

**České vysoké učení technické v Praze**

**Fakulta stavební**

**Czech Technical University in Prague**

**Faculty of Civil Engineering**

**Ing. Milena Pavlíková, Ph.D.**

**Uplatnění infračervené spektroskopie v analýze stavebních materiálů**

**Application of Infrared Spectroscopy in Building Materials Analysis**

## Summary

Investigation of existing buildings as well as the testing of the materials, from which they are constructed, constitutes a high proportion of work in the civil engineering. This area requires the availability of a wide range of testing techniques suitable for providing detailed information on both the chemical and physical conditions of the constituent materials of the building structure. These techniques are needed to detect cracking, voids, corrosion, or other forms of degradation and to identify the reasons for such problems. In most cases, these investigations involve existing residential, commercial, and historical buildings. Therefore, it is necessary to use nondestructive techniques to obtain quick and accurate information.

The vibration spectrum is considered to be a unique physical property and characteristic of the molecule. Infrared spectroscopy (IRS) with Fourier's transformation belongs to the quick and highly sensitive nondestructive analytical methods. Several methods and techniques of IRS make possible to qualitatively and quantitatively analyse material sample of all states of matter. Using IRS, quality of final and intermediate products as well as on-line monitoring of technological processes and manufacturing is possible. The verification of raw materials and screening of products uniformity is also important and typical application of IRS.

This lecture deals with principles, methods and application of IRS with the specific intention to analysis of building materials. At first, the theoretical principles of IRS are briefly described with specific attention to definition of molecular vibration and quantum harmonical and inharmonical oscillator. Then, the explanation of infrared spectra formation including the effects of experimental conditions and parameters on the spectra peak shape is introduced. There are also presented composition and function of particular components of infrared spectrometer. The specific attention is paid to the FTIR spectrometer with ATR technique, which is the most modern measurement method of IRS. Finally, the practical examples of IRS application for analysis of building materials are presented.

## Souhrn

Poměrně důležitou roli ve stavebnictví hraje výzkum stávajících konstrukcí a budov či testování konstrukčních materiálů. Tato oblast vyžaduje dostupnost celé řady testovacích metod vhodných pro poskytnutí detailních informací o chemickém a fyzikálním složení materiálů zabudovaných ve stavební konstrukci. Mezi hlavní činnosti spadá detekce prasklin, trhlin, projevů koroze a dalších forem degradace a identifikace příčin těchto problémů. Ve většině případů se jedná o budovy komerční, rezidenční nebo historicky cenné. Pro získání rychlých a přesných informací je proto nezbytné užívat nedestruktivní techniky.

Vibrační spektrum je charakteristikou každé molekuly a její jedinečnou fyzikální vlastností. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací náleží k rychlým a vysoce citlivým nedestruktivním analytickým metodám. Množství metod a technik infračervené spektroskopie umožňuje analyzovat kvalitativně i kvantitativně vzorky všech skupenství. Pomocí infračervené spektroskopie se kontroluje kvalita produktů i meziproductů, je možné on – line sledovat výrobu a testovat hotové výrobky. K důležitým aplikacím patří také verifikace vstupních surovin a kontrola uniformity produktů.

Tato přednáška se zabývá principem, metodami a použitím infračervené spektroskopie se zaměřením na analýzu stavebních materiálů. Nejprve jsou stručně popsány teoretické základy infračervené spektroskopie s důrazem na vysvětlení pojmů vibrace molekul a kvantový harmonický a anharmonický oscilátor. Následuje popis vzniku infračervených spekter včetně vlivu experimentálních podmínek a parametrů na tvar spektrálního pásu. Dále je prezentováno složení a funkce jednotlivých komponent infračerveného spektrometru. Zvláštní pozornost je pak věnována FTIR spektrometru s ATR technikou, který představuje nejmodernější měřicí metodu infračervené spektroskopie. V závěru jsou prezentovány praktické aplikace infračervené spektroskopie při analýze stavebních materiálů.

**Klíčová slova**

spektroskopie, porézní stavební materiály, FTIR spektrometr, ATR krystal, spekulární reflektance, difúzní reflektance, infračervené spektrum, vibrační spektrum, vibrace molekul, oscilátor.

**Keywords**

spectroscopy, porous building materials, FTIR spectrometer, ATR crystal, specular reflectance, diffuse reflectance, vibrating spectrum, molecular vibration, oscillator.

## Obsah

1.	Úvod.....	6
2.	Teoretické základy IČ spektroskopie.....	7
2.1	Vibrace molekul.....	8
2.2	Kvantový harmonický a anharmonický oscilátor.....	11
3.	Vznik infračervených spekter.....	14
3.1	Měření závislosti a grafická prezentace spekter .....	15
3.2	Vliv experimentálních podmínek a parametrů na tvar spektrálního pásu .....	18
4.	Infračervený spektrometr.....	18
4.1	FTIR spektrometr s ATR technikou.....	21
4.2	Příprava vzorků pro měření.....	24
5.	Praktická aplikace infračervené spektroskopie.....	25
5.1	Sledování karbonatace vápenných omítek .....	25
5.2	Analýza penetračních materiálů.....	27
5.3	Hydratace cementového slínku .....	28
5.4	Analýza historické malty .....	29
5.5	Analýza posypové soli .....	30
5.6	Ukázka analýzy různých typů stavebních materiálů a surovin	31
6.	Závěry a trendy budoucího výzkumu .....	33
7.	Použitá literatura.....	34
8.	Poděkování .....	35

## 1. Úvod

Metoda infračervené spektroskopie se řadí do rozsáhlé skupiny optických instrumentálních metod, jež jsou založeny buď na interakci vzorku s elektromagnetickým zářením, nebo na vyzařování elektromagnetického záření vzorkem. Název optické metody pochází z období, kdy se pro analytické účely využívala převážně viditelná složka elektromagnetického záření. V současné době se soubor těchto metod rozrostl o postupy pracující s elektromagnetickým zářením v širokém rozsahu vlnových délek, od záření rentgenového až po radiofrekvenční. Spektroskopické metody jsou spojeny s absorpcí, nebo spontánní či stimulovanou emisí elektromagnetického záření.

