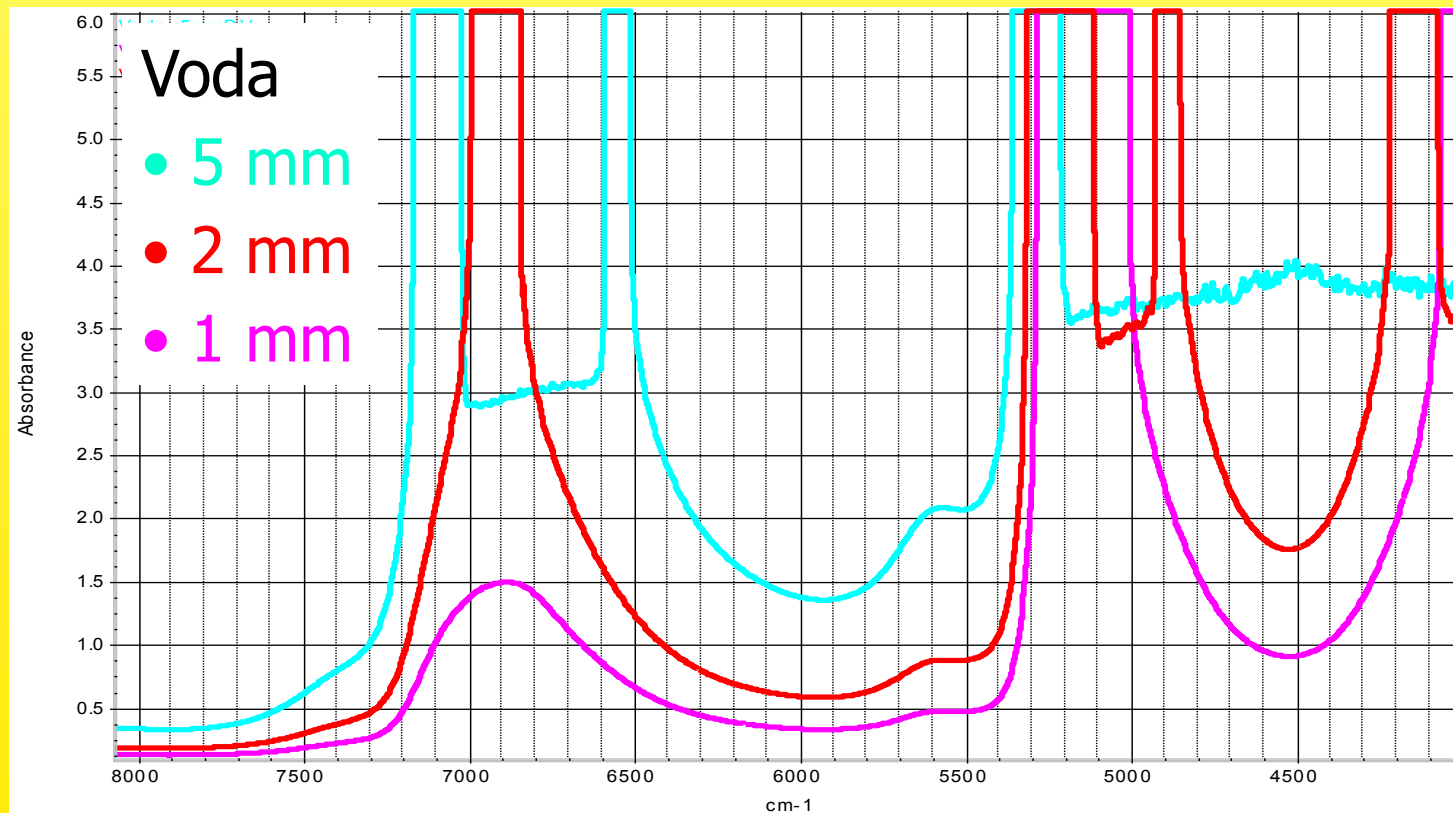
NIR spektrometrie – transmisní měření

- Kyvety – polární i nepolární vzorky
 - organické kapaliny (oleje, benziny, nafty ...)
 - vodné roztoky (nápoje – obsah cukrů, ethanolu)



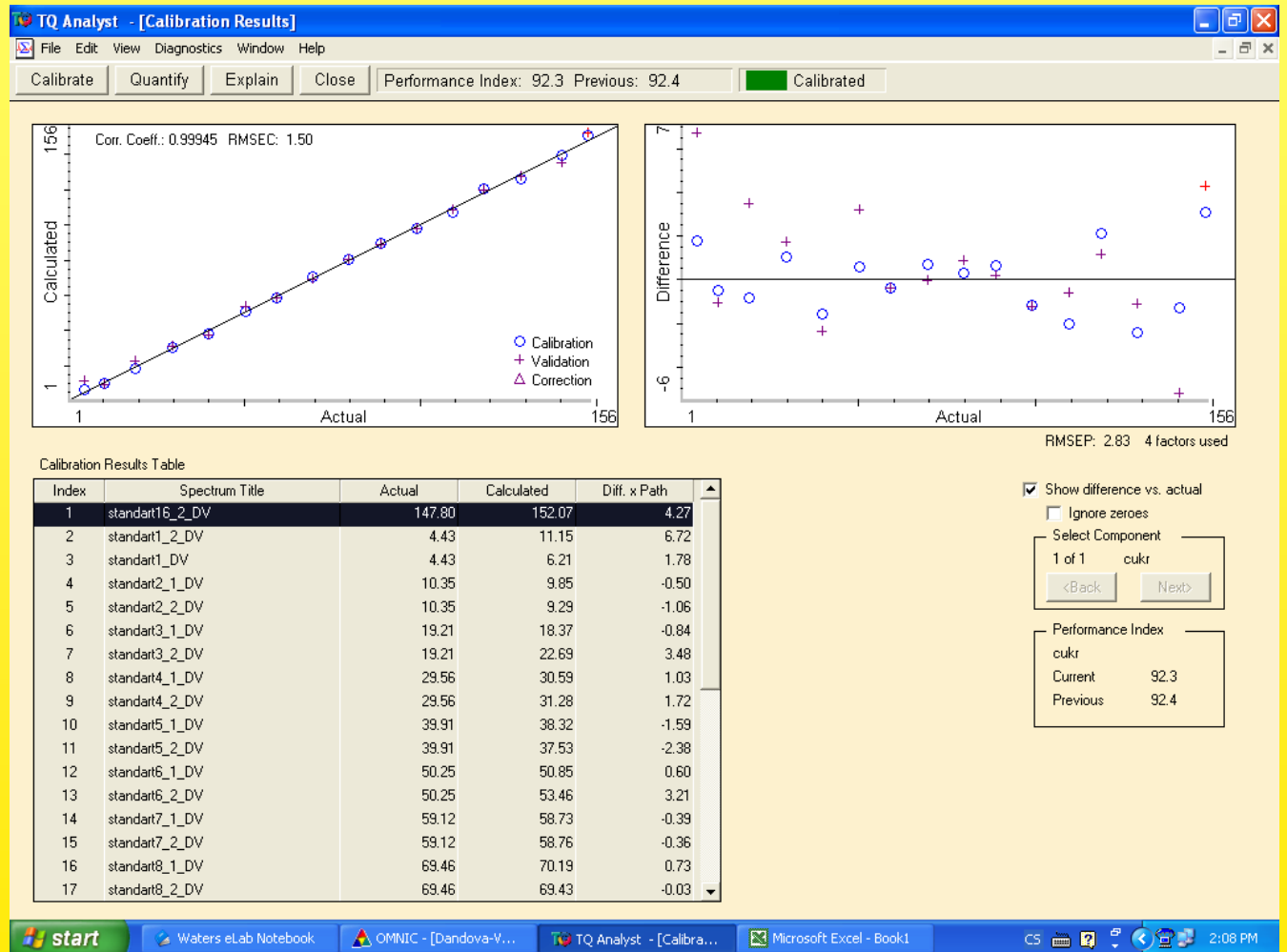
NIR spektrometrie – transmisní měření

- Kyvety – polární i nepolární vzorky
 - organické kapaliny (oleje, benziny, nafty ...)
 - vodné roztoky (nápoje – obsah cukrů, ethanolu)



