

Prečo infračervená spektroskopia?

výhody:

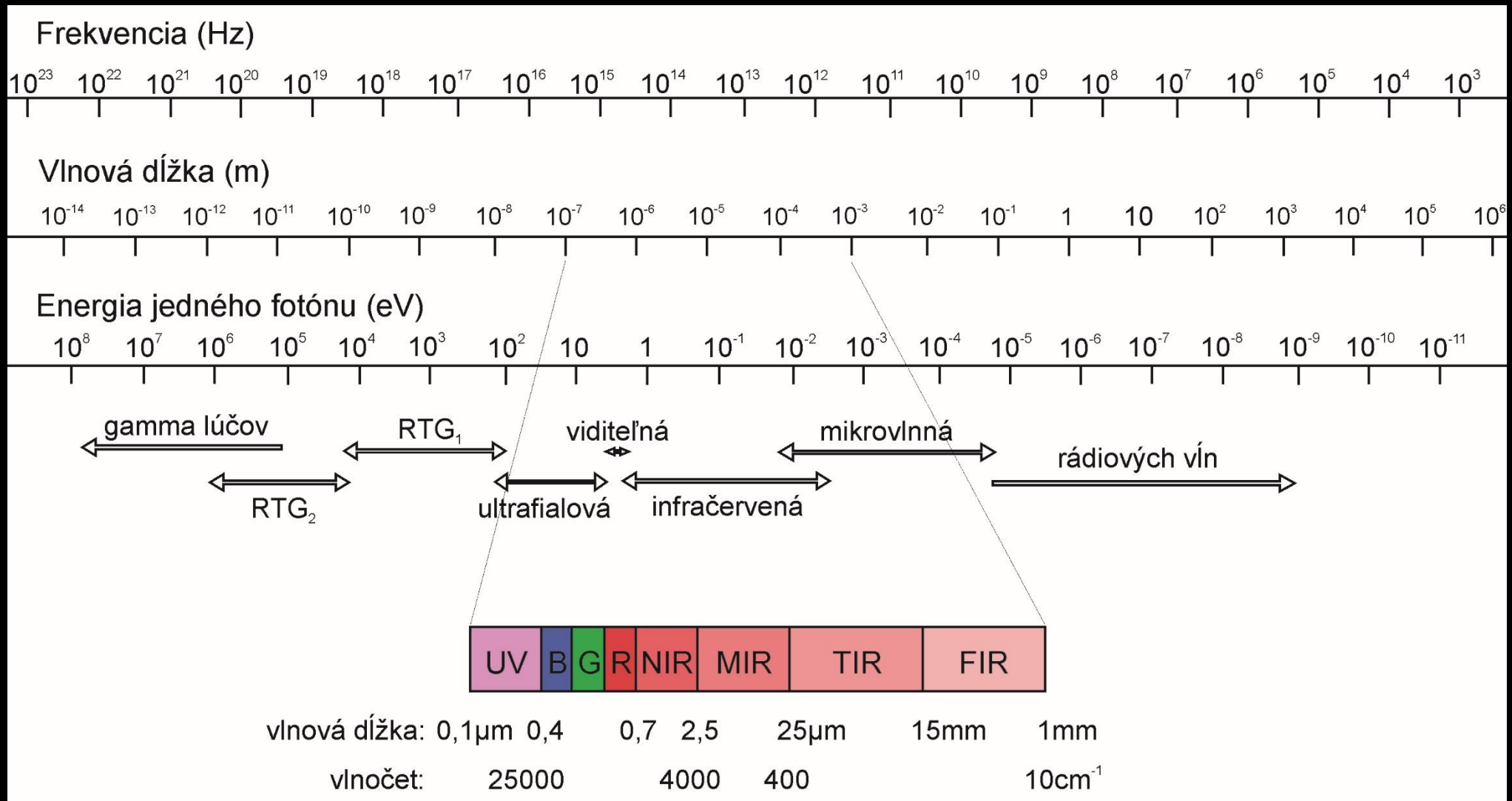
- **rýchla a nedeštruktívna** - príprava vzorky na analýzu spočíva prakticky iba v mechanickej homogenizácii (váženie, výroba tablety + meranie $\approx$ cca.15 min.)
- jedna z mála metód ktorá umožňuje detekciu **organických, anorganických látok**, s **kryštalickou**, alebo **amorfnou** štruktúrou súčasne $\rightarrow$ možnosť z jedného spektra „odvodiť“ viacero parametrov vzorky
- relatívne **finančne nenáročná**
- dostupnosť rôznych modifikácií metódy
- bezpečná prevádzka
- spotreba a produkcia iba zanedbateľných množstiev chemikálií (KBr)

Prečo infračervená spektroskopia?

obmedzenia:

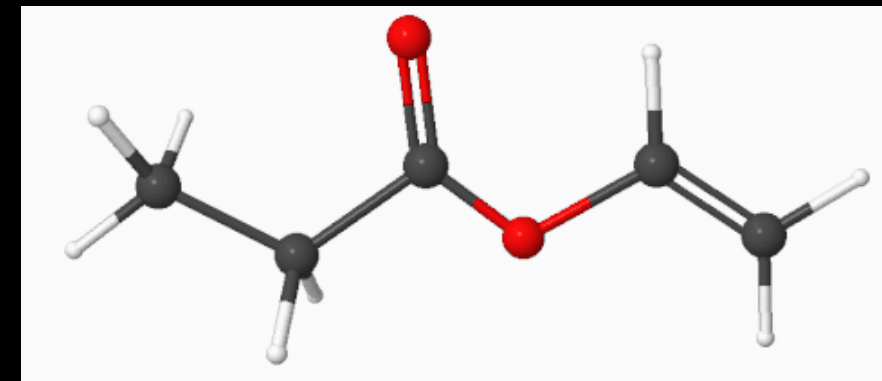
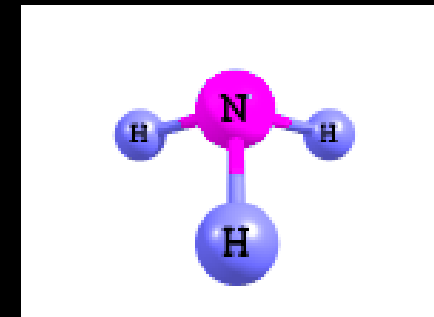
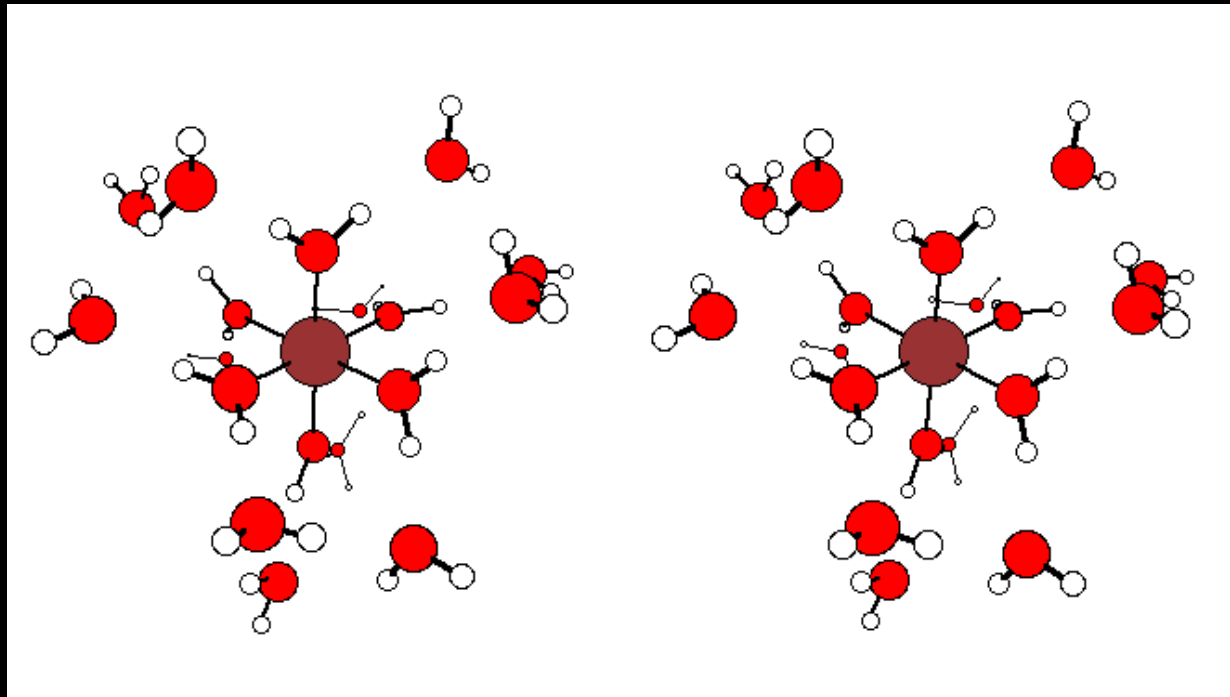
- keďže v „spektre“ vzorky sa prejavujú rôzne vibrácie rôznych skupín atómov, pričom ich absorpčné pásy sa neraz navzájom prekrývajú → **interpretácia výsledkov môže byť nejednoznačná**
- **nie všetky skupiny atómov sú v IČ spektre detekovateľné**: absorpcia žiarenia je v prípade skupín s polárnymi väzbami výraznejšia, ako u nepolárnych
- **kvantitatívna analýza** môže byť náročná, keďže meranie si vyžaduje **dôkladnú homogenizáciu** vzorky a použitie niektorých kalibračných techník je podmienené **realizáciou veľkého počtu meraní**
- voda spôsobuje v **strednej IČ oblasti** výraznú absorpciu; **reprezentatívnosť** výsledkov **môže byť** tým pádom **významne narušená** zvýšenou **vlhkosťou** (alebo variabilnou vlhkosťou) prostredia v ktorom merania realizujeme (viacero komponentov ktoré pri FTIR analýze používame je hygroskopických)