Infračervená spektroskopie dále náleží ke skupině nedestruktivních analytických metod, neboť zkoumaný vzorek není analýzou poškozen. Získané hodnoty vibračních energií mají souvislost s pevností vazeb, molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tzn. s molekulovou strukturou. Přestože infračervená spektroskopie bývá využívána při zkoumání makroskopických vzorků, její podstatou je interakce mikročástic tvořících tento makroskopický objekt s infračerveným zářením.

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací nabízí rychlost a citlivost měření a použití široké řady metod. Tato skutečnost pak umožňuje rutinní sběr spekter vzorků, jejichž analýza byla donedávna příliš obtížná nebo dokonce nemožná [Horák a kol., 1976]. Aby se dosáhlo co nejlepšího využití moderních přístrojů, je nutné pro každý určitý vzorek zvolit vhodnou techniku. Ke studiu filmů na zrcadlících plochách či sledování reflexe na velkých površích jako jsou barvy a polymery se užívá s výhodou metoda spekulární (zrcadlové) reflexe. Nejflexibilnější technikou je potlačená celková reflektance (ATR), nebo – li mnohočetná vnitřní reflexe (MIR). Nejčastěji se využívá k získání infračervených spekter silně absorbujících kapalin, sytkých vzorků či tlustších vrstev, např. polymerů. Metoda difúzní reflektance je vhodná k automatizaci a jsou dostupná taková příslušenství, která umožňují proměření celé série vzorků za sebou bez zásahu obsluhy. Takto se dají měřit vysoce rozptylující materiály, např. tuhé polymery, pryskyřice atd.

Porézní stavební materiály představují širokou škálu chemicky i fyzikálně velice různorodých látek, které dovolují využít všechny možnosti nabízené FTIR spektrometrií a dostupných příslušenství.

## 2. Teoretické základy IČ spektroskopie

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se zkoumanou hmotou. V případě pohlcení fotonu studovaným objektem se jedná o absorpční infračervenou spektroskopii, pokud dojde k vyzařování fotonu jde o emisní infračervenou spektroskopii. Infračervené záření představuje elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 12 500 až 5 – 10  $\text{cm}^{-1}$  a vlnových délek 800 nm až 0,5 mm. Podle vžitých konvencí se z praktických důvodů dělí infračervená spektroskopie podle vlnových délek na dalekou (FIR z angl. far infrared), 12 500 až 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , střední (MIR z angl. middle infrared), 4 000 až 200  $\text{cm}^{-1}$ , a blízkou (NIR z angl. near infrared), 250 až 5  $\text{cm}^{-1}$  [Messerschmidt and Hartcock, 1988]. Infračervené záření v oblasti FIR má nejnižší energii, postačující pouze pro změny rotační energie molekuly, popř. na excitaci energeticky nejméně náročných vibrací, jako jsou torzní kmity, slabé mezimolekulové interakce apod. tato oblast je především oblastí rotačních spekter a má praktický význam zejména pro teoretickou chemii a molekulovou fyziku. Oblast MIR je z hlediska analytických aplikací nejdůležitější, leží v ní většina fundamentálních vibrací. Tato oblast poskytuje informace v oblasti strukturní diagnostiky, charakterizace a identifikace látek. Fotony v NIR oblasti mají nejvyšší energii, a proto mohou molekuly excitovat do vyšších vzbuzených vibračních stavů. Tato oblast má velký analytický význam zejména v oboru kvantitativní analýzy [Schrader, 1995].

Energie fotonů infračerveného záření (1 – 60 kJ/mol) nepostačuje pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale je dostatečná ke změně vibračního či rotačního stavu ozařované molekuly. Vznik spekter souvisí tedy s vnitřním vibračním pohybem atomů v molekule, odtud pochází také obecný název „vibrační spektroskopie“ [Volkenštejn, 1962].

Prochází – li elektromagnetické záření bodem v prostoru, lze v tomto bodě sledovat periodickou změnu intenzity elektrického a magnetického pole, přičemž změny intenzit obou polí se dějí v rovinách na sebe kolmých [Klouda, 2003]. Elektromagnetické záření je nositelem energie šířící se směrem daným paprskem záření. Postupující záření se vždy dostává do bodu, v němž nabývá intenzita i směr jednoho z polí stejných hodnot jako v bodě výchozím. Vzdálenost mezi těmito body se označuje jako délka vlny  $\lambda$  (m). Pokud je změna intenzity v bodech paprsku harmonická, vyznačuje průběh změny intenzity mezi oběma body sinusoida. Maximální kolmá vzdálenost bodu na sinusoidě od paprsku se označuje jako amplituda.

Energie transportovaná zářením je dána součtem čtverců amplitud elektrické a magnetické složky. Doba, za kterou dosáhne v jednom bodě buď elektrický nebo magnetický vektor téhož stavu, se nazývá perioda  $T$  (s), jejíž převrácená hodnota se označuje jako frekvence  $f$  ( $s^{-1}$ ), častěji však kmitočet  $\nu$  (Hz). Výraz  $2\pi T/t$  je fáze, kde  $t$  je čas v sekundách. Dále je elektromagnetické záření charakterizováno rychlostí:

$$c = \nu \cdot \lambda . \quad 2.1$$

Nejvyšší rychlosti dosahuje záření ve vakuu ( $c=299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Ve všech ostatních prostředích je rychlost záření nižší. Při přechodu z prostředí do jiného prostředí se mění rychlost záření, avšak kmitočet (frekvence), jako základní charakteristika záření, zůstává stejný. Z výše uvedeného vztahu tedy vyplývá, že se musí změnit vlnová délka záření. Vlnové délky se určují vzhledem ke standardům, tzv. vlnovým normánálům. Primárním standardem je od roku 1960 vlnová délka oranžové čáry izotopu kryptonu  $\text{Kr}^{86}$  605,780 2106 nm ve vakuu [Polej, 1988]. Počet kmitů, nebo vlnových délek, připadajících na délkovou jednotku, tradičně 1m, se nazývá vlnočet  $\tilde{\nu}$ .