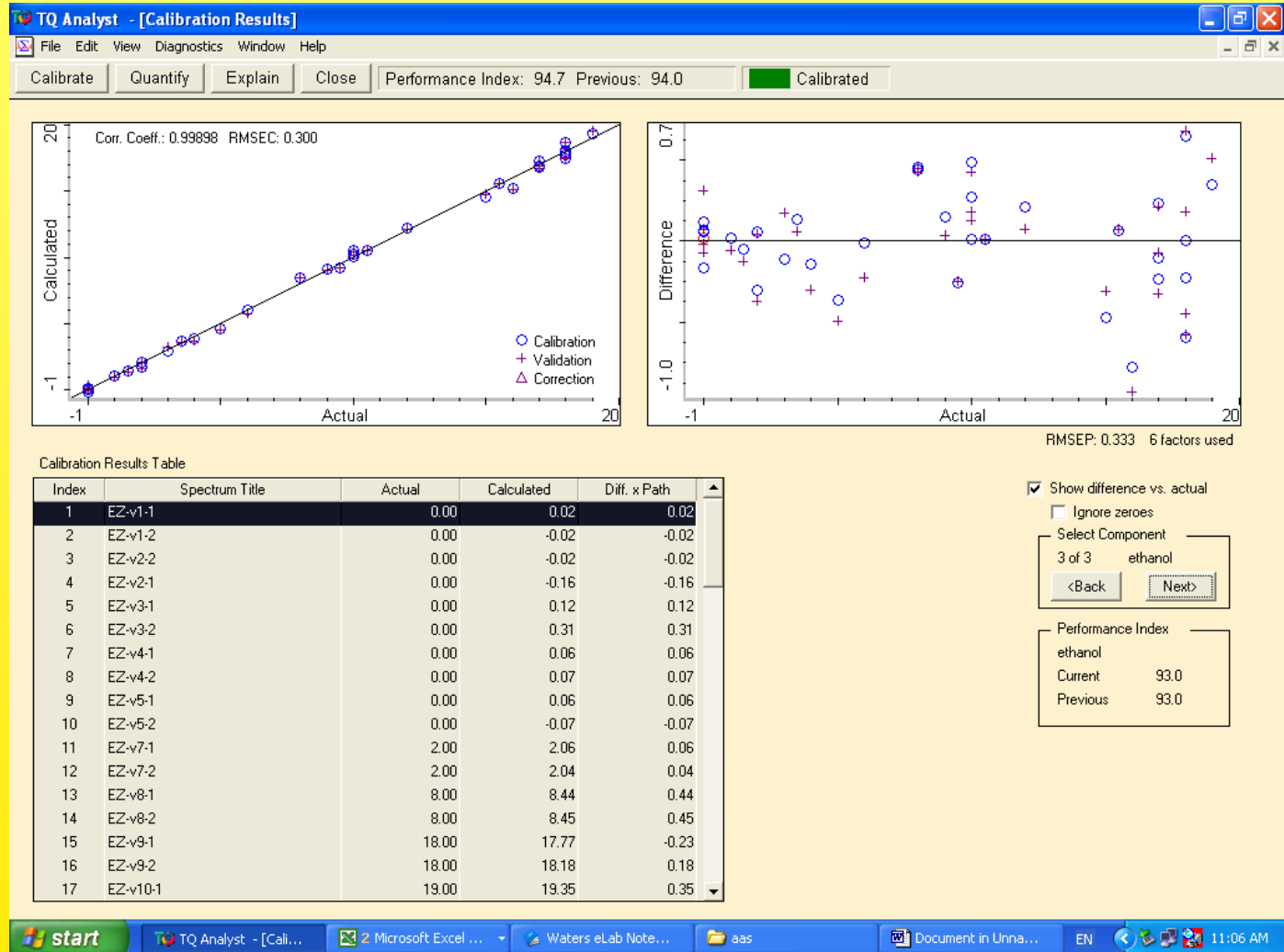
NIR spektrometrie – transmisní měření

- vodné roztoky
 - kalibrační model – obsah cukru v nealkoholických nápojích



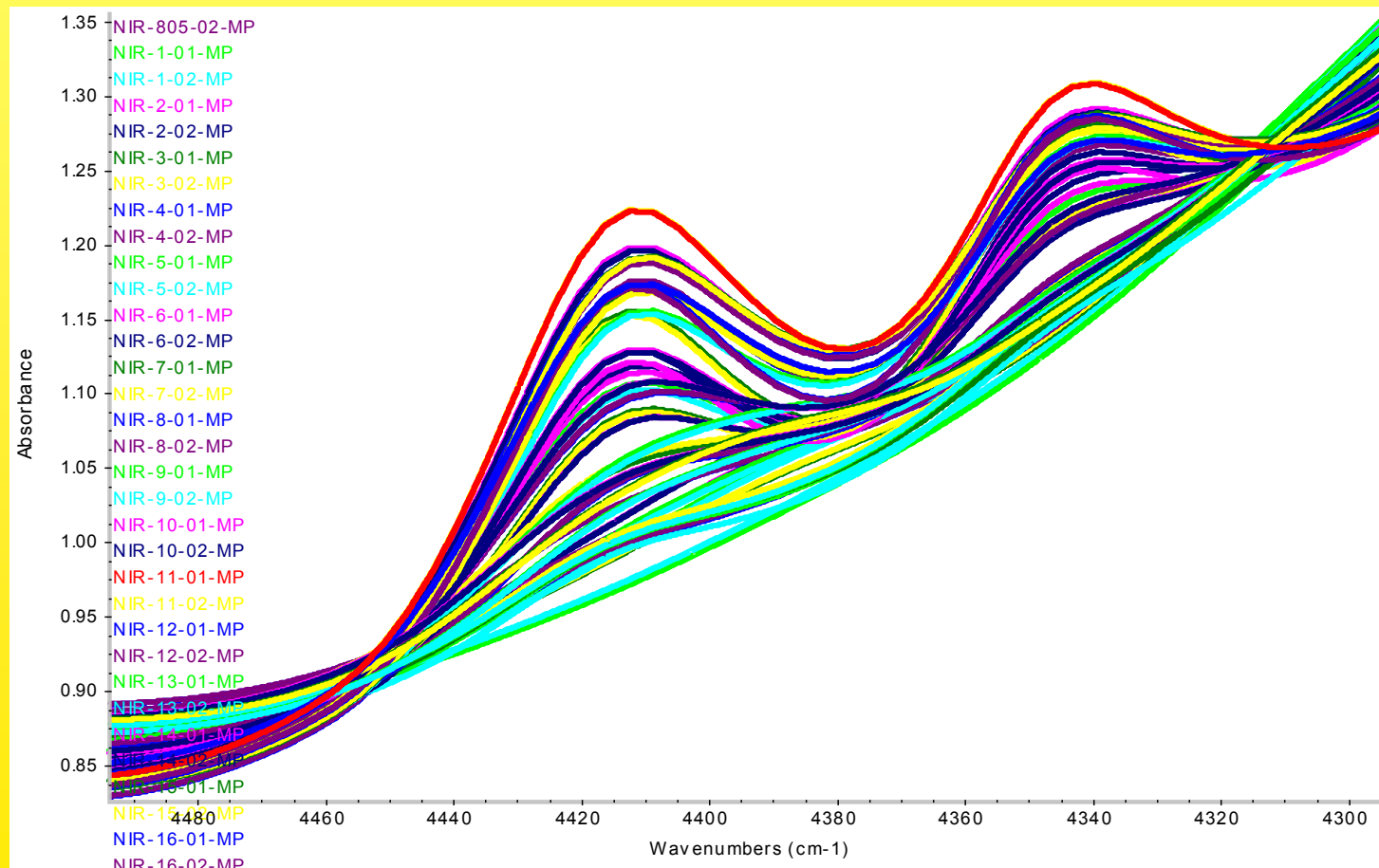
NIR spektrometrie – transmisní měření

- vodné roztoky
 - kalibrační model pro alkoholické nápoje



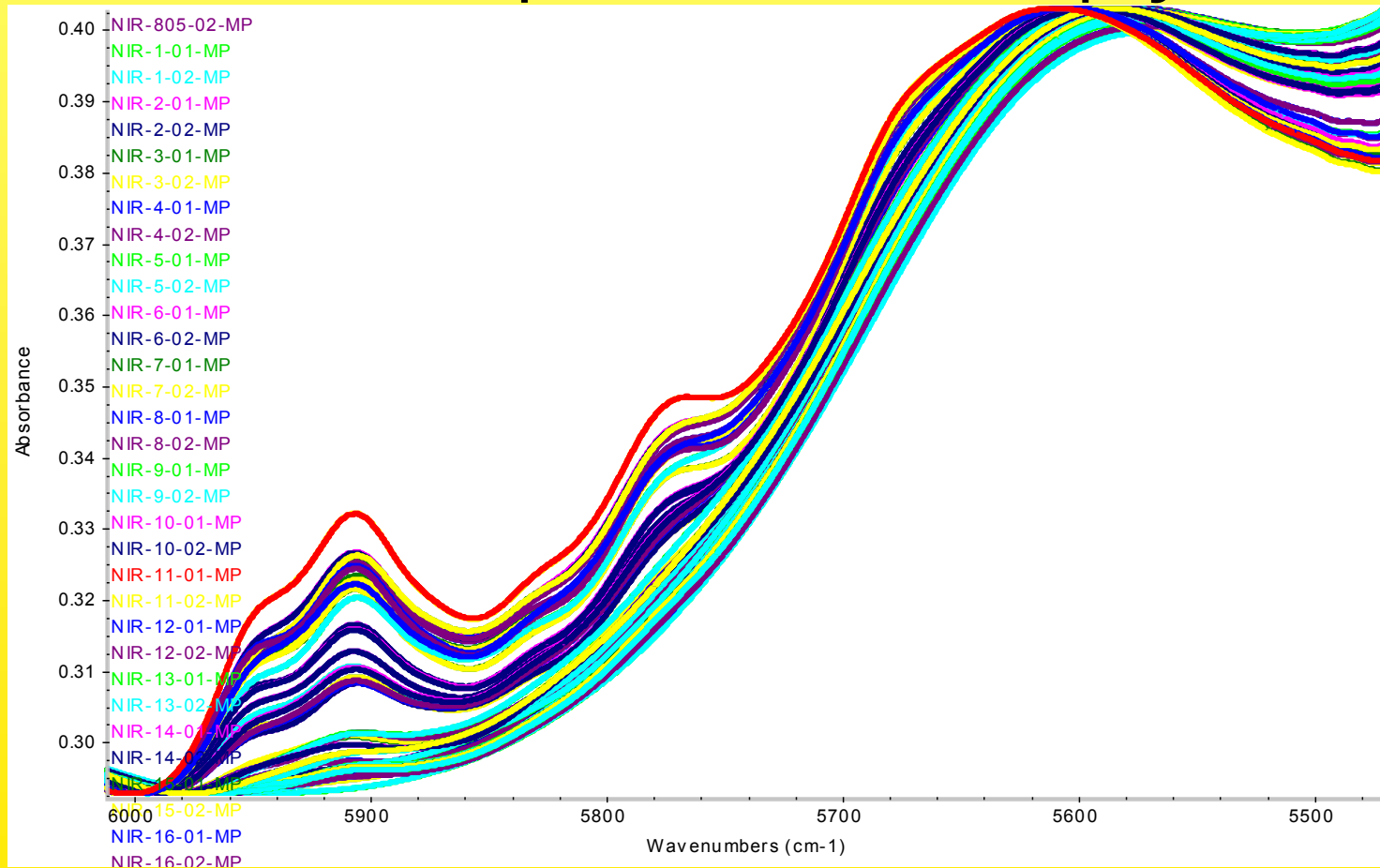
NIR spektrometrie – transmisní měření

- vodné roztoky
– kalibrační model pro alkoholické nápoje



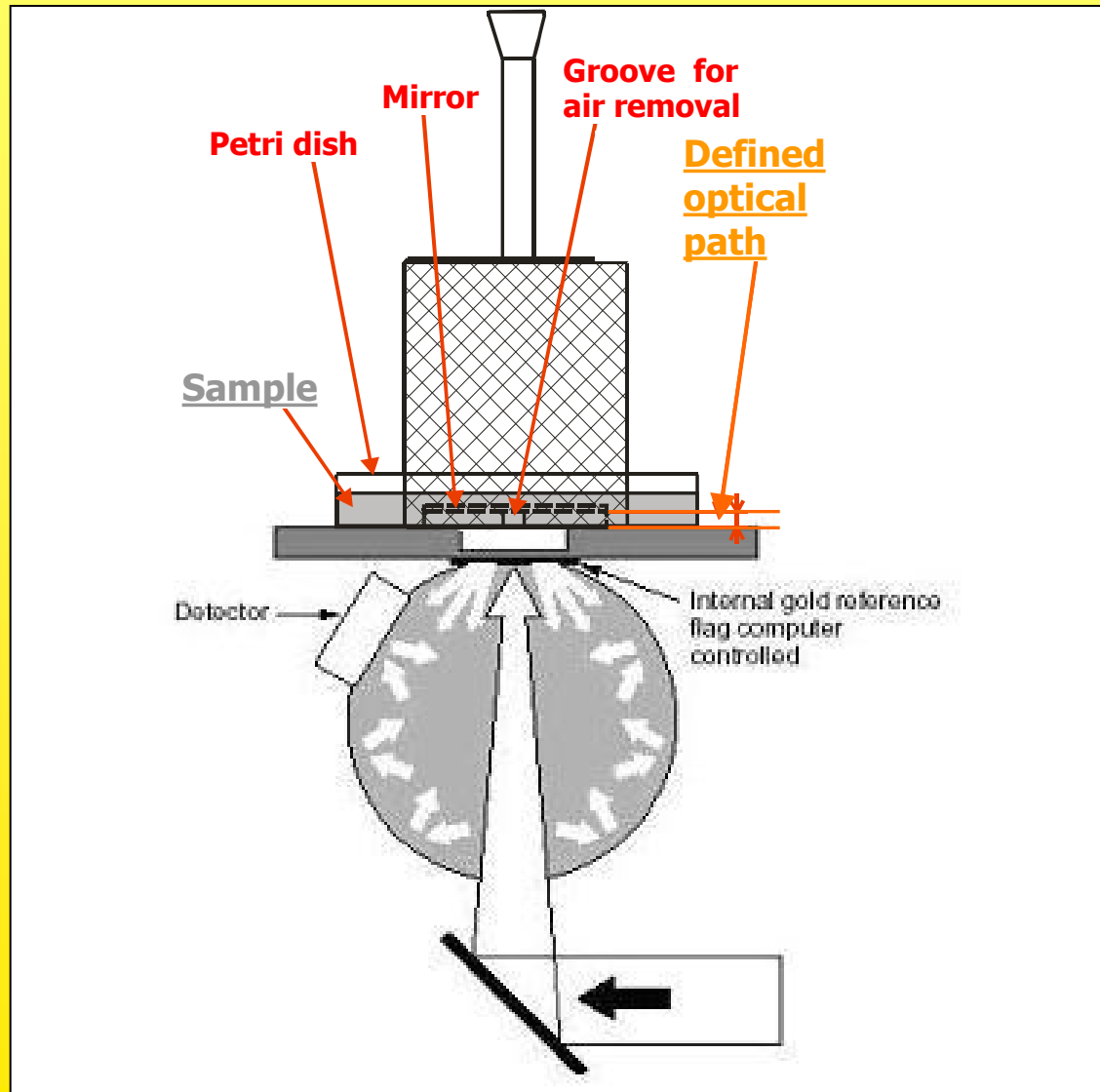