Princíp merania – (infračervené) spektrum EM žiarenia



Vibrácie skupín atómov – zdroj analytického signálu

- v prevažnej väčšine organických a anorganických látok tvoriacich pôdnu vzorku sú **atómy vzájomne viazané** kovalentnou (prípadne iónovou) väzbou
- **vzájomná poloha atómov v molekulách** neustále **sa mení** → skupiny atómov **vibrujú** (oscilujú)



Vibrácie skupín atómov – zdroj analytického signálu

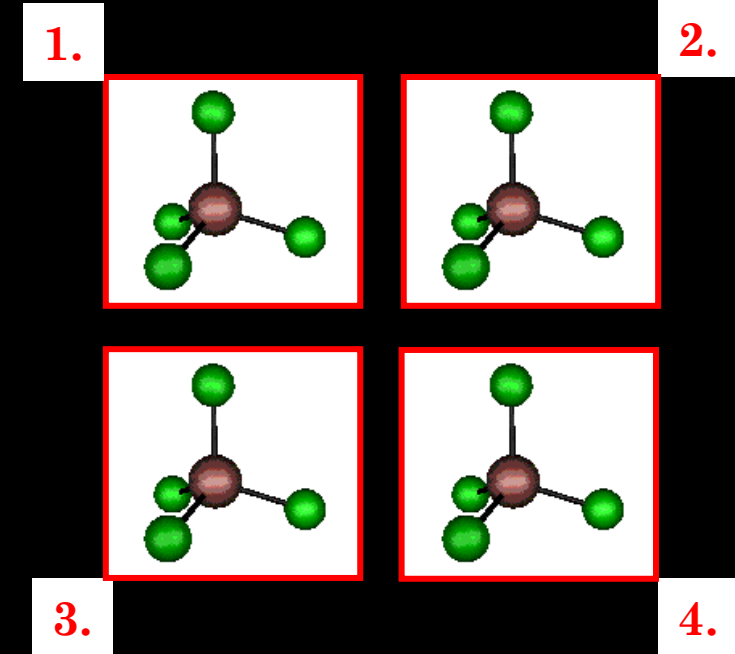
Vibrácie detekovateľné v IČ oblasti môžeme rozdeliť

> z pohľadu zmeny **geometrie** molekúl:

- valenčné** (stretching)
 - 1. **symetrické**
 - 2. **asymetrické**
- deformačné** (bending)
 - 3. **symetrické**
 - 4. **asymetrické**

> z pohľadu zmeny **vibračnej energie** molekúl rozlišujeme:

- 1. **fundamentálne** (základné) vibrácie - zmena E_{vib} uvažovanej skupiny o 1 energetickú úroveň (sú detekovateľné v **strednej a vzdialenej IČ oblasti**)
- 2. tzv. **overtóny** - zmena E_{vib} uvažovanej skupiny o viac ako 1 energetickú úroveň (prejavujú sa v **blízkej IČ oblasti**)

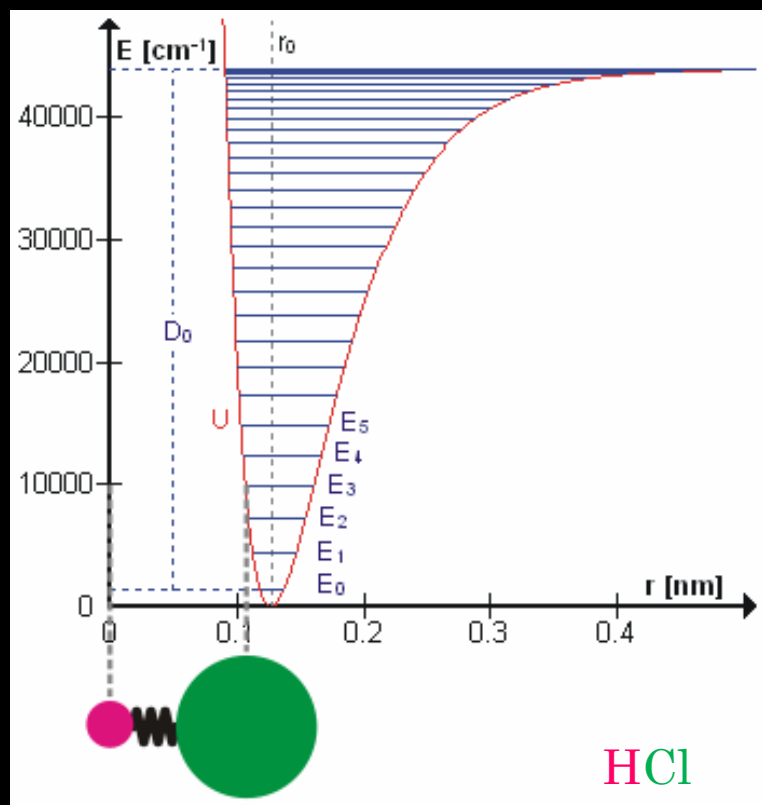


Vibrácie skupín atómov – zdroj analytického signálu

Celkový energetický stav molekuly možno zjednodušene vyjadriť ako súčet čiastkových energií (elektrónovej, **vibračnej**, rotačnej a translačnej):

$$E_{total} = E_{electronic} + E_{vibrational} + E_{rotational} + E_{translational}$$

vibračnú energiu (E_{vib}) skupín atómov možno opísať pomocou modelu jednoduchého harmonického oscilátora:



frekvencia vibrácie

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

pre frekvenciu fundamentálnych vibrácií platí Hookov zákon; k je silová konštanta väzby, m je redukovaná hmotnosť zúčastnených atómov; v prípade dvojatómovej molekuly (napr. HCl) by bola daná vzťahom:

$$m = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$$

zložitejší, avšak reálnejší model predstavuje anharmonický oscilátor:

$$E_{vib} = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

n je vibračné kvantové číslo (1, 2, 3,...)

konštanta anharmonicity x_a

$$E_{vib} = h\nu_0 \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_a \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

Vibrácie skupín atómov – zdroj analytického signálu

- základnou podmienkou absorpcie IČ žiarenia určitou skupinou vzájomne viazaných atómov je, že **pri jej vibrácii musí** v rámci danej štruktúrnej jednotky **dochádzať k zmene dipólového momentu** → čím väčšia je zmena d.m. tým intenzívnejšia je absorpcia (Stuart, 2004)
- k absorpcii dôjde vtedy, **ak je frekvencia IČ žiarenia „zhodná“ (resp. v korelácii) s frekvenciou vibrácie uvažovanej skupiny atómov** a energia dopadajúceho žiarenia zodpovedá energii potrebnej na prechod molekuly z **nižšieho do vyššieho vibračného stavu** (Coates, 2000; Madejová)

Rozdelenie techník laboratórnej IČ analýzy používaných pri rozbere pôd

- **Transmisné metódy** – detekcia transmisie žiarenia (zmena jeho intenzity po prechode vzorkou); malé množstvo vzorky je zlisovane do tenkej tablety; analýze môže byť podrobená vzorka tiež vo forme filmu
- **Reflexné metódy** – sleduje sa zmena intenzity žiarenia po jeho odraze od vzorky; napr. DRIFT a ATR techniky; v prípade DRIFT metód je zdrojom analytického signálu difúzna reflexia žiarenia; pri ATR preniká žiarenia niekoľko μm do vzorky, pričom žiarenie s určitou vlnovou dĺžkou je pohltené (zoslabené) $\rightarrow$ informácia o chemickej štruktúre vzorky