## 2.1 Vibrace molekul

Specifická forma molekulového pohybu, při kterém se periodicky mění polohy atomů v molekule a molekula se chová jako pružné těleso, se nazývá molekulová vibrace [Califano, 1976]. Obecně existují tři druhy pohybů, které mohou molekuly vykonávat:

1. Translaci, kdy se molekula pohybuje v prostoru jako celek určitým směrem a rychlostí. Lze ji popsat jako pohyb těžiště molekuly pomocí tří údajů složek rychlosti v kartézské souřadné soustavě. Molekula má tudíž tři translační pohybové stupně volnosti. Při tomto pohybu zůstává zachována vnitřní konfigurace atomů v molekule i orientace molekulových os vůči souřadnému systému. S translací je spojena translační kinetická energie molekuly.
2. Rotaci, při které zůstává zachována poloha těžiště molekuly v prostoru i vnitřní konfigurace atomů v molekule. Periodicky se však mění prostorová fixace jednotlivých atomů, jež leží mimo rotační osu. Molekula může rotovat kolem některé ze tří os procházejících těžištěm molekuly. Obecně má molekula tři rotační stupně volnosti, vyjma lineárních molekul. Ty mají pouze dva



rotační stupně volnosti, neboť rotace kolem vlastní osy molekuly není molekulovou rotací.

3. Vibraci, jež je specifickou formou vnitřně molekulového pohybu. Molekula se chová jako pružné těleso a periodicky se mění konfigurace atomů v molekule, tedy délka vazeb a vazebné úhly. Zůstává zachována poloha těžiště v prostoru. V diatomické molekule má vibrační pohyb jedinou formu, tzv. vibrační mod, tudíž má jeden vibrační stupeň volnosti. Popis vibrační molekul s více atomy než dvěma je již složitější.

Vibrace a rotace molekul se řídí zákony kvantové mechaniky, ale protože se jedná o pohyby pomalé, lze je dobře popsat metodami klasické mechaniky s pomocí tzv. mechanického modelu molekuly. Vibraci dvouatomové molekuly si lze představit jako vibraci dvou hmotných bodů s hmotnostmi  $m_1$  a  $m_2$ , které jsou navzájem spojeny ideální pružinou, vazbou, ve vzdálenosti  $r$ . Tento pohyb popisuje následující rovnice:

$$x = x_0 \cdot \sin 2\pi \nu_v \cdot t, \quad 2.1.1$$

kde  $x_0$  je amplituda vibrace (m),  $\nu_v$  je vibrační frekvence (Hz) a  $t$  je čas (s).

Síla  $F$  (N), která vrací atomy zpět do rovnovážné polohy, je úměrná výchylce  $x$  (m) podle vztahu:

$$F = -kx = \mu \frac{d^2x}{dt^2}, \quad 2.1.2$$

kde  $k$  je potenciálová (silová) konstanta a  $\mu$  je redukovaná hmotnost ( $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ ) (kg).

Pro vibrační frekvenci platí Hookův zákon:

$$\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad 2.1.3$$

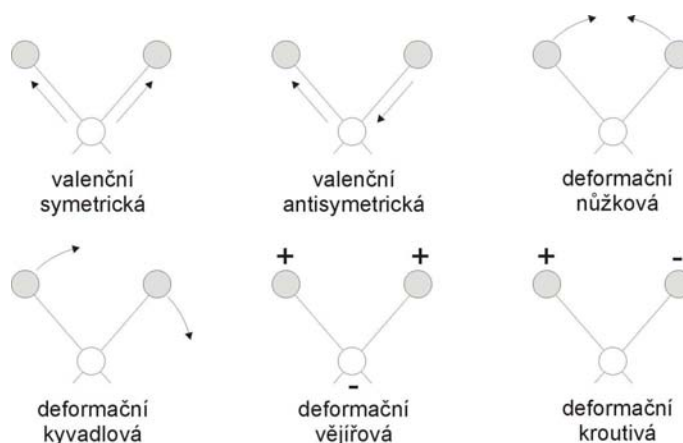
Pokud má molekula minimální obsah energie, pak se atomy nachází v klidu, nevibrují a zaujímají polohy tzv. rovnovážné konfigurace. Po dodání energie, např. ozáření, dojde k vychýlení atomu. Tento atom a posléze postupně další atomy v molekule začnou vykonávat velice složitý komplexní vibrační pohyb. Jedná se o pohyb složený, jež lze popsat jako součet (superpozici) určitého počtu jednodušších kmitavých pohybů, při kterých všechny atomy molekuly vibrují určitou stejnou frekvencí a ve stejné fázi, tzn. procházejí současně rovnovážnými polohami a body zvratu při vibraci. Tyto jednotlivé na sobě vzájemně nezávislé kmity se označují jako normální vibrace. Obecně platí, že normální vibrace se účastní všechny atomy v molekule [Gans, 1971]. Často však nastává situace, při které je vibrační pohyb v molekule rozprostřen nerovnoměrně, je lokalizován do určité části molekuly, do jediné vazby či vazebného úhlu. Pak se jedná o tzv. charakteristické vibrace, které mají mimořádný význam pro praktické analytické aplikace. Jejich existence ve spektru indikuje přítomnost konkrétních skupin atomů v molekule, např. OH, C=O, C≡N atd.