NIR spektrometrie – transmisní měření

- vodné roztoky
– kalibrační model pro alkoholické nápoje



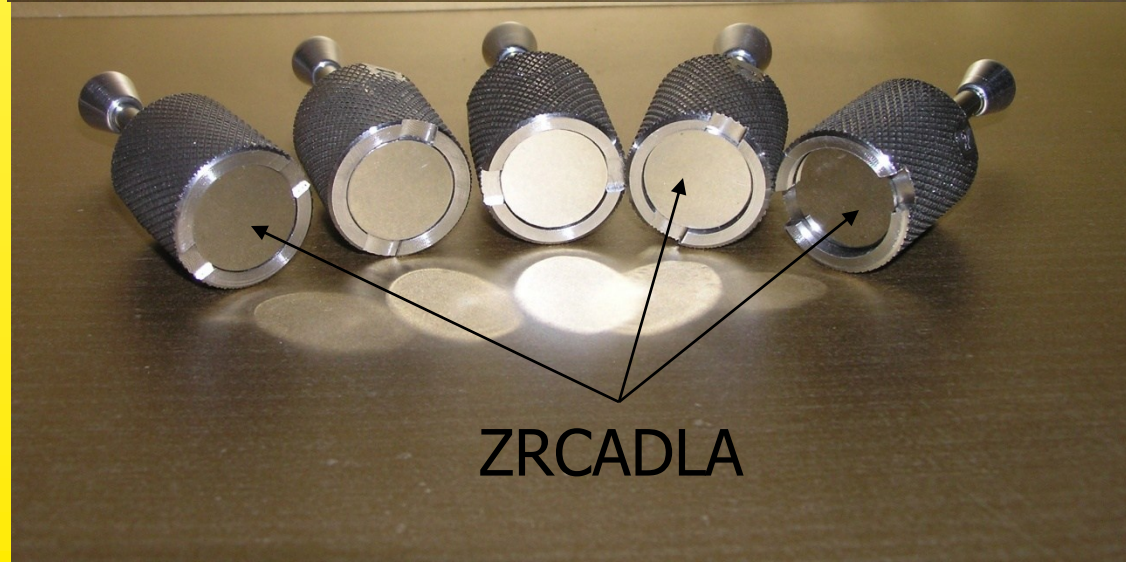
NIR spektrometrie – transflektanční měření

- transflektační kyvety
 - definovaná optická dráha
 - propustnost/reflexe
 - viskózní kapaliny, pasty



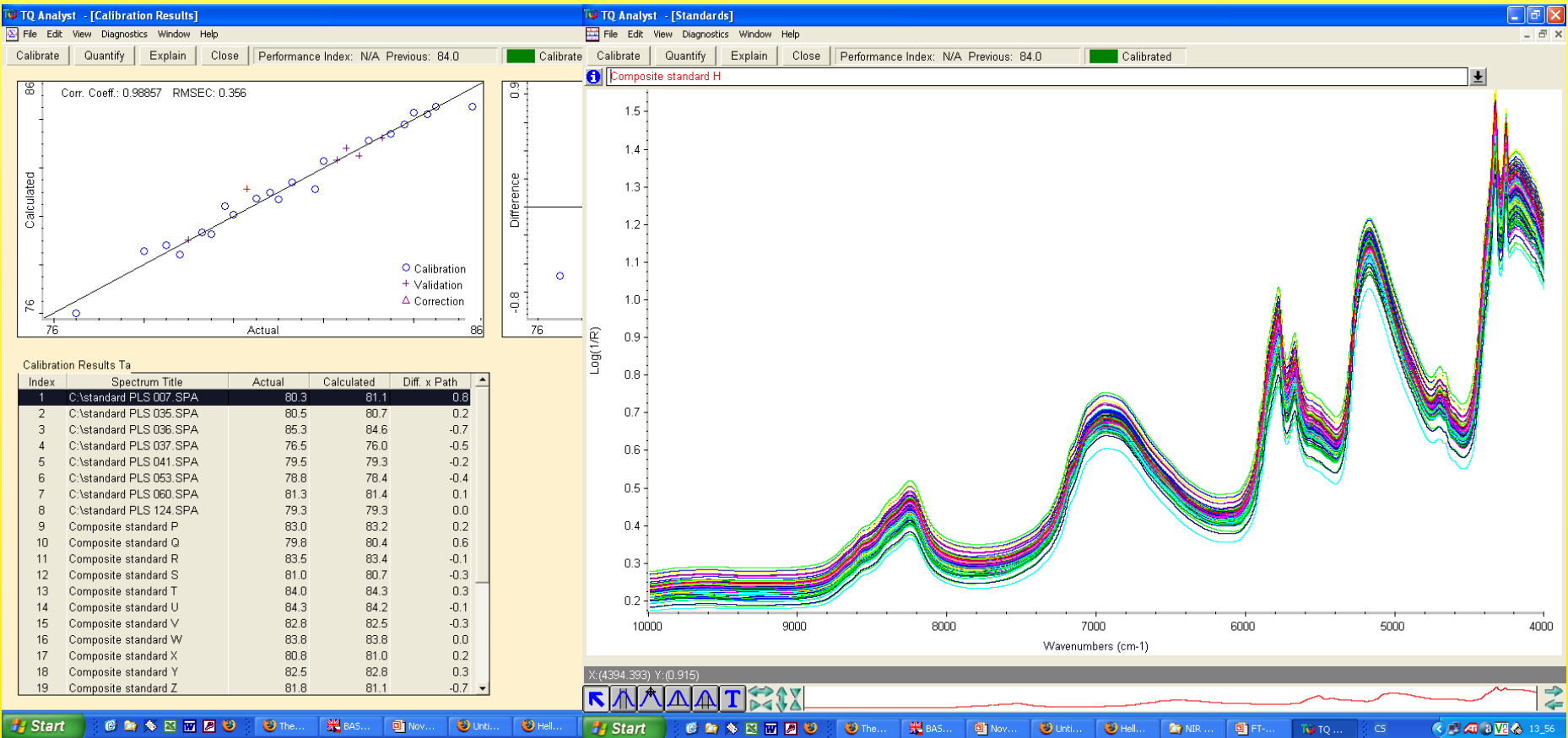
NIR spektrometrie – transflektanční měření

- transflektační kyvety
 - různá optická dráha
 - propustnost/reflexe
 - viskózní kapaliny, pasty