Transmisná IČ spektroskopia: spracovanie vzoriek



1. Sušenie

2. Získanie jemnozeme:

drvenie

v keramickom

mažiari

a

preosievanie cez sito

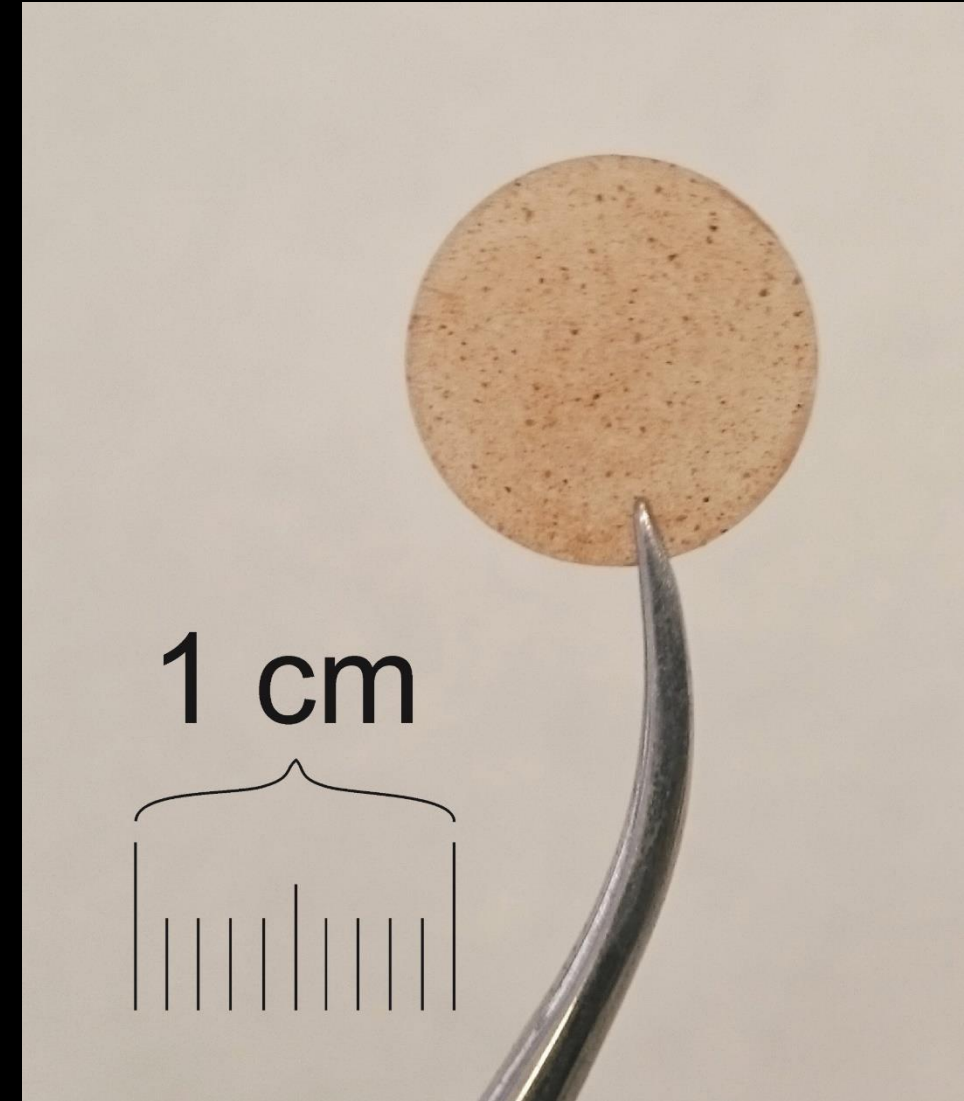
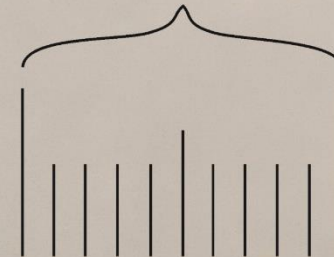
s veľkosťou otvorov 2 mm

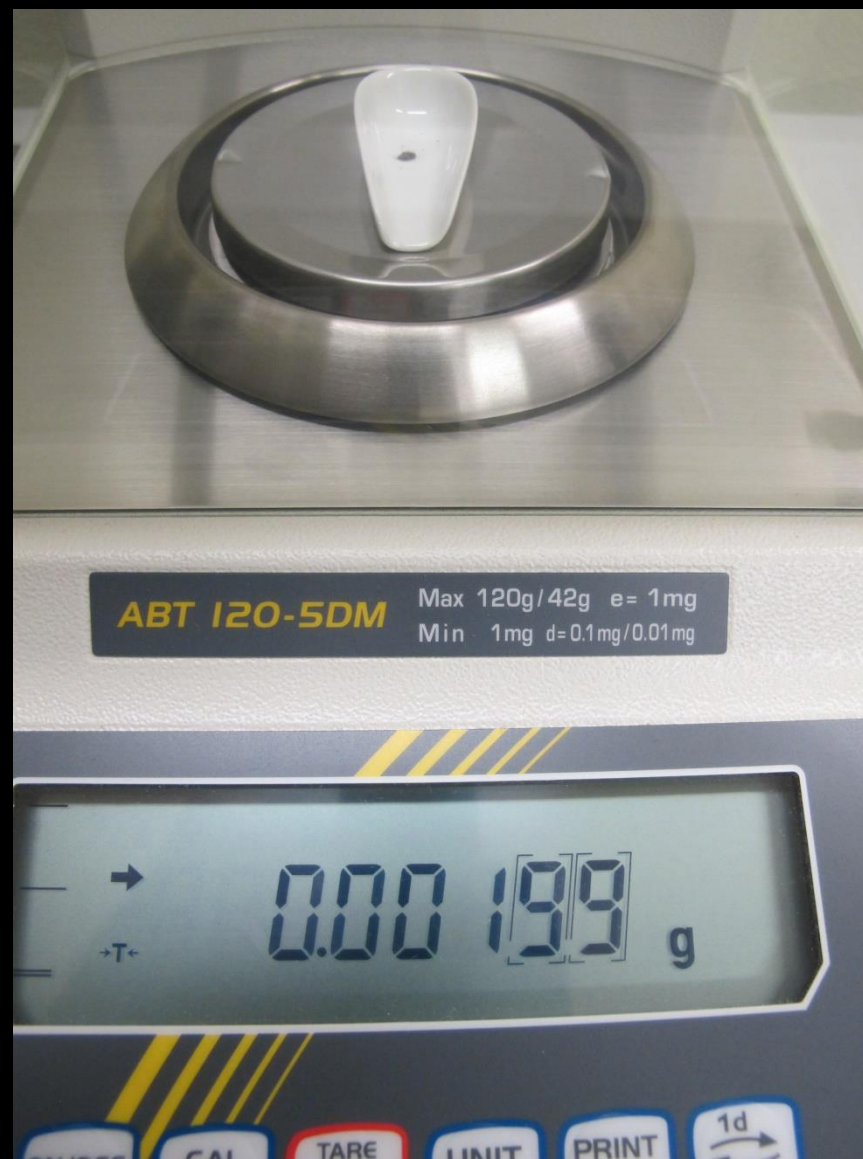
3. dodatočná homogenizácia
napr. v guľovom ZrO_2 mlyne