Počet normálních vibrací je dán tzv. počtem vibračních stupňů volnosti ( $n$ ), které závisí na počtu atomů v molekule ( $N$ ) a jejich prostorovém uspořádání. Pro nelineární molekuly je roven  $3N-6$ , lineární molekuly mají o jednu vibraci více tj.  $3N-5$ .

Molekulové vibrace lze klasifikovat, popsat a pojmenovat pomocí vztahů mezi symetrií vibrací a prvky symetrie molekul. V molekulové fyzice a teoretických oborech spektroskopie se užívá rigorosní způsob klasifikace pomocí teorie grup se zavedením tzv. normálních vibračních souřadnic. V chemické analýze postačuje jednodušší princip v použití tzv. valenčně silových souřadnic. Při tomto způsobu klasifikace jsou vibrační výchylky atomů definovány jako změny délek vazeb nebo velikosti vazebných úhlů, čímž se popis molekulových vibrací dostává do vztahu ke struktuře molekuly. Při tzv. valenčních vibracích ( $\nu$ ) se atomy pohybují ve směru vazeb, tudíž se nejvíce mění délky vazeb. Dále se atomy mohou pohybovat přibližně ve směru kolmém na vazby, dochází převážně ke změnám vazebných úhlů. Jedná se tzv. vibrace deformační ( $\delta$ ). Obecně se vyskytují oba typy vibrací současně, jedna však může převažovat.

U symetrických molekul se dále rozlišuje valenční vibrace symetrická a antisymetrická [Muck, 1987]. Deformační vibrace se blíže klasifikují podle toho, zda pohyb vibrujících atomů probíhá ve významné rovině symetrie molekuly nebo kolmo na tuto rovinu, na vibrace rovinné ( $\delta$ ) a mimorovinné

( $\gamma$ ). Vibrace, při kterých dochází ke kroutivým kyvům dvou částí molekuly vůči sobě, se označují jako kroutivé či torzní ( $\tau$ ). Jednotlivé typy vibrací zobrazuje Obr. 2.1.1.



Obr. 2.1.1 Znáornění vibračních pohybů molekuly z pohledu klasické fyziky

Z energetického hlediska mají valenční vibrace podstatně vyšší energii než vibrace deformační, následují vibrace rovinné, dále mimorovinné a nejméně energeticky náročné jsou vibrace torzní. Závislost celkové energie vibrující molekuly na délce vazby se nazývá potenciálová křivka, jež má v ideálním případě tvar paraboly s minimem pro  $r=r_0$ .

## 2.2 Kvantový harmonický a anharmonický oscilátor

Objekty mikrosvětla podléhají zákonům kvantové mechaniky, což znamená, že jejich vibrační energie je kvantována. Molekula může tudíž nabývat pouze určitých diskrétních hodnot vibrační energie, které lze vypočítat řešením příslušné Schrödingerovy rovnice [George a McIntyre, 1987]. Molekula se může nacházet v různých energetických stavech a dosazením potenciální energie do Schrödingerovy rovnice se dá určit, které energetické stavy molekuly jsou možné a které přechody mezi energetickými stavy jsou dovolené. Pro biatomickou molekulu v harmonické aproximaci s vibračním kvantovým číslem  $v$  je energie stavu, hladina vibrační energie, definována jako:

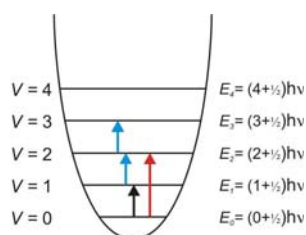
$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = h \nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad 2.2.1$$

Absorpce elektromagnetického záření nastává u harmonického oscilátoru pouze v případě, kdy se kvantové číslo  $v$  mění o jedničku ( $v=0, 1, 2$ ). Proto má molekula, vibrující jako harmonický oscilátor, pouze jednu vibrační frekvenci. Hladina pro  $v=0$  má nejnižší energii a nazývá se základní vibrační stav, hladiny pro  $v>0$  jsou vzbuzené, excitované, vibrační stavy. Děje, při kterých se mění vibrační energie molekuly se označují za vibrační přechody, viz. Obr. 2.2.1. Přechodům ze základního stavu do prvního vzbuzeného stavu se říká fundamentální, jsou nejpravděpodobnější, neboť za laboratorní teploty je převážná část molekul v základním vibračním stavu. Populace molekul v jednotlivých energetických stavech je dána Maxwel – Boltzmannovým distribučním zákonem:

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp(-\Delta E / kT), \quad 2.2.2$$

kde  $N_1$  a  $N_0$  je počet molekul na vibračních hladinách s kvantovým číslem 0 a 1,  $\Delta E$  je rozdíl energií obou vibračních hladin,  $T$  je termodynamická teplota (K) a  $k$  je Boltzmanova konstanta.

Energie fundamentálních přechodů odpovídá fotonům v MIR.



Obr. 2.2.1 Znázornění energetických hladin a vibračních přechodů harmonického oscilátoru

a) 0-1 – fundamentální přechod, b) 1-2 a 2-3 – horký přechod, c) 0-2 – svrchní přechod

Skutečné molekuly však nevibrují jako harmonický oscilátor, což se projeví výskytem vibrací s násobným vlnočtem (harmonické) a součtových vibrací (kombinačních) vedle základní frekvence.

Chemické vazby atomů v reálných molekulách jeví větší růst energie při stlačování než při prodlužování. Při překročení určité hodnoty vibrační energie vazba praskne a molekula disociuje na ionty či atomy. Potenciálová křivka reálných molekul je ve skutečnosti asymetrická či – li anharmonická, tudíž se reálné molekuly přibližují vlastnostem harmonického oscilátoru v určité míře pouze při nízkých hodnotách vibračního kvantového čísla, kde lze potenciálovou křivku v okolí minima aproximovat částí paraboly.