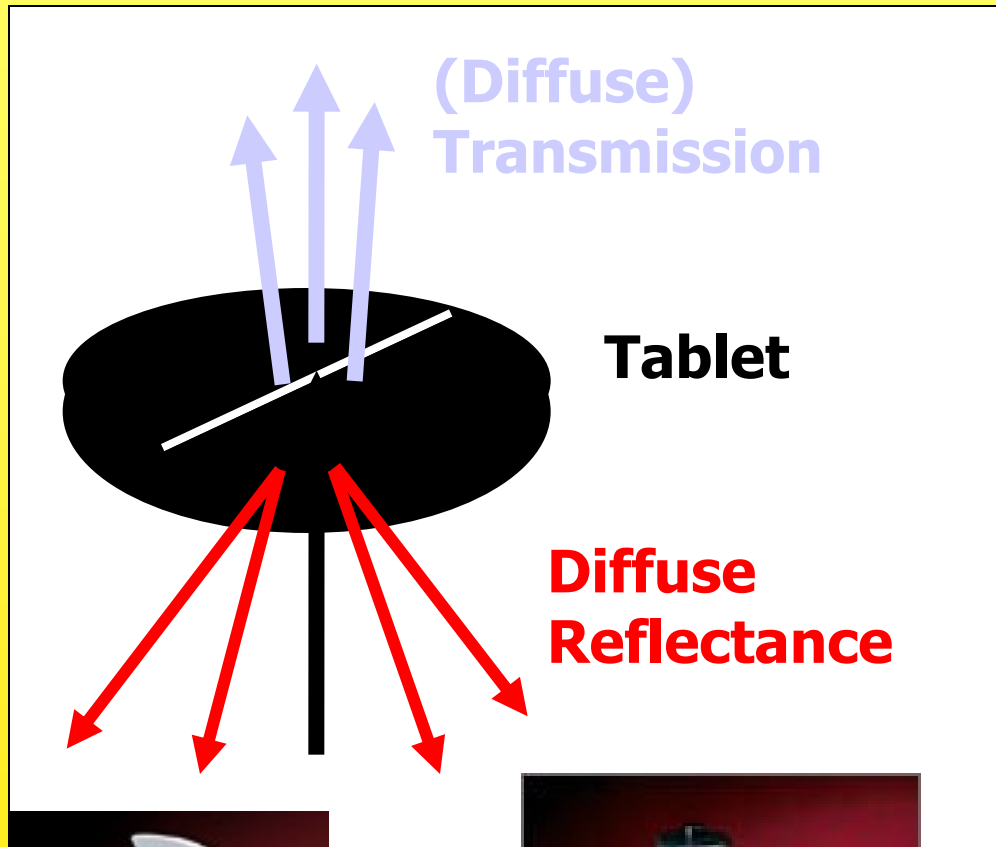


NIR spektrometrie – transflektanční měření

- transflektanční kyvety – obsah tuku v másle

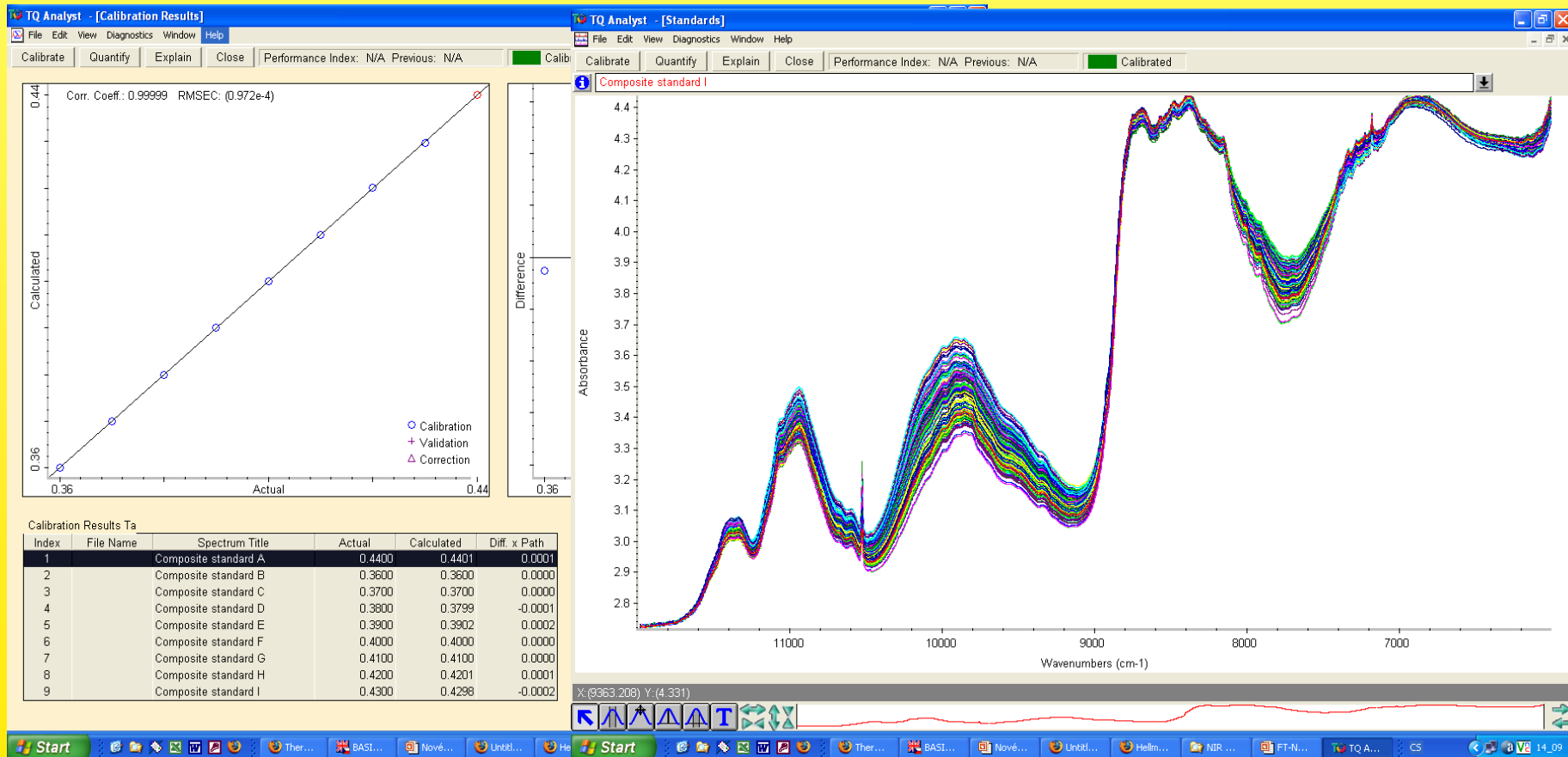


NIR spektrometrie – “TABLET Analyzer”



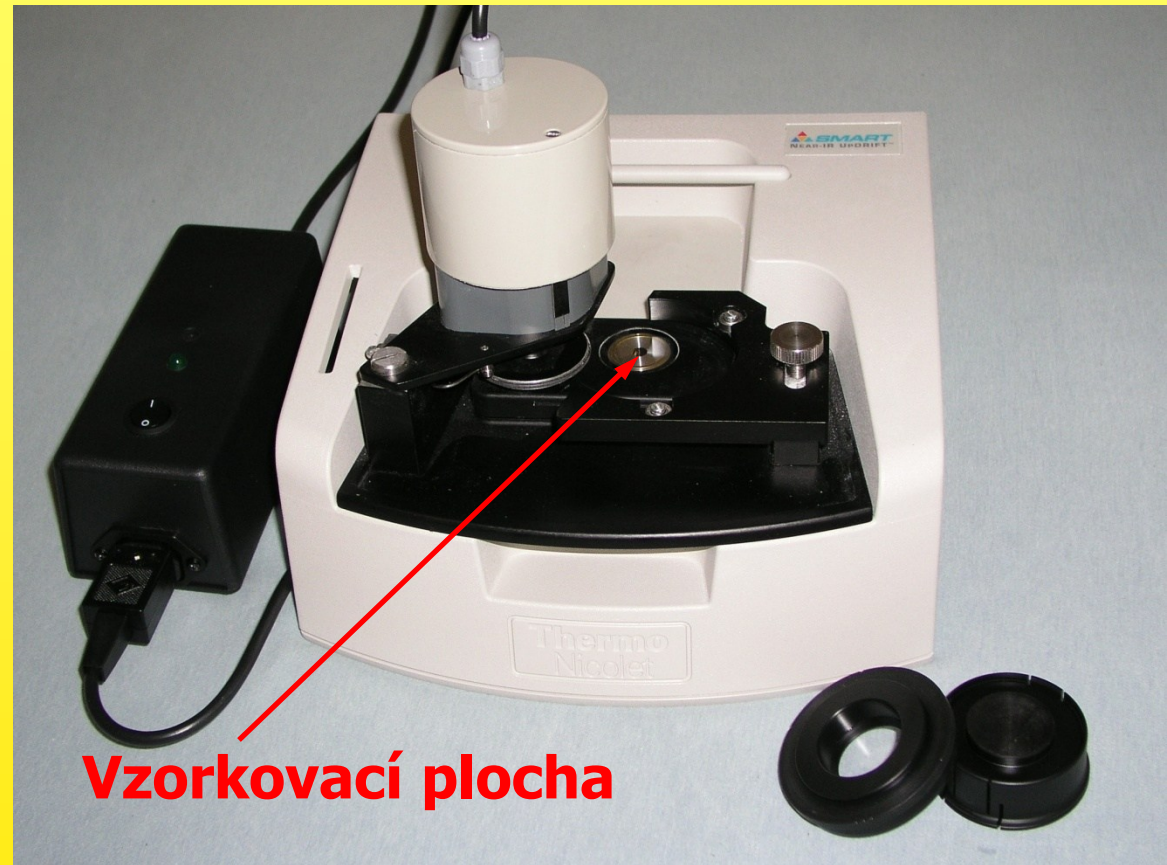
NIR spektrometrie – “TABLET Analyzer”

- “tablet analyzer”
– stanovení aktivních látek v kapsli



NIR spektrometrie – difusně reflektanční měření

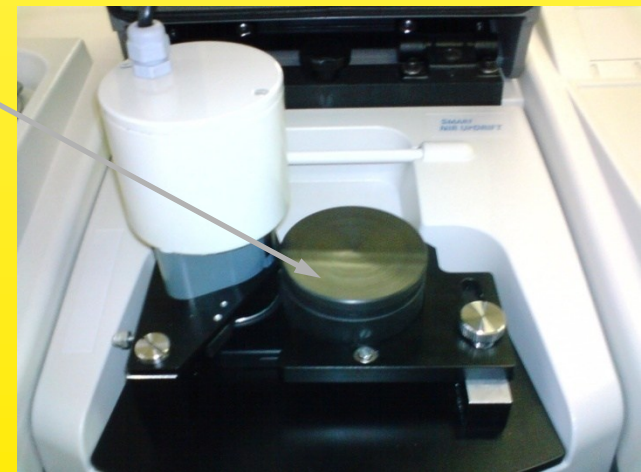
- UpDRIFT
- absorpce a reflexe na nepravidelných částicích
 - sbírá se odražené záření



NIR spektrometrie – difusně reflektanční měření

- UpDRIFT

- měření pozadí se Spectralonem (keramika)
- přímé měření tablet, prášků, sypkých hmot ...
- měření v rotační kyvetě (skleněné dno) – prášky, zrnité materiály, drtě, dužiny ...