4. (presné) váženie

5. príprava tablety

1 cm



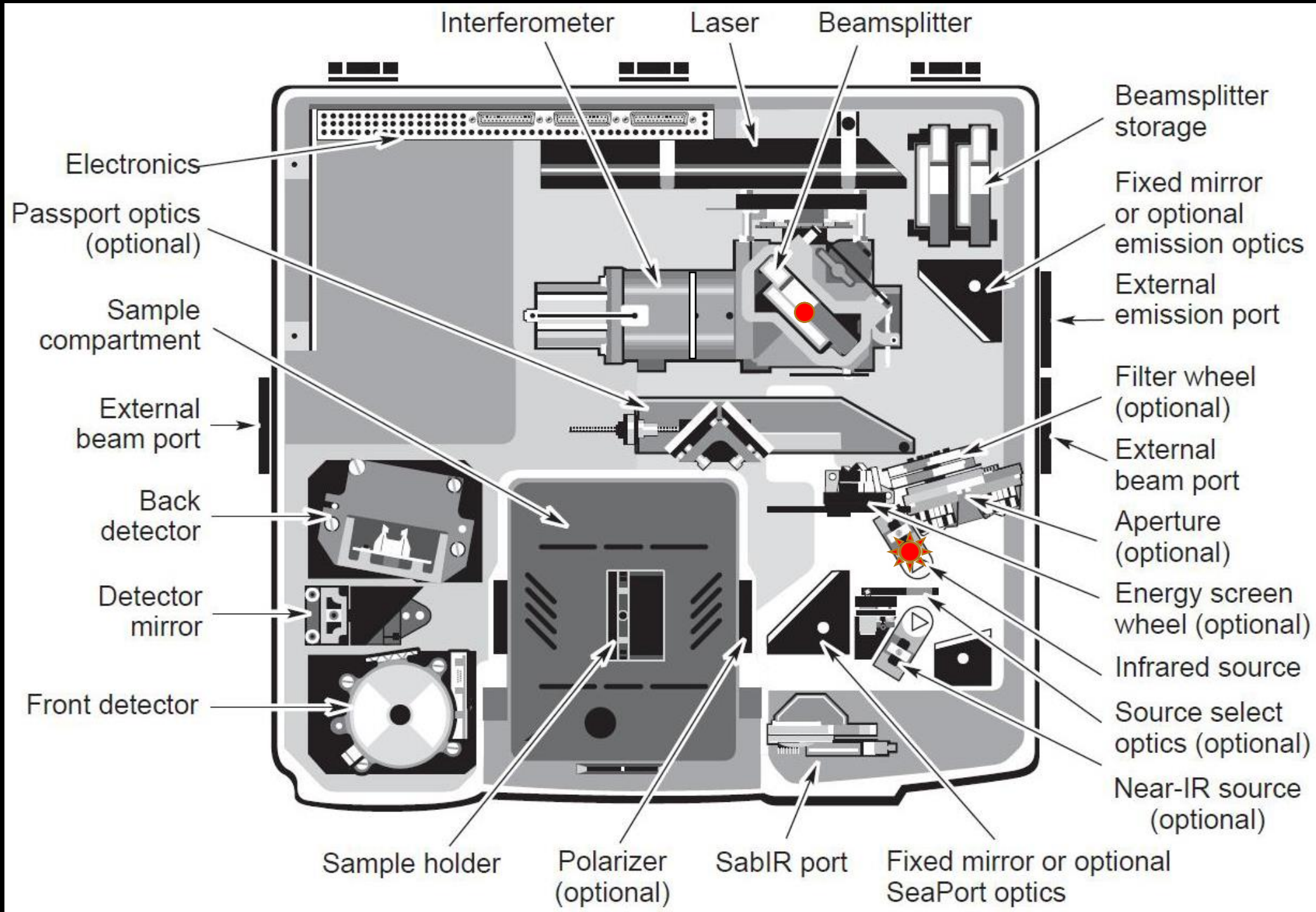


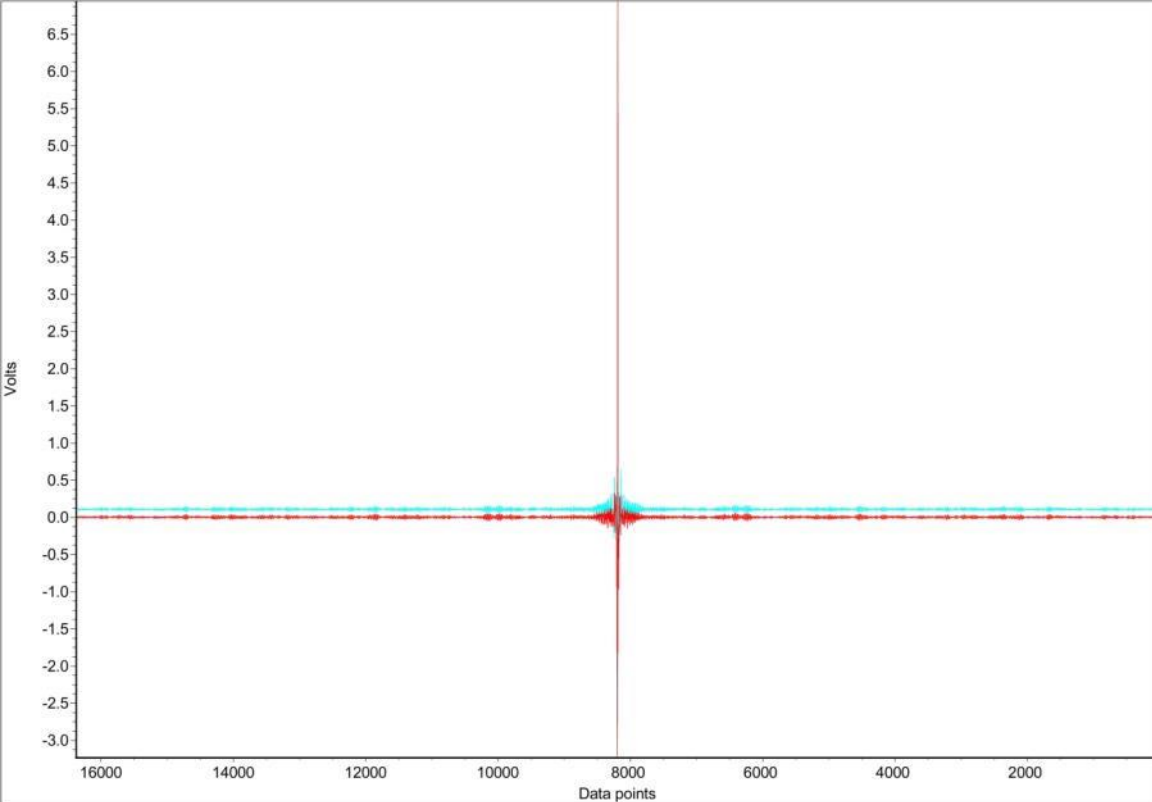


Aplikácia konštantného tlaku
pri výrobe (lisovaní)
jednotlivých tabliet, napr. 85kN



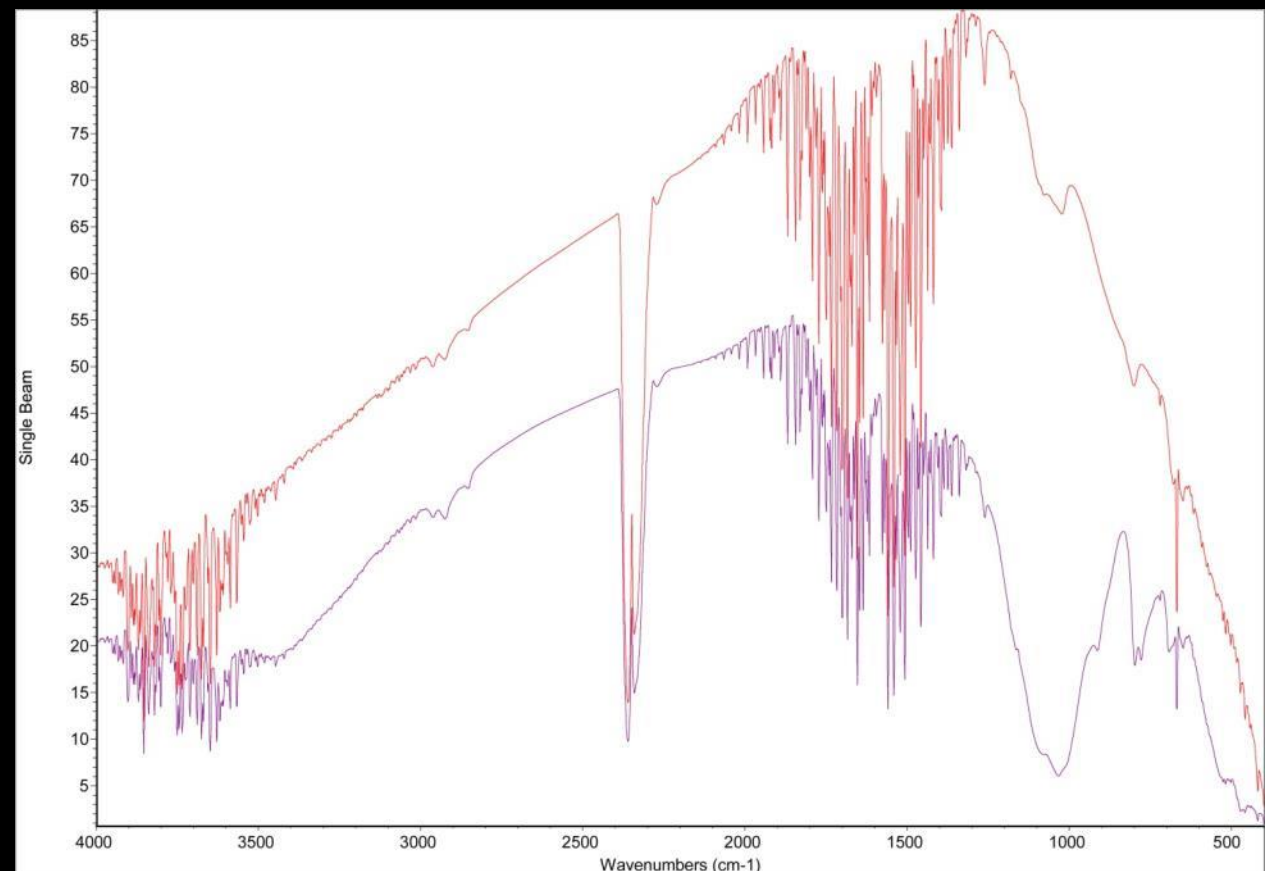






Fourierova transformácia:

dvojica vzťahov umožňujúca konverziu z časovej domény do spektrálnej a naopak

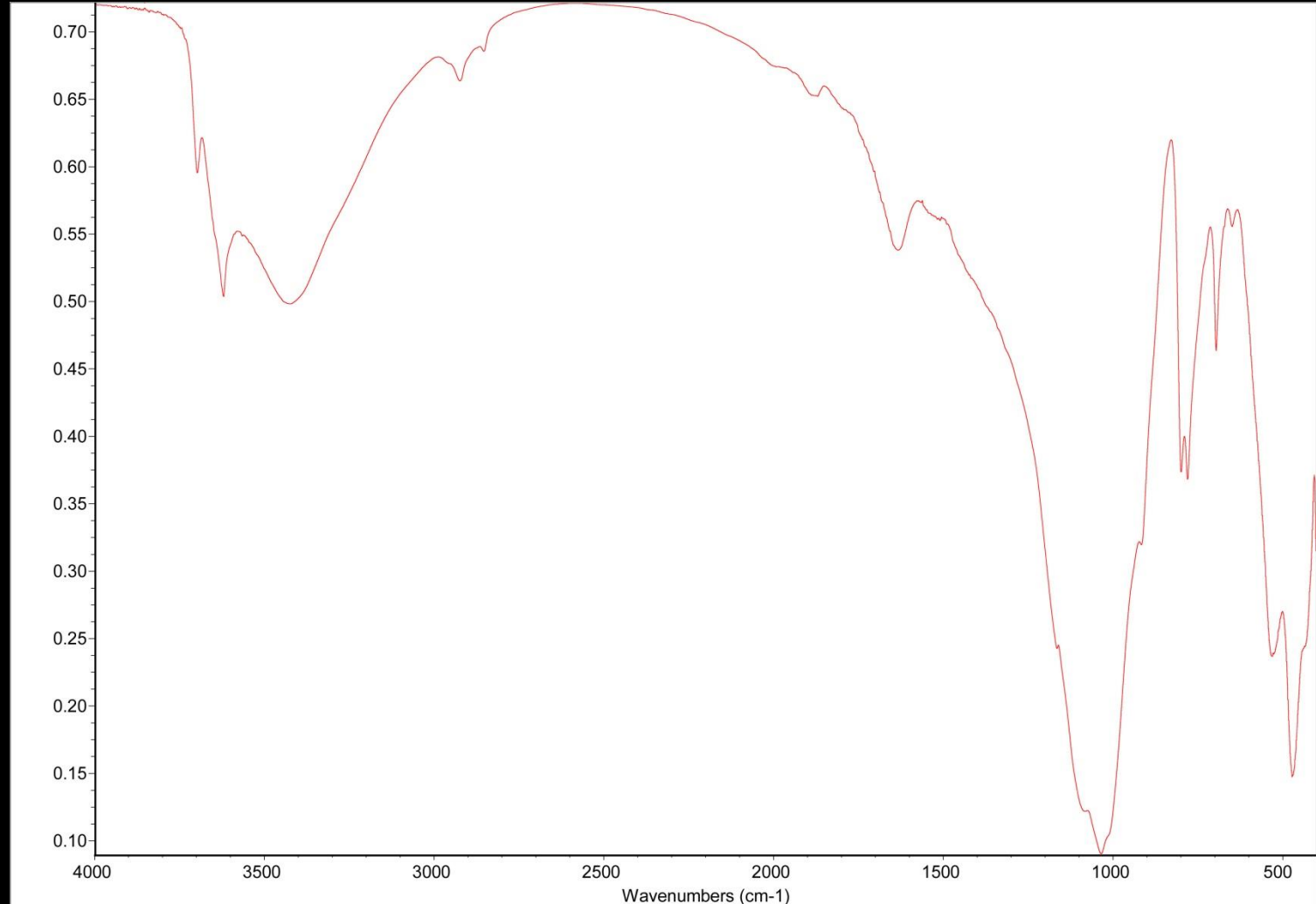


Výstup z merania

Spektrum: vzájomný pomer intenzít spektier vzorky (I_T) a pozadia (I_0)

percentuálne vyjadrenie
tohto pomeru nazývame
transmitanciou (T)

$$T = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100$$



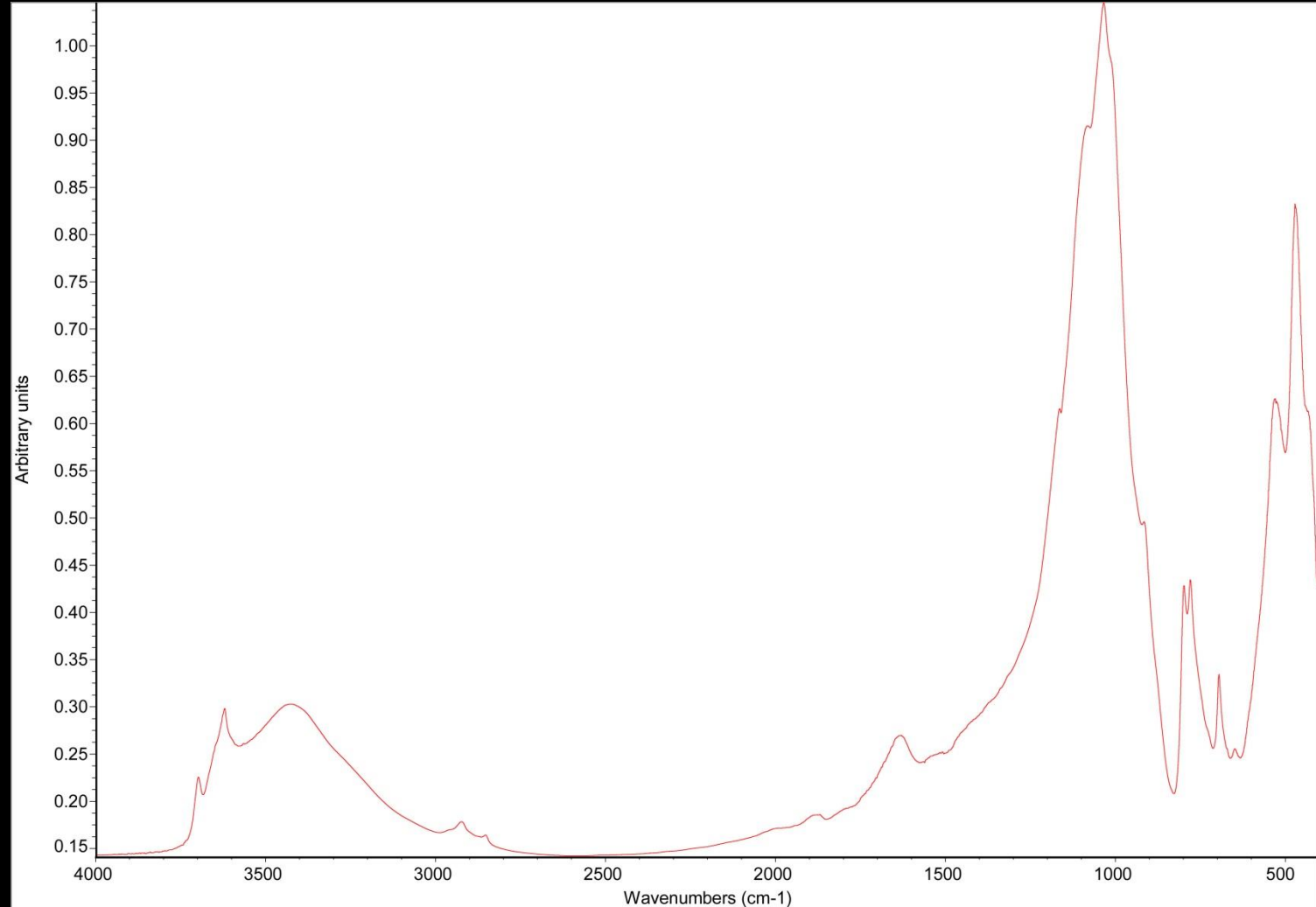
Výstup z merania

Spektrum: keďže s narastajúcou koncentráciou absorbujúcej zložky klesá hodnota T exponenciálne, pri kvantitatívnom meraní sa používa najmä absorbancia (A)

ktorá daná vzťahom:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \varepsilon c l$$