V důsledku asymetrie potenciálu přestává být vibrace molekuly harmonická, sinusová, a stává se anharmonickou, což vede k určitým změnám v kvantování hladin vibrační energie a v pravděpodobnosti vibračních přechodů. Rovnice pro energetické stavy anharmonického oscilátoru má tvar:

$$E_v = h\nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right) + xh\nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad 2.2.3$$

kde první člen vyjadřuje hodnotu energie pro harmonický oscilátor, další členy zohledňují anharmonicitu,  $x$  je konstanta anharmonicity, která pro jednoduché vazby nabývá hodnot v rozmezí 0,01 – 0,05.

Zavedením anharmonicity přestávají být hladiny vibrační energie ekvidistantní, ale s rostoucími hodnotami vibračního kvantového čísla se hladiny zhušťují. Dalším důsledkem anharmonicity je výskyt vibračních přechodů mezi nesousedícími vibračními hladinami. Tyto přechody se nazývají vyšší (svrchní) harmonické, overtony. Jejich absorpční intenzita je ve spektrech podstatně nižší než pro fundamentální přechody a klesá s rostoucím řádem overtonu 20 – 100 krát na každý řád overtonu.

V polyatomických molekulách je jejich celková vibrační energie dána sumou  $3N-6$  nebo  $3N-5$  vibrací, přičemž pro každou vibraci existuje příslušné vibrační kvantové číslo  $v_i$ , tudíž vibrační energie molekuly je funkcí souboru vibračních kvantových čísel [Bellamy, 1958]. Kromě fundamentálních a horkých přechodů a overtonů se u polyatomických molekul, na rozdíl od biatomických molekul, vyskytují vibrační přechody

označované jako kombinační pás. U těchto přechodů se energie jednoho fotonu využívá k současné excitaci dvou i více vibračních kvantových čísel a jim příslušejících stavů vibrační energie molekuly. Absorpční intenzita kombinačních pásů rychle klesá s rostoucím řádem, proto se ve spektrech projeví pouze některé overtóny a kombinační pásy 2. řádu.

Mimo vibračního pohybu rotuje molekula okolo osy procházející jejím těžištěm. Energie této rotace má velikost:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2, \quad 2.2.4$$

kde  $I$  je moment setrvačnosti ( $I = \mu r^2$ ) a  $\omega$  je úhlová rychlost rotace.

Rotační energie může nabývat pouze určitých hodnot:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad 2.2.5$$

kde  $J$  je kvantové číslo ( $J=0, 1, 2, 3, \dots$ ). K absorpci nebo emisi elektromagnetického záření dochází pouze tehdy, pokud se kvantové číslo  $J$  mění o jedničku.

Z uvedeného je zřejmé, že se rotační spektrum projeví soustavou linií, jejichž vlnočty leží v intervalu 0 až  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Rotace jsou v interakci s vibracemi, jež se projevují ve tvaru infračervených vibračních pásů.

### 3. Vznik infračervených spekter

Při interakci polychromatického infračerveného záření s molekulou bude absorbováno či emitováno pouze záření, jehož energie odpovídá rozdílu mezi jednotlivými vibračními hladinami příslušného oscilátoru. Molekuly pohlcují pouze fotony, jejichž energie vyhovuje Bohrově rezonanční podmínce:

$$E^{fot} = h\nu = \Delta E_v. \quad 3.1$$

Jestliže energie fotonů rezonuje s rozdílem energie nějakých dvou vibračních nebo rotačně vibračních stavů molekuly, nebo – li pokud frekvence zdroje odpovídá určitému energetickému rozdílu hladin, dojde k absorpci a v infračerveném spektru se objeví absorpční pás [Setnička a Matějka, 2006]. Další omezující podmínky pro absorpci záření vyplývají ze zákonů elektrodynamiky a vztahů mezi symetrií vibrací a symetrií molekul a jsou obsaženy v tzv. výběrových pravidlech. Je – li splněna základní rezonanční podmínka, využije molekula při interakci s fotonem jeho energii k přechodu z nižší vibrační hladiny na hladinu vyšší. Experimentálně se projevy absorpce zkoumají porovnáním spektrálního složení dopadajícího a vystupujícího záření:

$$\Phi_{\nu} / \Phi_{\nu}^0 = f(\nu). \quad 3.2$$

Infračervené spektrum lze definovat jako závislost celkové energie absorbovaných nebo propuštěných fotonů infračerveného záření na energii jednoho fotonu absorbovaného záření.

### 3.1 Měřené závislosti a grafická prezentace spekter

Infračervené spektrum látky představuje závislost propustnosti (transmitance)  $T$ , absorpance  $A$ , popř. reflektance  $R$  na vlnočtu  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) či vlnové délce  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ).

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad R = \frac{\Phi_{\text{odraž}}}{\Phi_0}, \quad 3.3.1$$

kde  $\Phi_0$ ,  $\Phi$  a  $\Phi_{\text{odraž}}$  představují tok záření před a za květou a tok záření odražený vzorkem.

Oblasti absorpcí se označují jako absorpční pásy, jež se obvykle charakterizují polohou maxima či minima a relativní intenzitou. Transmitanční škála se s výhodou používá pro kvalitativní interpretaci spekter, neboť jsou dobře patrné i slabé pásy, zatímco absorbanční škála je nezbytná pro vyhodnocení kvantity. Z hlediska kvalitativní analýzy látek se infračervené spektrum vyznačuje dvěma významnými vlastnostmi:

1. ve svých detailech je charakteristické pro jednotlivé látky natolik, že prakticky neexistují dvě látky se zcela shodnými infračervenými spektry,
2. jednotlivé funkční skupiny se projevují ve spektru podobně, tudíž rozбором infračerveného spektra lze potvrdit či vyloučit přítomnost těchto skupin v molekule.