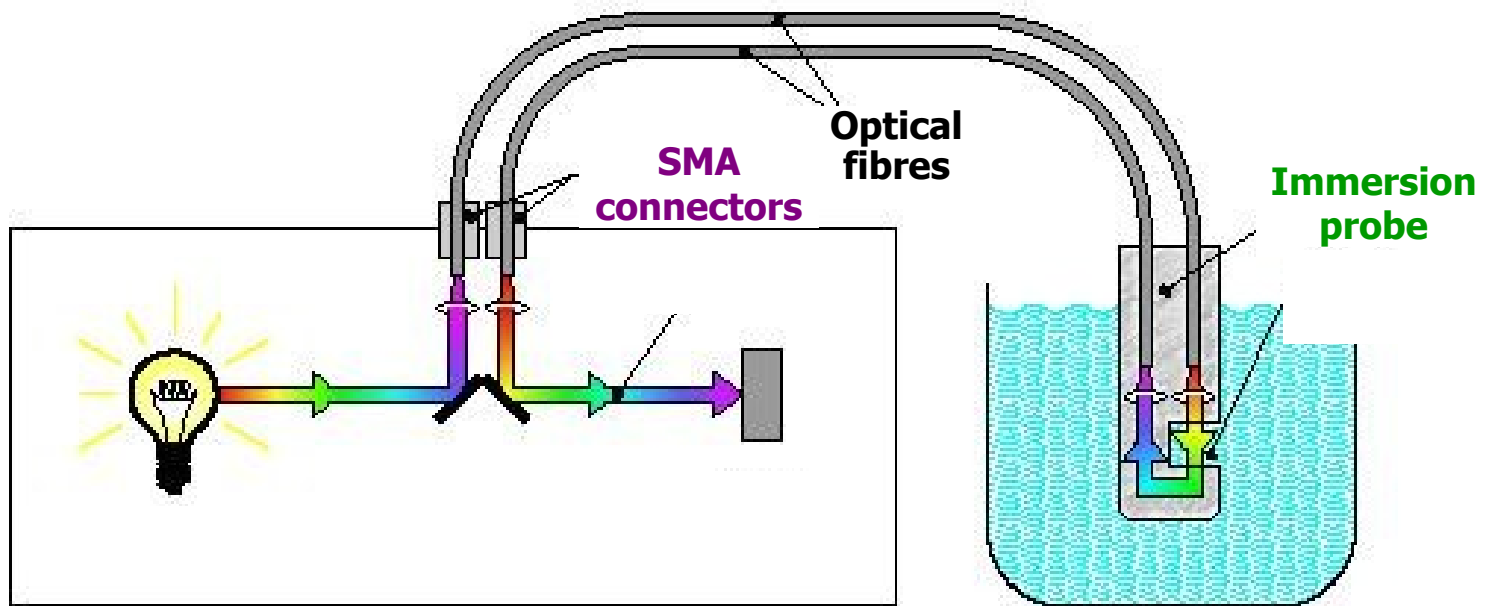
NIR spektrometrie – sondy pro vláknovou optiku

- vzdálené vzorkování



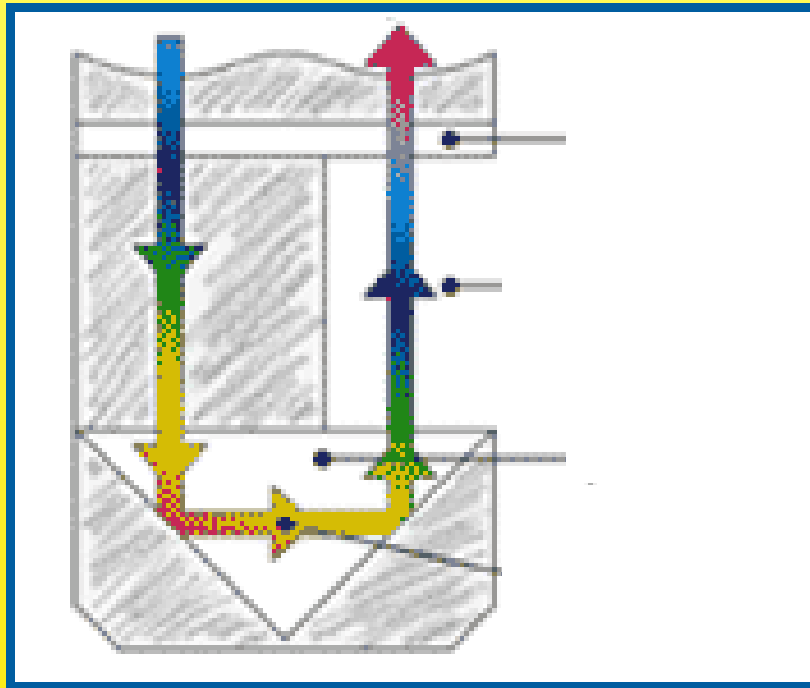
NIR spektrometrie – sondy pro vláknovou optiku

- vzdálené vzorkování



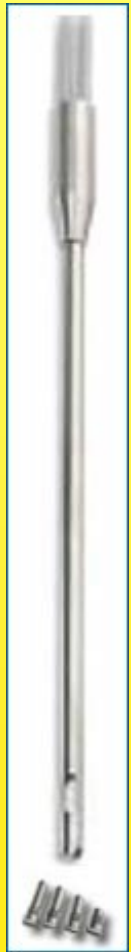
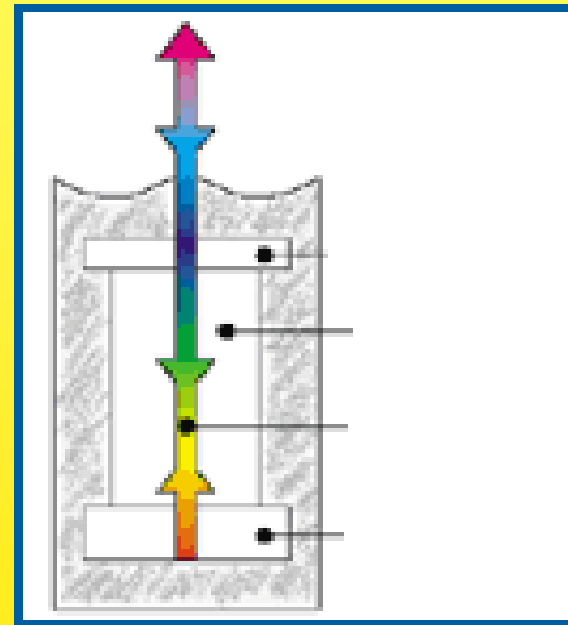
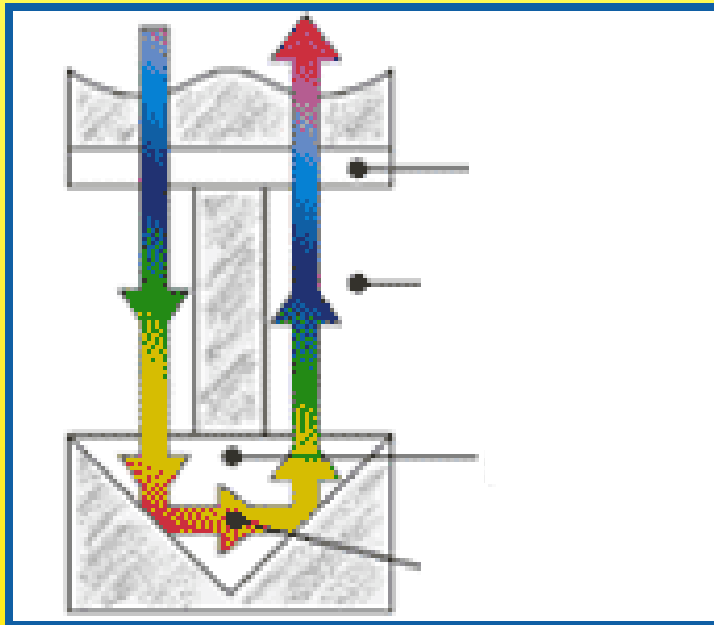
NIR spektrometrie – sondy pro vláknovou optiku