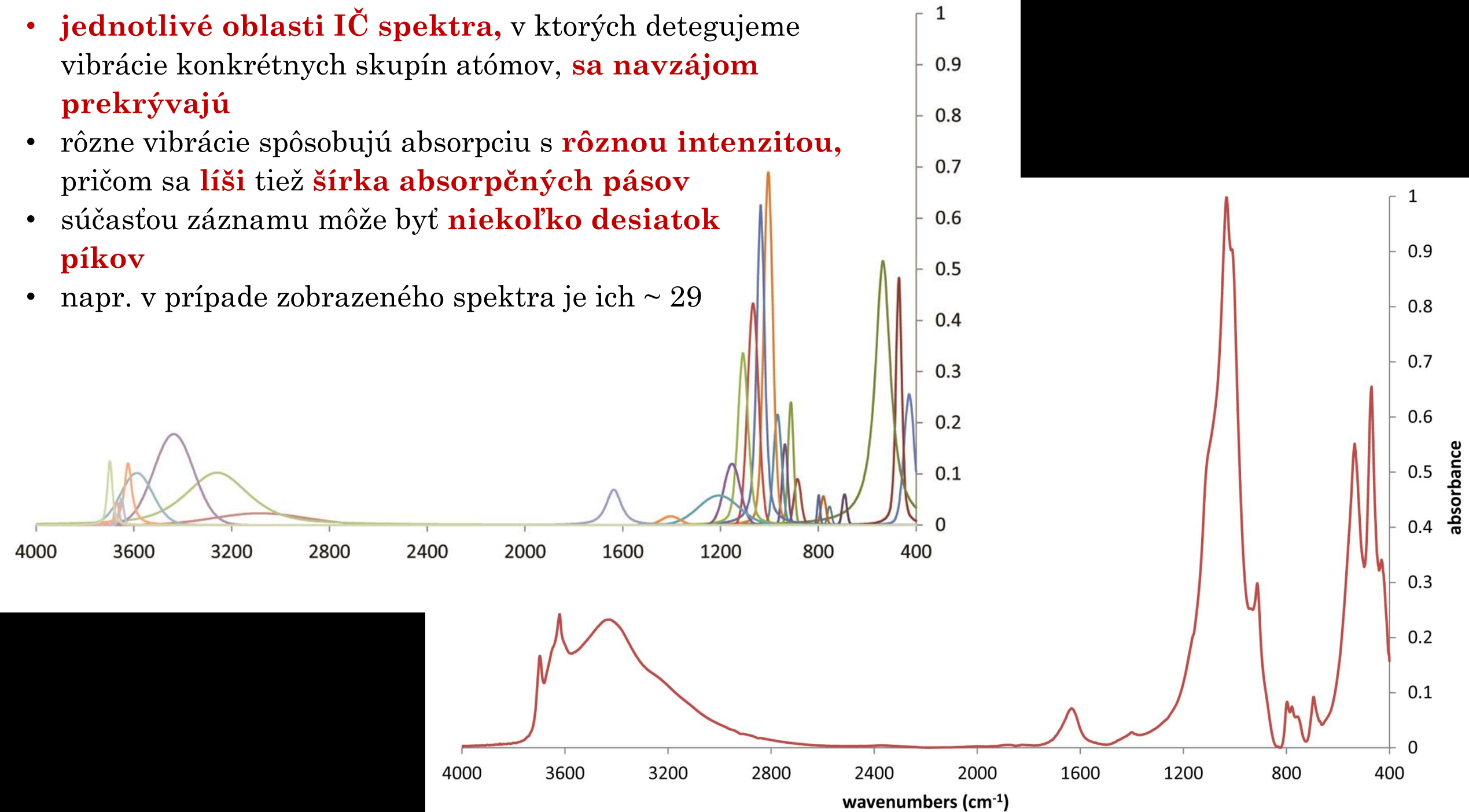
kde ε je molárny
absorpčný koeficient;
 c je koncentrácia
látky (chem. individua);
 l je dĺžka optickej dráhy
lúča



Výstup z merania (spektrum)

- (jedným) meraním spravidla **získame dvojicu vektorov** (t.j. dvojica usporiadaných n-tíc hodnôt) ktoré vyjadrujú:
 1. **zmena intenzity (IČ) žiarenia** ku ktorej došlo v dôsledku jeho absorpcie vzorkou vyjadrená **absorbanciou**, transmitanciou, reflektanciou, alebo prostredníctvom jednotiek Kubelka-Munck (obvykle znázornená na zvislej osi y)
 2. **vlnočet**, frekvencia, vlnová dĺžka žiarenia (os x)

- **jednotlivé oblasti IČ spektra**, v ktorých detegujeme vibrácie konkrétnych skupín atómov, **sa navzájom prekrývajú**
- rôzne vibrácie spôsobujú absorpciu s **rôznou intenzitou**, pričom sa **líši** tiež **šírka absorpčných pásov**
- súčasťou záznamu môže byť **niekoľko desiatok pík**
- napr. v prípade zobrazeného spektra je ich ~ 29



Príklady detekcie vybraných vlastností

V IČ spektre detegujeme rôzne štruktúrne jednotky (prípadne ióny) viazané v molekulách a kryštáloch vo vzorke, môže ísť napr. o:

- ílová frakcia (identifikácia ílových minerálov)
- karbonáty (uhličitaný)
- zastúpenie konkrétnych funkčných skupín v rámci štruktúr pôdnej organickej hmoty
- vlastnosti pôd dôležité z pohľadu hodnotenia kontaminácie ŽP (napr. sírany, kyanidy)

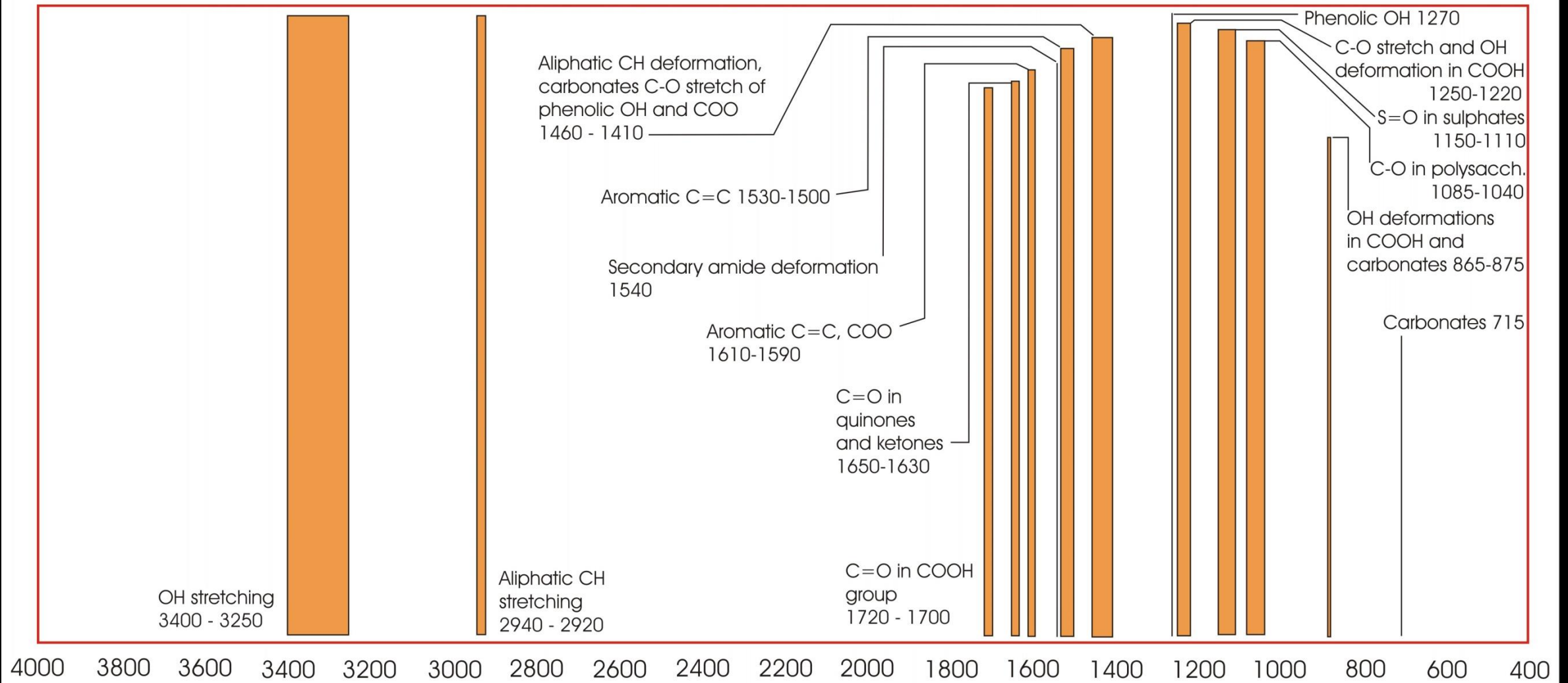
Prejavy uvedených parametrov pôd **možno** v spektre pozorovať a **hodnotiť po kvalitatívnej stránke**, alebo prostredníctvom určitej kalibračnej metódy **analyzovať kvantitu**

Vlastnosti pôdnej organickej hmoty

- na rozdiel od minerálov, ktorých vibrácie sa v IČ spektre prejavujú špecifickým sledom absorpcií (spôsobenej vibráciou celej mriežky minerálu → efekt „fingerprint“), **vibrácie organických funkčných skupín sú vo väčšej miere nezávislé na zvyšku molekuly ktorej sú súčasťou**
- organických funkčných skupín je však veľmi veľa a ich **absorpčné pásy sa navzájom prekrývajú**

Vlastnosti pôdnej organickej hmoty

Interpretation of the FTIR spectra after Stevenson (1982), Orlov (1985) and Niemeyer (1992)