Vibrace molekul se vzájemně ovlivňují, tudíž poloha a intenzita linií se od molekuly k molekule liší, avšak značná část leží v oblasti 750 až 1 200  $\text{cm}^{-1}$ . Vedle těchto linií se ve spektru objevují linie charakteristické, málo ovlivněné okolními vibracemi, jichž se používá k identifikaci funkčních skupin. Pro identifikaci funkčních skupin v molekule se využívají tabulky vlnočtů charakteristických vibrací. Má-li být daná funkční skupina v molekule prokázána, musí být nalezeny všechny absorpční pásy, jež ji charakterizují, a měly by odpovídat i příslušné intenzity pásů [Coates, 2000]. Ve spektrální oblasti 3 700 až 2 500  $\text{cm}^{-1}$  se projevují valenční vibrace vazeb X – H, např. – OH kolem 3 650  $\text{cm}^{-1}$ . Níže, kolem 3 400  $\text{cm}^{-1}$ , leží pás valenčních vibrací volných vazeb N – H. Nejdůležitějšími vibracemi jsou v oblasti 2 700 až 3 100  $\text{cm}^{-1}$  valenční vibrace vazeb C – H. Pro oblast 2 500 až 2 000  $\text{cm}^{-1}$  je typická valenční vibrace trojné vazby, vazeb S – H a P – H. Oblast 2 099 až 1 550  $\text{cm}^{-1}$  odráží přítomnost sloučenin s dvojnou vazbou, C = C, C = O, C = N. Mezi vlnočty 1 500 až 670  $\text{cm}^{-1}$  se nacházejí pásy deformačních skupin, které jsou velmi silně závislé na okolních vazbách a celkové struktuře molekuly, tzv. oblast otisku prstů. Protože tyto vibrace určují vibrační chování celého skeletu molekuly, nenajdou se dvě látky, které by měly spektra shodná v této oblasti. Oblast pod 700  $\text{cm}^{-1}$  se využívá pro studium struktury molekul, neboť odráží torzní vibrace, tedy geometrické uspořádání. Projevují se zde také valenční vibrace vazeb C – Cl, C – Br, C – I, P – S, C – S, S – S a Si – Si [Wilson a kol., 1980].

Kvantitativní analýza látek pomocí infračervených spekter spočívá v co nejpřesnějším měření intenzit [Kössler, 1960]. Vztah mezi absorbancí látky rozptýlené v neabsorbujícím prostředí v závislosti na koncentraci  $c$  a tloušťce  $l$  je dán Lambert – Beerovým zákonem, který má při zahrnutí ztrát způsobených zeslabením díky odrazu a rozptylu světla tvar:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l + K(c, l), \quad 3.1.2$$

kde  $K$  je korekční člen a  $\varepsilon$  absorpční koeficient.



Na detektor při měření absorpce dopadá světlo, které není přísně monochromatické, ale obsahuje určitý interval vlnových délek. Navíc u vlnových délek srovnatelných se šířkou štěrbinou dochází ke zmenšení absorpce a rozšíření vibračního pásu. Skutečné absorpční koeficienty se proto od naměřených liší až o desítky procent [Brown, 1998].

Jako míry intenzity pásu se s výhodou používá plocha uzavřená absorpční křivkou, jež nezávisí na šířce štěrbin. Tato veličina se označuje jako integrální, neboli celkový absorpční koeficient:

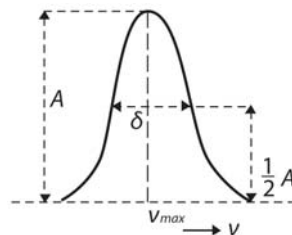
$$\alpha = \frac{1}{c.l} \int \ln \frac{\Phi_0}{\Phi} d\nu . \quad 3.1.3$$

Integrální absorpční koeficient vyžaduje přepočítání na nulovou koncentraci. Prakticky se stanovuje tak, že se změní plocha uzavřená absorpční křivkou při různých koncentracích a získané hodnoty se interpolují na nulovou koncentraci.

Některé metody stanovení absorpce využívají tvaru infračervené linie v kapalném a pevném stavu v podobě Lorenzovy křivky. Výraz pro integrální absorpční koeficient má tvar:

$$\alpha = \frac{1}{c.l} \int \frac{A}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta^2} d\nu , \quad 3.1.4$$

kde  $A$  je absorpce v maximu pásu a  $\delta$  je pološířka pásu, viz. Obr. 3.1.1.



Obr. 3.1.1 Charakteristiky píku

### 3.2 Vliv experimentálních podmínek a parametrů na tvar spektrálního pásu

Při měření na infračerveném spektrometru bývá kvalita spektra a jeho vypovídací hodnota významně ovlivněna jednak vnějšími podmínkami měření, např. teplota, vlhkost a koncentrace  $\text{CO}_2$ , tak i nastavenými parametry přístroje. Pokud bude nevhodně upravený vzorek nebo chybně zvolené nastavení přístroje může být výsledné spektrum zcela znehodnoceno výskytem deformovaných pásů a artefaktů.

Určování polohy maxima značně ovlivňuje rozlišení přístroje. Hodnota vlnočtového kroku musí být vždy menší nebo maximálně rovna polovině hodnoty rozlišení, a na rozdíl od rozlišení, je závislá na nastavených parametrech Fourierovy transformace. Podoba výsledného spektra dále závisí na nastavení spektrálního toku, počtu skenů i rychlosti pohybu zrcadla. Volba parametrů odpovídá skupenství studovaného vzorku a spektrální rozsah spektrometru je určen optickými materiály použitými pro kyvetová okénka nebo ATR krystal a jeho citlivost výběrem detektorů.