- IMERSNÍ SONDY
– standardní typ



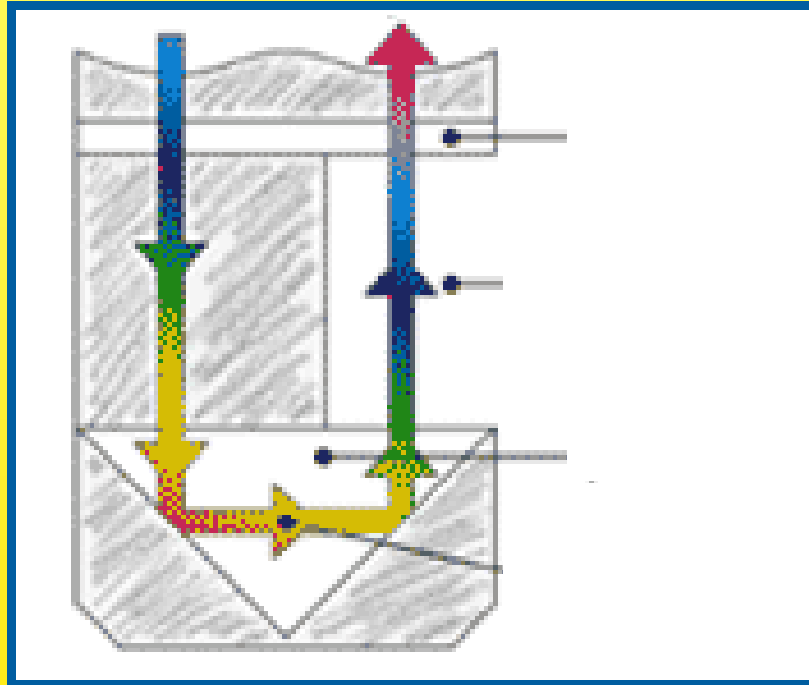
NIR spectrometry – fibre optics probes

- IMMERSION PROBES
– types for small sampling volumes



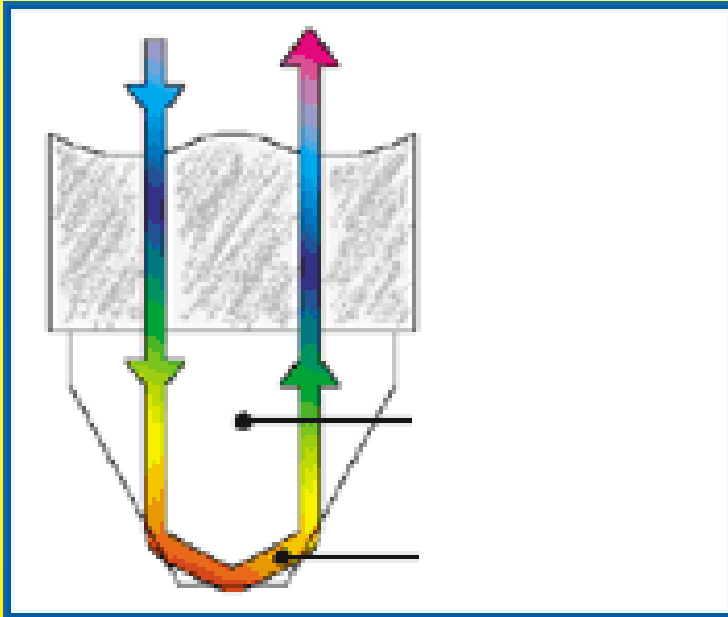
NIR spectrometry – fibre optics probes

- IMMERSION PROBES
– types for process analysis



NIR spectrometry – fibre optics probes

- IMMERSION PROBES
 - ATR probe



NIR spectrometry – fibre optics probes

- Multiplexer System – set of probes



NIR

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- blízká infračervená oblast - velmi široké pásy
- **ANALÝZA POTRAVIN, FARMAK, PLASTŮ atd.** -
 - stanovení alkoholu a cukru v nápojích
 - analýza sýrů - obsah tuků, cukrů, proteinů, obsah vody
 - stanovení aktivní látek v tabletách (paracetamol, ibuprofen)
 - stanovení oktanového čísla a obsahu aromátů - petrochemie
 - stanovení aditiv v plastech
 - stanovení obsahu celulosy - papírenský průmysl

Kvantitativní spektrometrie

NIR

MOLEKULOVÁ spektrometrie

- blízká infračervená oblast



Kvantitativní spektrometrie

NIR

MOLEKULOVÁ spektrometrie

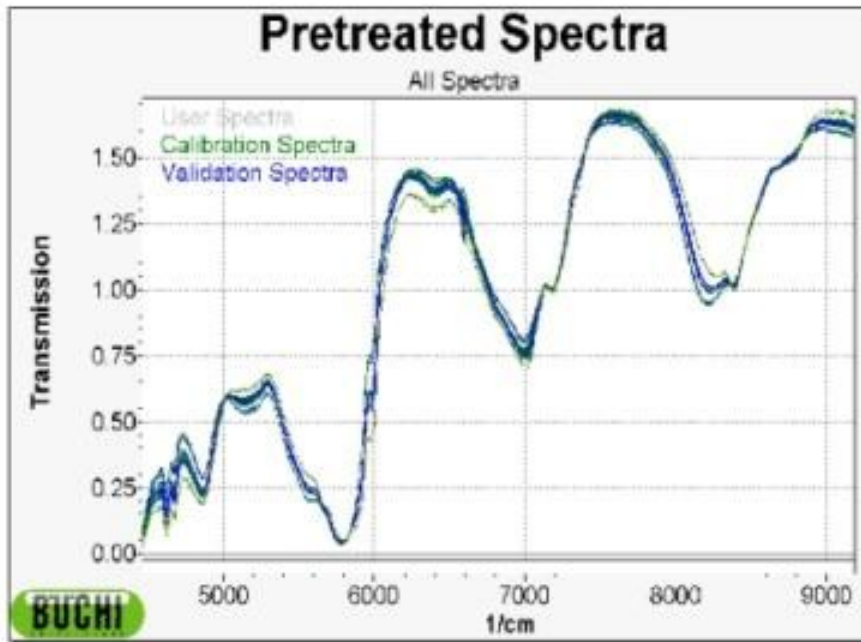
- blízká infračervená oblast



Determination of the OH value of Petrochemicals

Task:

Determination of the OH value in petrochemical products.



Original Property / Predicted Property



Result

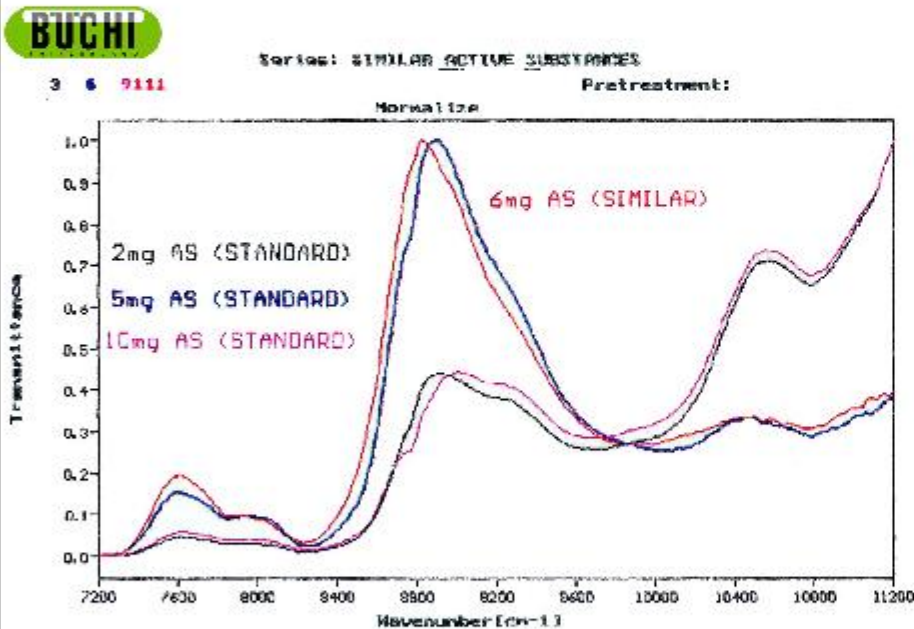
Application works with SEP of 0.79

Measurement Technique

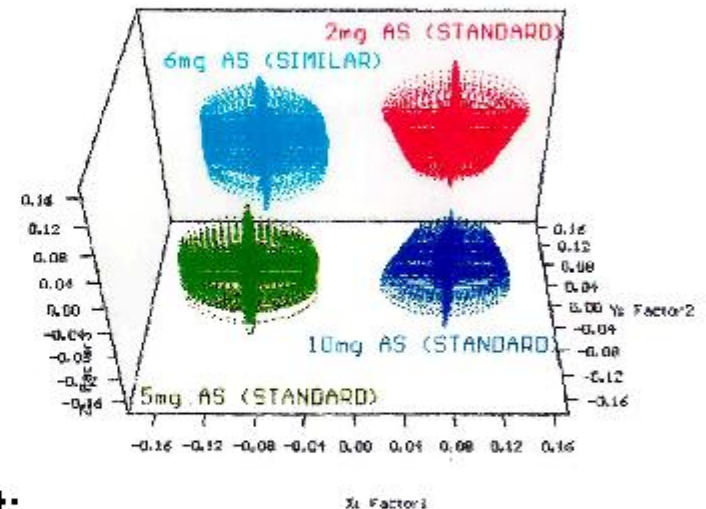
Transmittance: GC vials in the kuvette channel,
3 Scans.

Task:

Distinction of tablets with different contents of active substance.



3-Factor Plot for Qualitative Model of SIMILAR ACTIVE SUBSTANCES
Displayed are the 139 spectra in the series



Result:

The distinction is possible.