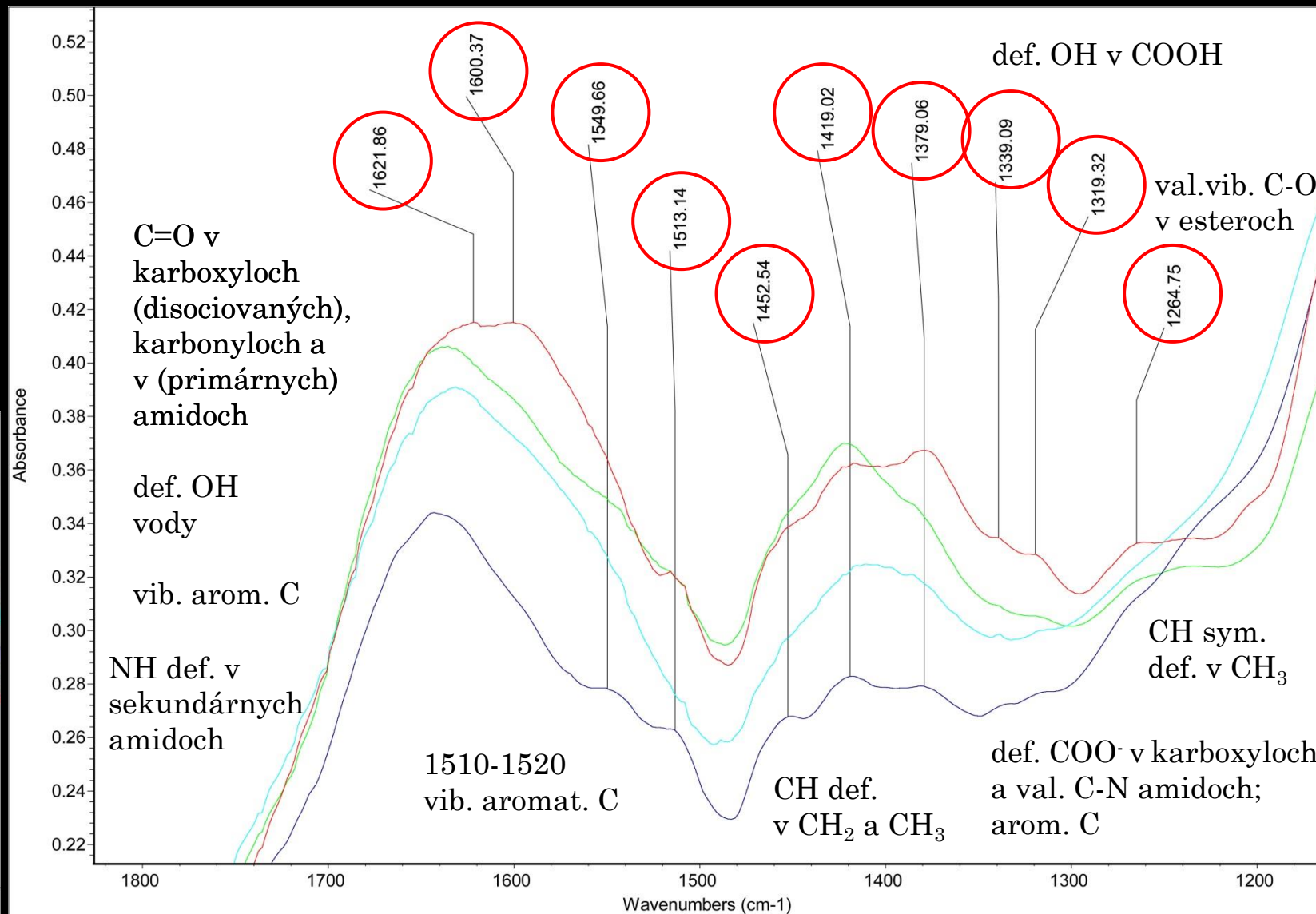
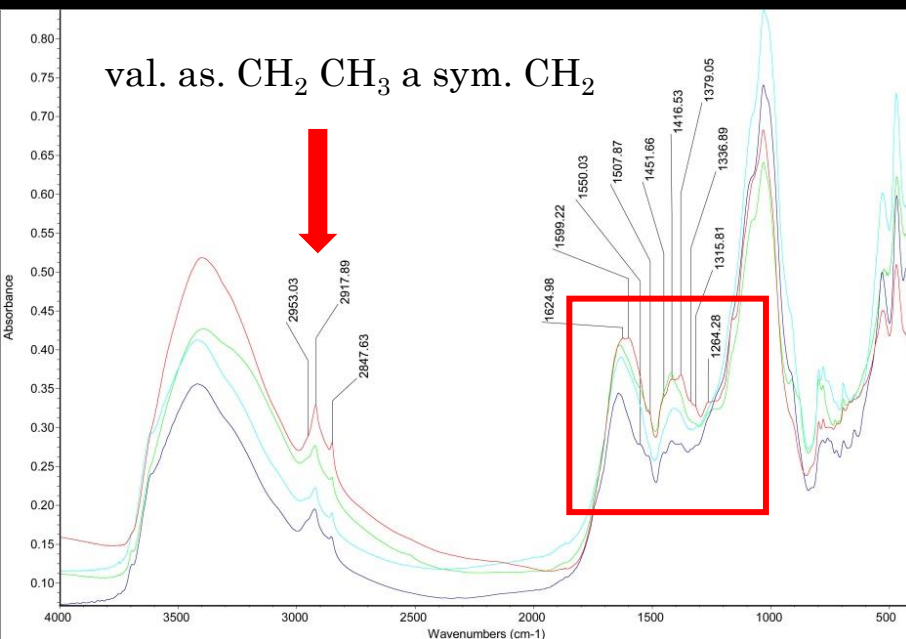
Genéza humusového horizontu v neutrálnych / mierne alkalických podmienkach (slatinné organozeme)

Ohrady; $C_{org} = 29,25 \%$

Rojkov; $C_{org} = 20,74 \%$

Topoľníky; $C_{org} = 13,7 \%$

Šúr; $C_{org} = 20,12 \%$



The figure displays an infrared (IR) spectrum of polyacetylene, showing four distinct traces (blue, red, green, and magenta) representing different samples or conditions. The x-axis represents Wavenumbers (cm⁻¹) from 4000 to 500, and the y-axis represents Absorbance from 0.00 to 1.00. The spectrum shows characteristic absorption bands for polyacetylene, including C-H stretching around 2900 cm⁻¹, C≡C stretching around 2100 cm⁻¹, and various C-H bending and C-C stretching modes in the fingerprint region (1500-500 cm⁻¹). The following table lists the labeled peak wavenumbers:

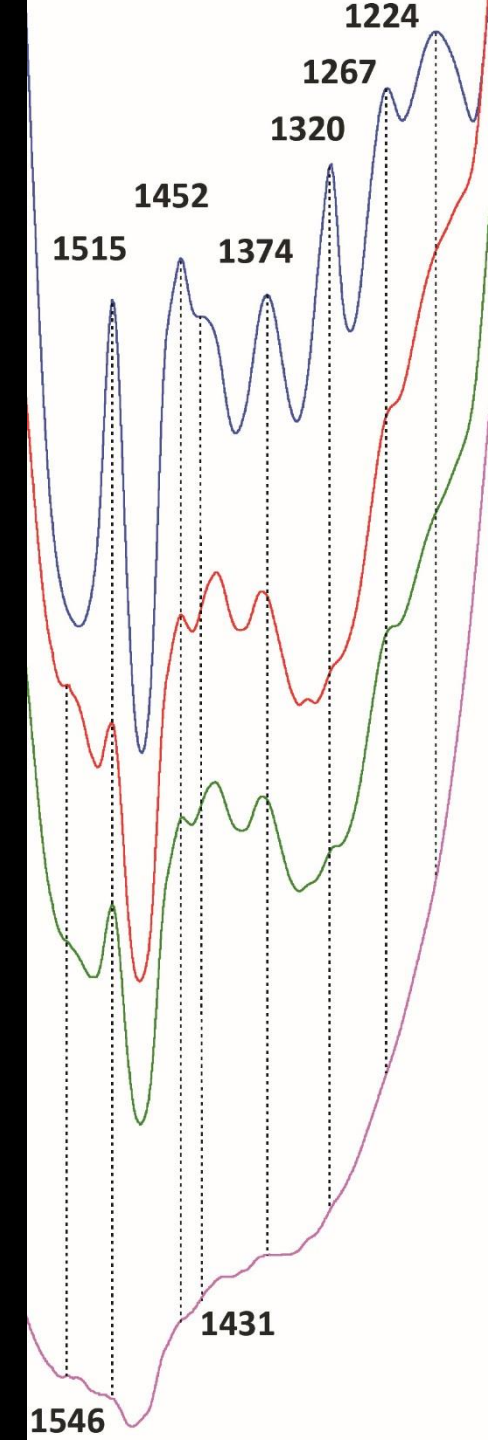
Wavenumber (cm ⁻¹)
2922.58
2852.31
1732.73
1622.64
1514.90
1451.66
1430.58
1374.37
1320.49
1266.62
1224.46
1076.90

horizonty:

2. drvina
(C_{org} = 33 %)

3. melina (C_{org} = 27 %)