Aby nedocházelo ke zkreslení tvaru pásu, které může nastat při saturaci, musí se často měřit velmi tenké vrstvy látek (0,1-0,005 mm), nebo se vzorek rozpouští či ředí příslušným rozpouštědlem [Krofta a kol., 2001]. Organická rozpouštědla vhodná pro měření mají být propustná v co nejširším rozsahu spektra a jejich vlastní absorpce nesmí překrývat spektrum studovaného analytu. Těmto požadavkům vyhovuje např. chlorid uhličitý, sirouhlík a chloroform. Spektrálně nejvýhodnější je  $\text{CCl}_4$ , který nelze použít pro sledování v oblasti  $820 - 700 \text{ cm}^{-1}$ . Pro získání úplného spektra je nutné kombinovat měření ve více rozpouštědlech. Látky nerozpustné v organických rozpouštědlech se analyzují metodou suspenze v parafinovém oleji, metodou KBr tablety či technikou difúzní reflexe.

## 4. Infračervený spektrometr

V analytické spektroskopii je možné využít dva teoreticky i technicky rozdílné způsoby měření infračervených spekter. Disperzní způsob používá k získání spektrální informace monochromatické infračervené záření. Nevýhodou tohoto způsobu měření je nízká rychlost, citlivost i rozlišovací schopnost. Rozvoj výpočetní techniky spolu s technickými a ekonomickými podmínkami umožnil nahradit disperzní způsob získávání spekter způsobem interferometrickým. Soudobé spektrometry pracují s polychromatickým zářením a z fyzikálního hlediska je spektrometr interferometr. Spektrální

informace se získává matematickou analýzou tzv. multiplexního interferogramu pomocí Fourierovy transformace.

Optické přístroje používané v analytické chemii se obvykle skládají z několika základních částí. Monochromátoru, jež je tvořen vstupní a výstupní štěrbinou, dále zobrazovací optikou a dispergujícím systémem (základní optika). Dalšími součástmi přístroje jsou zdroje a detektory záření. V optické soustavě dochází ke ztrátám absorpcí v materiálu optiky a odrazem na plochách, na něž záření dopadá. Z tohoto důvodu musí být materiál optiky v pracovních oblastech vlnových délek dostatečně propustný. Ztráty odrazem se zmenšují, například antireflexními vrstvami nanesenými na povrch optických prvků. Odražené či difúzně rozptýlené záření se absorbuje na matně černých stěnách krytu přístroje [Kryšpín a Šimek, 1954].

Spektrometry FTIR (Fourier transformation infrared spectrometer) používají místo monochromátoru Michelsonův interferometr, jenž na principu interference zesiluje či zeslabuje záření z polychromatického zdroje. Jedna část paprsku dopadající na polopropustný dělič paprsků (vyroben z KBr), se od něj odráží na pevné zrcadlo, zde se odráží a vrací se zpět k děliči paprsků. Druhá část paprsku prochází přes dělič, odráží se od pohyblivého zrcadla zpět. Zde se setkává s první částí paprsku a dochází k interferenci, čímž se paprsky ve stejné fázi zesilují. Postupně se mění vzdálenost pohyblivého zrcadla, tím se mění i vlnové délky zesíleného záření. Zpracovaný signál počítač upraví pomocí Fourierovy transformace na absorpční infračervené spektrum.

Zobrazovací optika má za úkol odrážet záření v pracovním rozsahu vlnových délek. Rovinná zrcadla slouží ke změně směru svazku paprsků při zachování geometrických vlastností svazku. Dutá zrcadla spolu s čočkami tvoří součást zaostřovacího systému, tj. vytvářejí zvětšený nebo zmenšený obraz zdroje na cestě svazku paprsků přístrojem. Odrazné vrstvy jsou vyrobeny nejčastěji z hliníku nebo stříbra, pro infračervenou oblast ze zlata. Přístroje bývají také často vybaveny odrazovými hranoly, které reflexí na vnitřních nebo vnějších stěnách mění směr paprsků, a dále clonami, jež omezují průřez svazku paprsků a odstiňují okrajové oblasti čoček, čímž se zlepšuje kvalita obrazu.

Pro dispergující systém se používají lámavé hranoly, které slouží k rozdělení polychromatického svazku rovnoběžných paprsků podle vlnových délek na

základě lomu (refrakce). Z hranolu vystupují svazky různých vlnových délek různými směry. Hranoly mohou být konstruovány z izotropního materiálu, jednoduché, nebo z několika hranolů různého materiálu. Mřížka plní tutéž funkci jako hranol, avšak na základě ohybu (difrakce). Mřížku tvoří řada štěrbin s konstantní vzdáleností středů  $d$ , tzv. mřížková konstanta. Většina mřížek pracuje jako odrazné. Bývají vyryty do materiálů dobře odrážejících záření v určitém spektrálním rozsahu, např. hliník na skle, zlato ve skle, sklo atd. Vrypy tvoří pravoúhlé stupínky (echellet). Mřížku charakterizuje šířka účinné plochy pokryté ryskami, délka rysek a počet rysek na délkovou jednotku. Počet rysek se volí účelně, např. pro infračervenou oblast 40 až 200, pro viditelnou a ultrafialovou 1 300 až 600 na 1 mm. Velkou předností ohybových mřížek, ve srovnání s hranoly, je jejich velká disperze a rozlišovací schopnost. Ohybové mřížky se vyrábí jako rovinné či konkávní, přičemž rovinné mřížky se uplatňují ve spojení s kolimátorem.

Jako zdroje infračerveného záření se používají rozžhavené pevné látky, vydávající v infračervené oblasti spojitě spektrum. Teplota žhavení se volí tak, aby v infračervené oblasti dosáhl zdroj maxima energie. Nejpoužívanějším zdrojem záření je globar, karbokorundová tyčinka o průměru 6 až 10 mm, která se procházejícím proudem zahřívá na teplotu 1 400°C. Dalším typem je Nernstův hořák, což je tyčinka o průměru 1 až 3 mm ze směsi oxidů zirkonia a yttria. Jeho provozní teplota se pohybuje okolo 1 600°C.