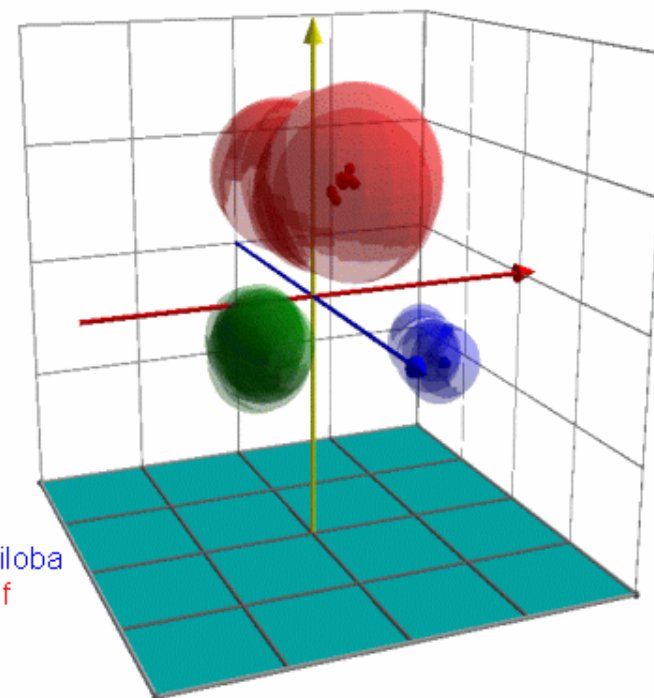
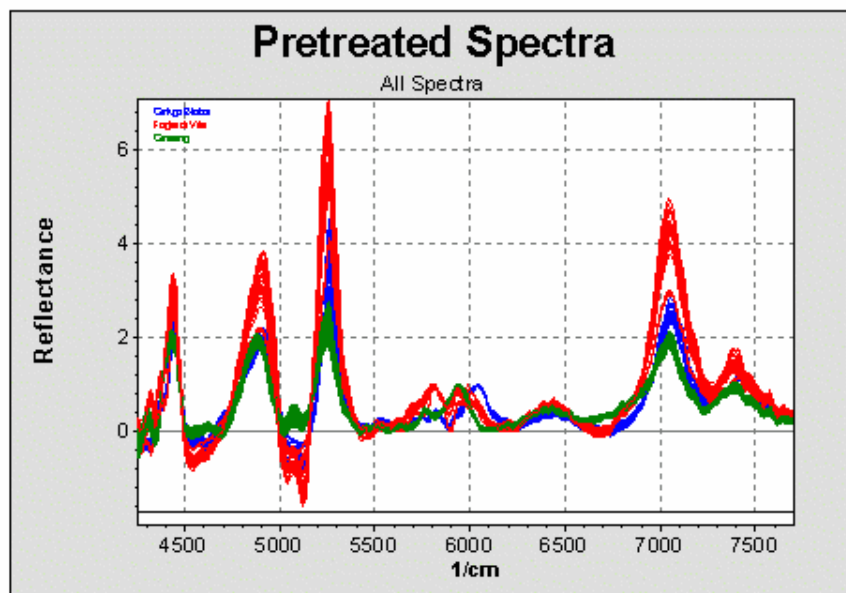
Measuring principle:

Diffuse transmission (20 scans).



Task

Plant Extracts are used as ingredients in natural care products. For QC purposes it is necessary to identify the incoming dried plant extracts of Ginkgo Biloba, Ginseng and Wine Leaf. One of the expected difficulties is to identify products from different harvests as one property.



Ginkgo Biloba
Wine Leaf
Ginseng

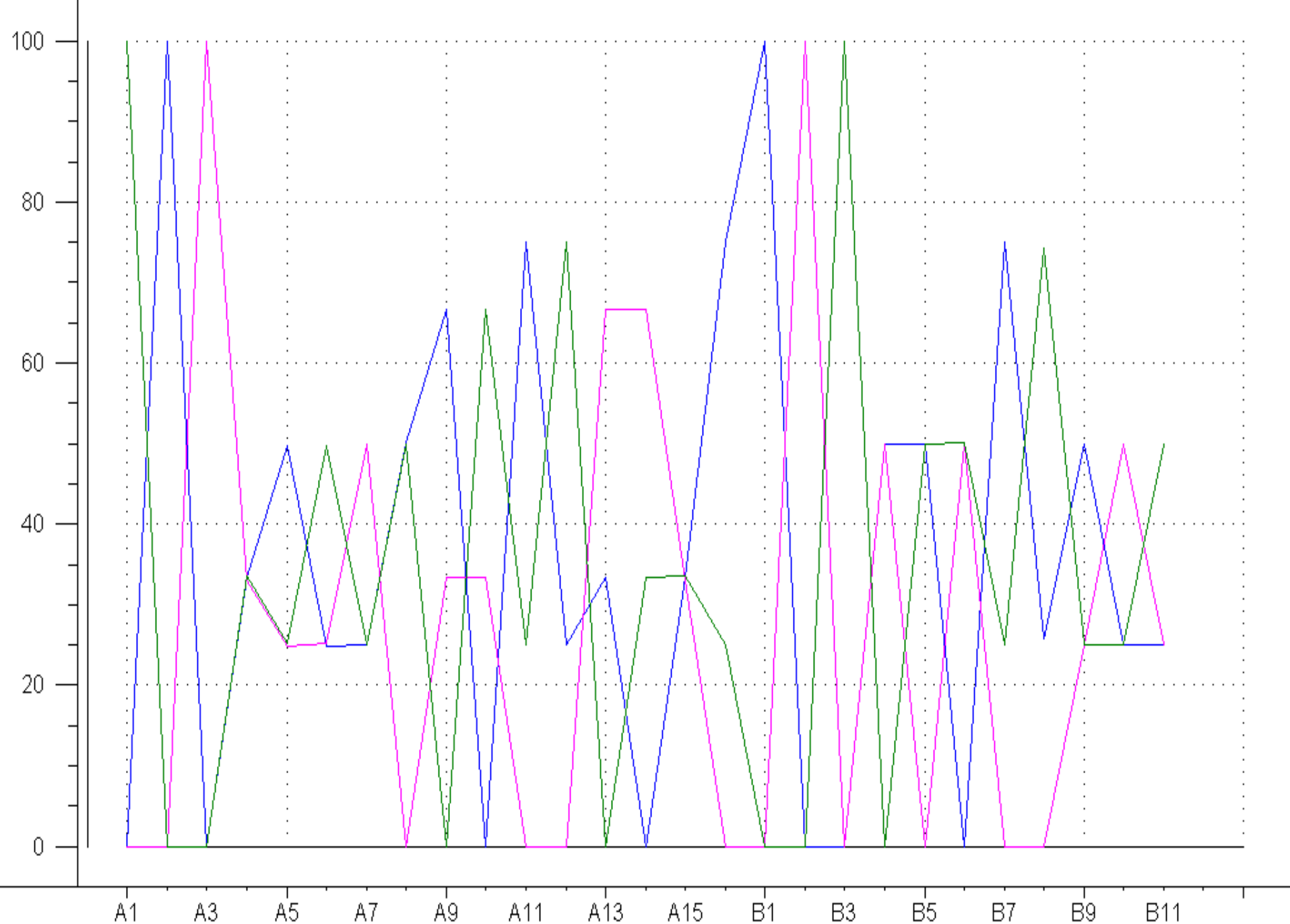
Result

Reliable identification of plant extracts possible. Even the products coming from a broad variety of different harvests and regions can be projected into one cluster that is well distinguished from the other products. Therefore NIR can be used to perform a quick QC of Plant Extracts in the warehouse.