4. A hor.
(C_{org} = 7 %)

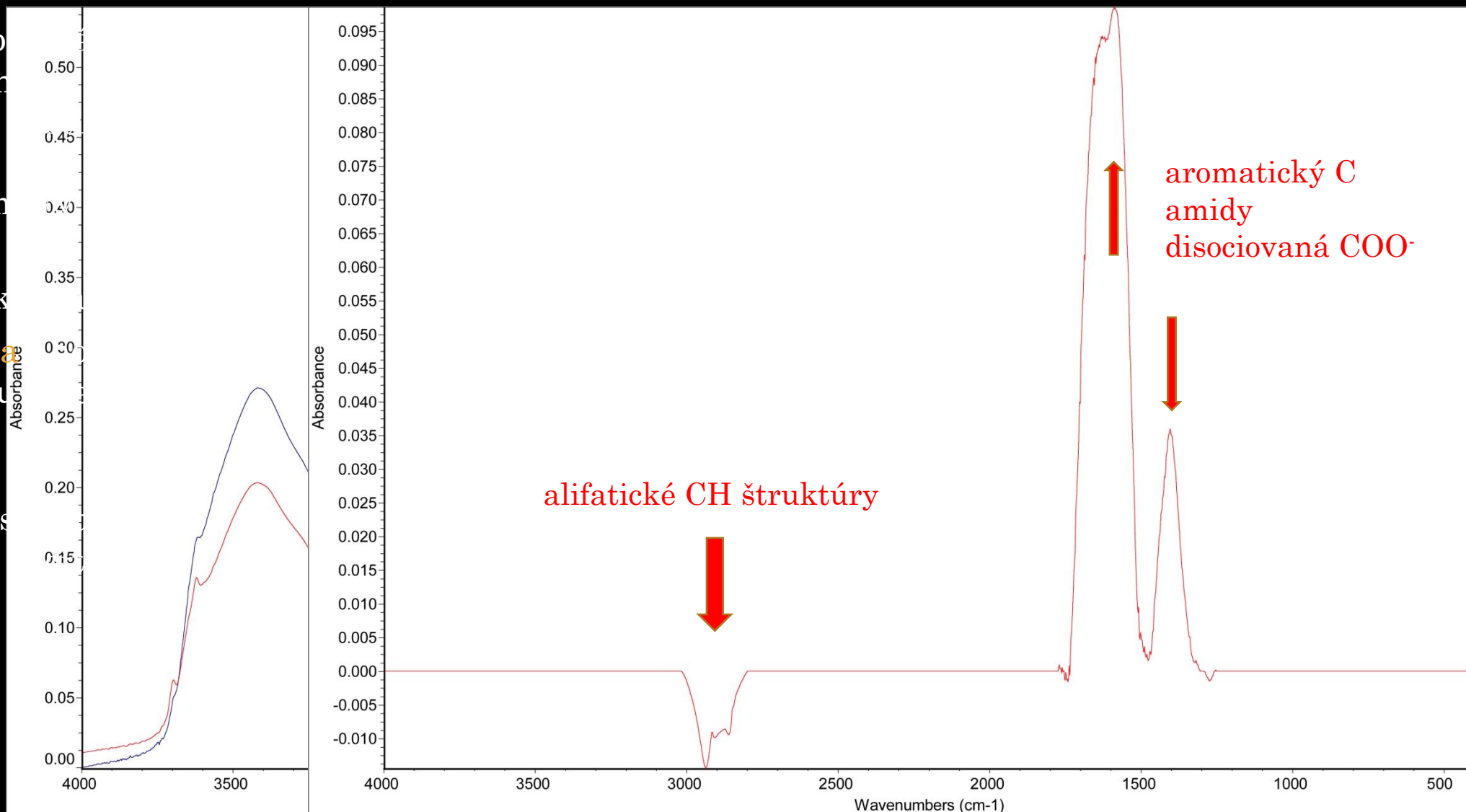


Porovnanie kvality humusu po stránke zastúpenia funkčných skupín (moor vs. mull)



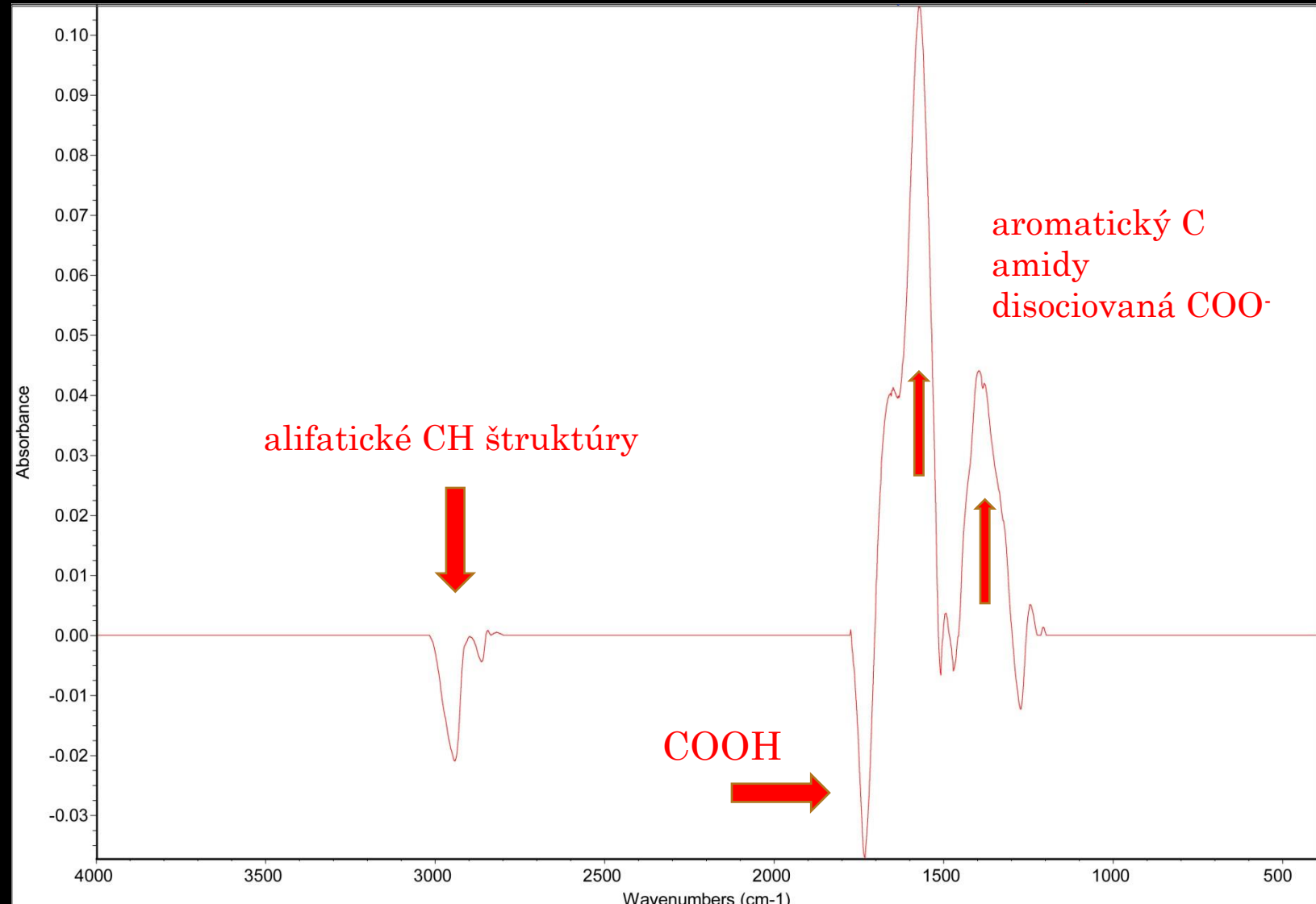
Porovnanie kvality humusu po stránke zastúpenia funkčných skupín (moor vs. mull): Vysoké Tatry ($C_{org}=13,68\%$) vs. Topoľníky ($C_{org}=13,7\%$)

1. Vymedzenie spás a odčítanie „anorganickej“
2. Kvantifikácia m napr.:
 - a. Integráciou pík
 - b. Sčítaním (suma absorbancie v u intervaloch
3. Jednotlivé org. s možné od seba



Porovnanie kvality humusu po stránke zastúpenia funkčných skupín (moor vs. mull): B. Mikuláš ($C_{org}=30,18\%$) vs. Ohrady ($C_{org}=29,25\%$)

1. Vymedzenie spektrálnych pásov a odčítanie „anorganickej“ časti spektra
2. Kvantifikácia miery absorpcie, napr.:
 - a. Integráciou pík, alebo
 - b. Sčítaním (**suma**) hodnôt **absorbancie** v uvedených intervaloch
3. Jednotlivé org. spektrá je možné od seba odčítať



Identifikácia disociácie karboxylových skupín pôdnej org. hmoty

Spektrum fulvokyseliny:

1. pH = 2

2. pH = 6

Šípky vyjadrujú zmeny pozície píkuv ku ktorým dôjde následkom disociácie COOH

V niektorých prácach autori pozorovali, že absorpcia v okolí 1600 a 1400 cm^{-1} narastá aj v dôsledku tvorby **väzby medzi COO⁻ a kationmi kovov** (Cu, Pb, Zn) (Zhang et al., 2012; Cruz-Guzmán et al., 2003)