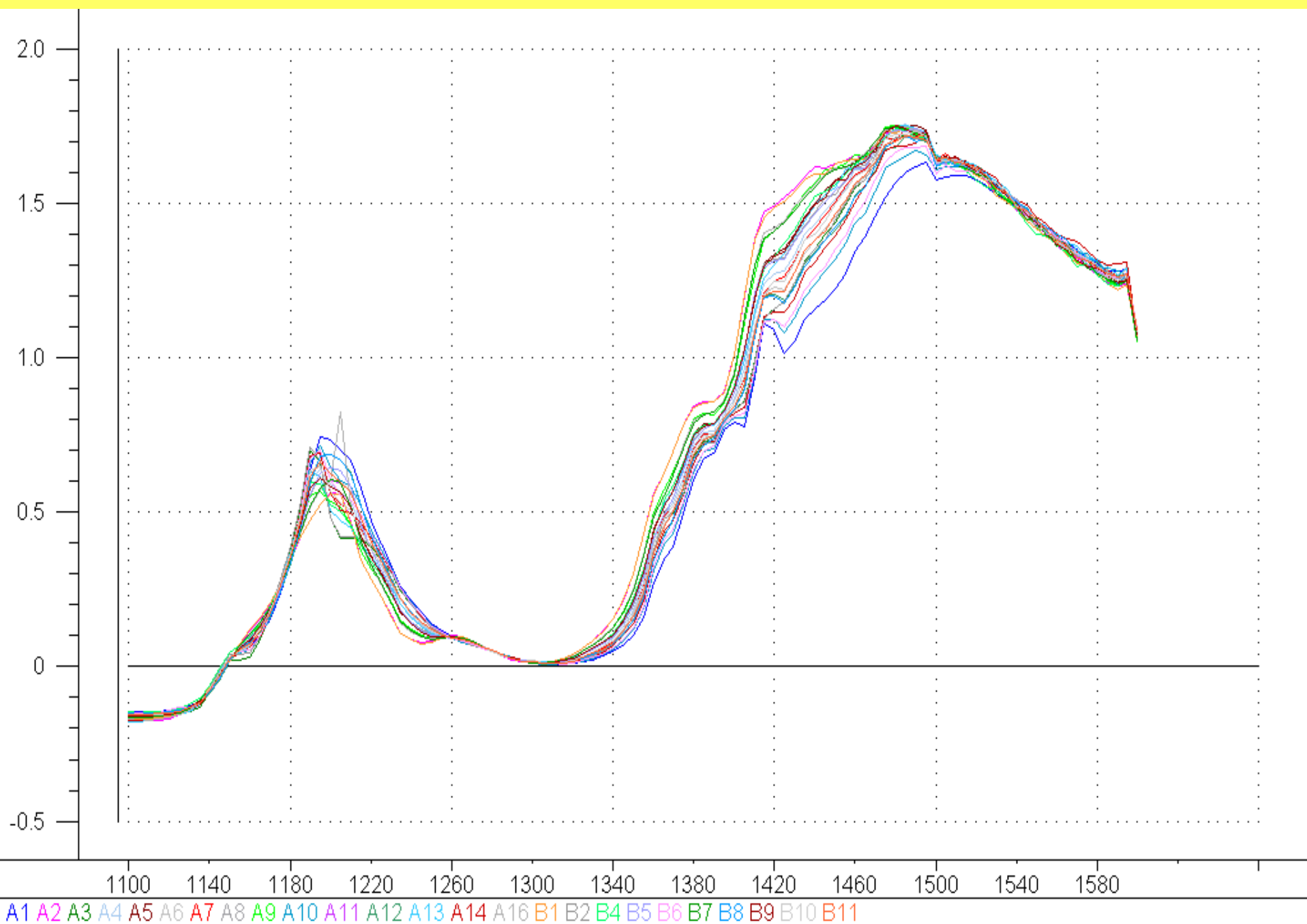
Measuring principle

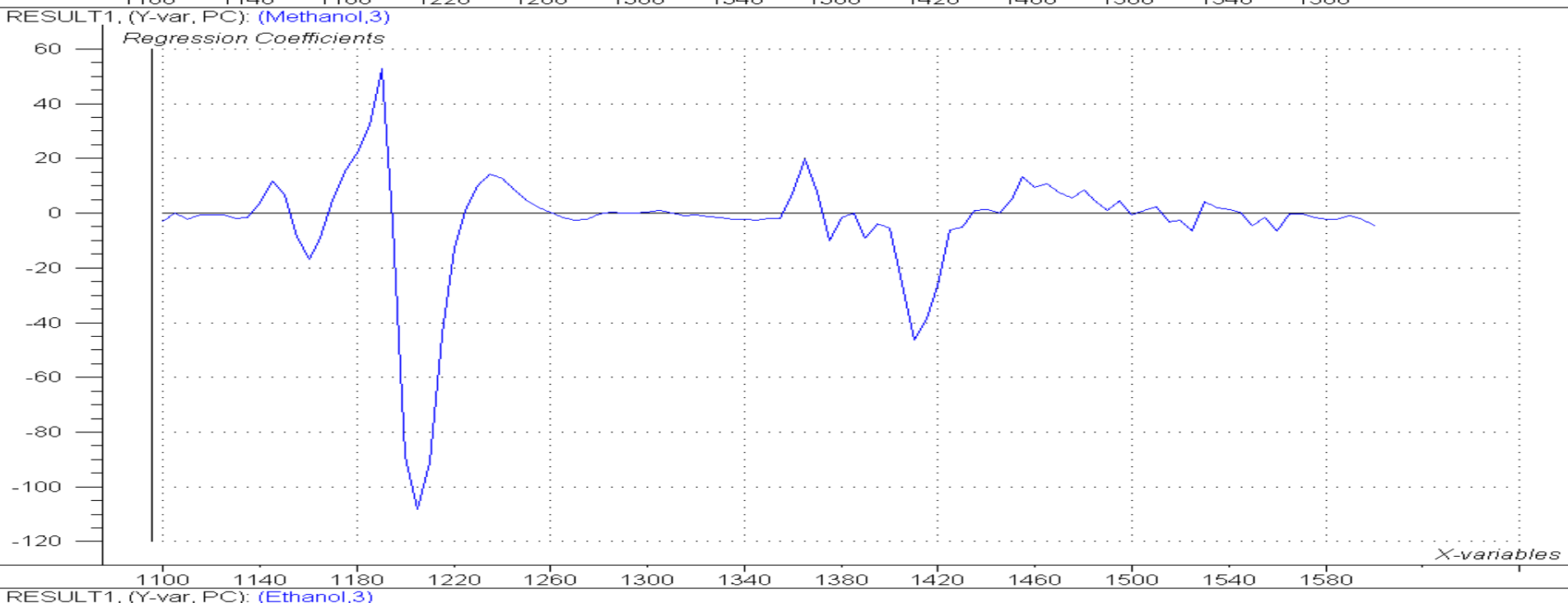
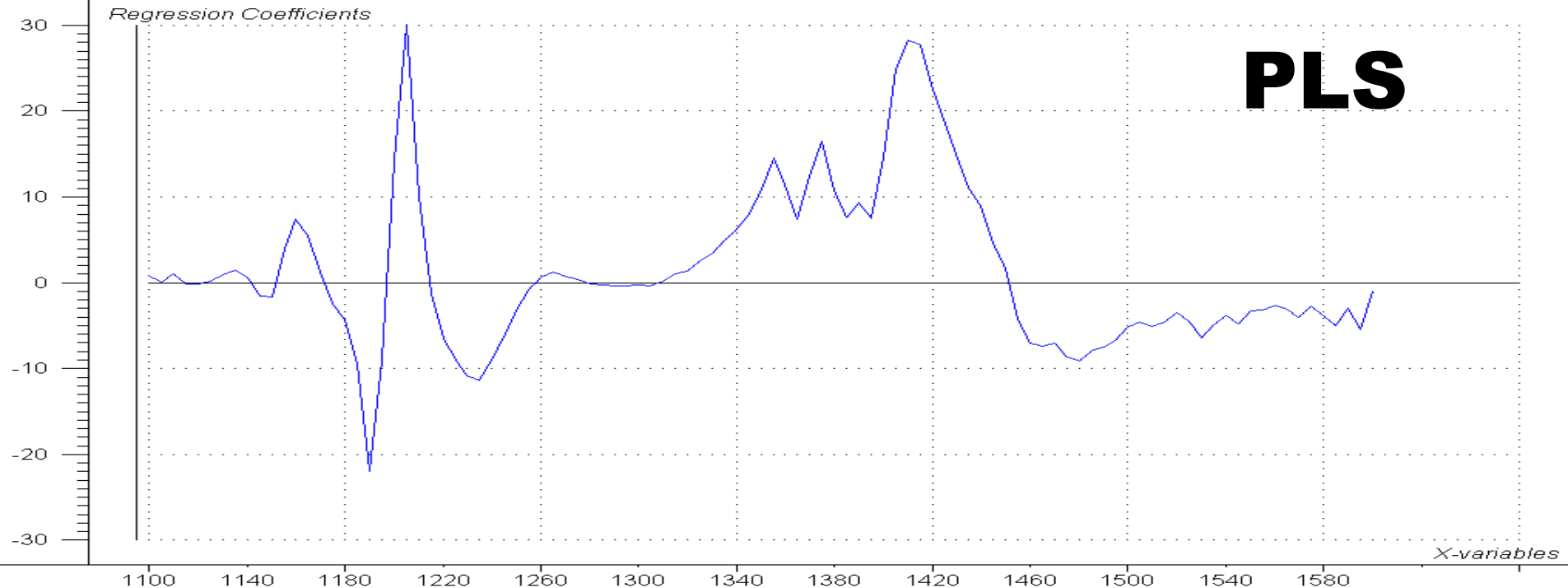
Diffuse Reflectance, 6 Scans

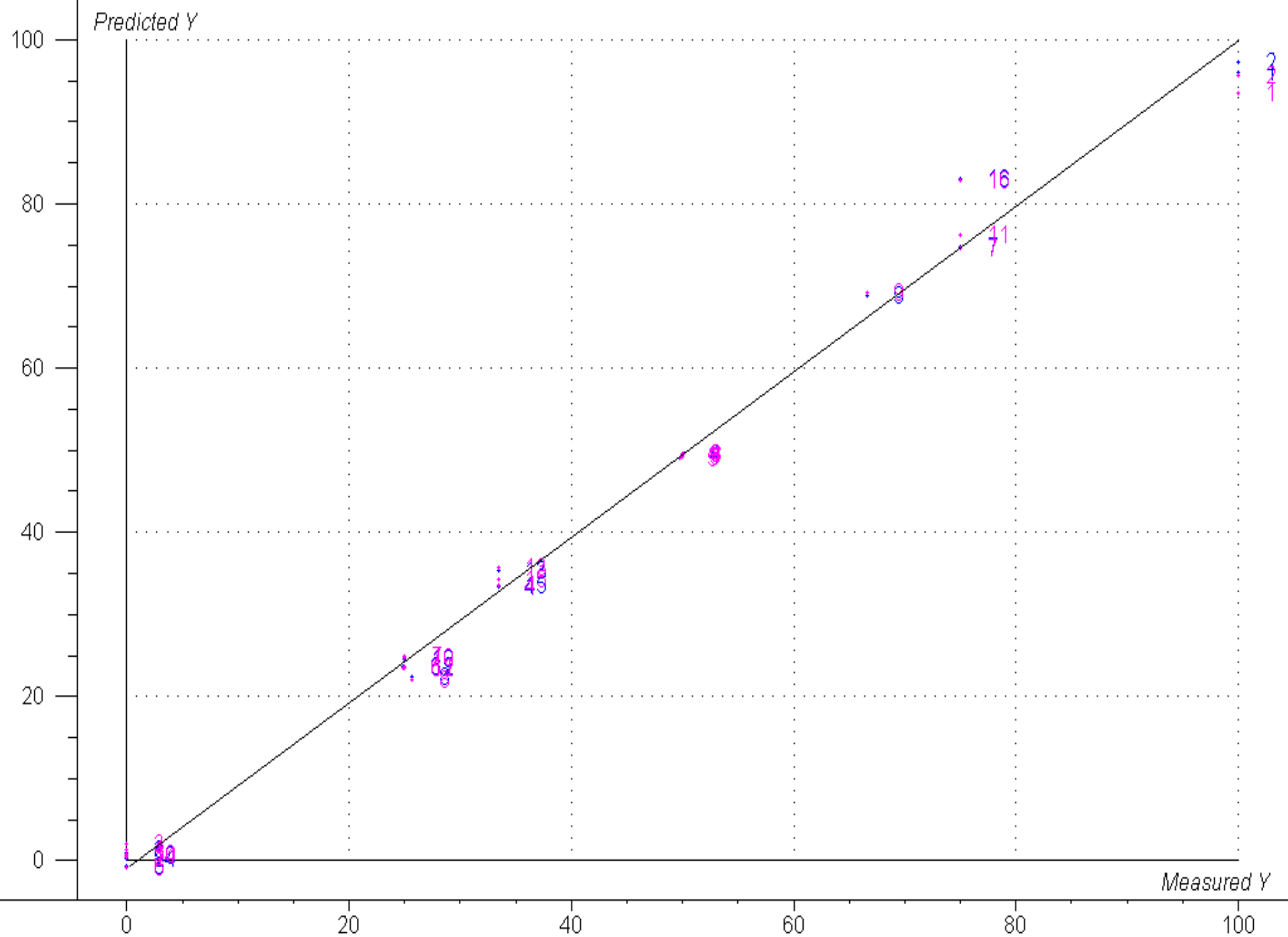




Methanol Ethanol Propanol







RESULT1, (Y-var, PC): (Methanol,3) (Methanol,3)