Zeslabovací zařízení slouží k měřitelnému zeslabení toku svazku paprsků, procházejícího zařízením. Toto zařízení se musí chovat jako prostředí neutrálně šedé (jeho absorbance je v celém použitelném rozsahu vlnových délek stejná), aby bylo možné hodnotu zeslabení odečíst s dostatečnou přesností a aby nedocházelo k rušení funkce detektoru. Používají se zejména čtyři typy, šedý klín (vrstva neutrálně šedého skla), říditelná štěrbina, rotující sektor a polarizační zařízení.

Časovou závislost parametrů, charakterizujících záření, upravují modulátory. Protože svazek paprsků poskytuje komplexní zdroj informací, je nutné izolovat modulaci svazku pouze tu část, která má analytický význam, např. separace záření zdroje a vlastního záření plamene v atomové absorpční spektrometrii. Jako modulátory se používají rotující clony, jež periodicky přerušují svazek paprsků, nebo rotující zrcadla, která svazek periodicky odchyľují (tzv. deflektory).

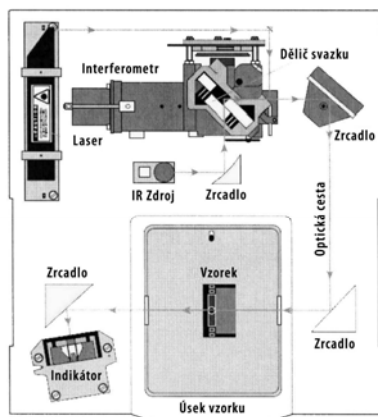
Detektory slouží k indikaci záření tak, že převedou zářivou energii nejčastěji na energii elektrickou (fotonky, násobiče, hradlové a odporové články), tepelnou a elektrickou (termoelektrické články a bolometry), či tepelnou a mechanickou (pneumatické články). Pro nízké frekvence je velmi citlivý pneumatický detektor Golayův, což je komůrka naplněná zředěným plynem, ve kterém je na membráně připevněné zrcátko. Při dopadu infračerveného záření se zvětšuje tlak plynu na membránu, zrcátko se vychýlí z rovnovážné polohy a odráží světelný paprsek, jehož signál se dále detekuje. V moderních FTIR spektrometrech se nachází DTGS detektory (deuterovaný triglycinsulfát), využívající pyroelektrického jevu. Dražší přístroje jsou vybaveny mercury – cadmium – telluride (MCT) detektorem, který však vyžaduje chlazení kapalným dusíkem. Jejich funkce spočívá ve změně stupně orientace polárních molekul vlivem teploty, čímž vzniká elektrický náboj na kontaktech krystalu, a výsledkem je měřitelný elektrický proud. Úplnou měřicí jednotkou je indikační obvod složený z detektoru, zesilovače a indikátoru, který transformuje veličinu převedenou detektorem na veličinu dostupnou lidskému vnímání. Vstupní signál (zářivá energie) vstupuje do indikačního obvodu detektorem, je upravena na výstupní signál detektoru, jenž je po zesílení v zesilovači převeden do indikátoru.

Většina infračervených spektrometrů pracuje na dvoupraprskovém principu, kdy se světlo vycházející ze zdroje záření rozvětví na paprsek procházející měrným prostorem a na druhý, prostupující srovnávacím prostorem. Při měření střídavě dopadají na detektor srovnávací a měrný paprsek. Aby byl rozdíl energií obou paprsků nulový, dochází ke kompenzaci pomocí clony. Pohyb vyrovnávací clony se přenáší na registrační zařízení, udávající poměr zářivých energií obou paprsků.

#### 4.1 FTIR spektrometr s ATR technikou

FTIR interferometry měří s polychromatickým zářením, tzn. s fotony všech energií současně, a nemají monochromátor, neboť spektrální informace se získává Fourierovou analýzou interferogramu. Při zaznamenávání interferogramu dopadají na detektor složky záření v celé registrované oblasti spektra současně po celou dobu měření interferogramu, což je podstatou tzv. multiplexní a energetické výhody interferometrů.

Obr. 4.1.1 představuje schéma infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací Nicolet 6700 od firmy Thermo Fischer Scientific.



Obr. 4.1.1 Schéma infračerveného FTIR spektrometru Nicolet 6700

Problém spojený se zaznamenáváním vlnových délek v žádaném rozsahu a zároveň intenzity záření pro jednotlivé vlnové délky je vyřešen u FTIR spektrometru modulací vlnové délky z infračervené oblasti do oblasti audiofrekvencí (kHz), kde jsou detektory schopny zaregistrovat zároveň vlnovou délku i její intenzitu.

Hlavní součástí FTIR spektrometru je Michelsonův interferometr, neboli modulátor, který rozděluje paprsek záření na paprsky dva. Tento jev probíhá na polopropustném zrcadle, tzv. beamsplitter. Pro střední infračervenou oblast je na nosič z KBr napařena velice tenká vrstva germania. Úlohou beamsplitteru je přesně polovinu záření odrazit a druhou část záření propustit. Infračervený zdroj není monochromatický, ale produkuje širší spektru záření. Pohyblivé zrcadlo kontinuálně vytváří výstupní vlnu s proměnlivou amplitudou (intenzitou). Celkový součet interferujících vln opouští beamsplitter jako jedna výstupní vlna, která je v podstatě modulovaným vstupním zářením a frekvence změny její intenzity závisí na rychlosti pohyblivého zrcadla. Optické součásti spektrometru jsou pozlacené a uzavřené ve vysušovaném prostoru.

Přesnou polohu pohyblivého zrcadla měří referenční helium – neonový laser, přičemž laserový signál je modulován stejným způsobem jako infračervené záření, a pak snímán laserovým detektorem, umístěným u výstupu záření z modulátoru. Tímto způsobem je zaručeno, že infračervený

signál detektoru je snímán vždy přesně ve stejných bodech dráhy pohyblivého zrcadla, což je základní podmínkou pro to, aby se spektra naměřená při jednotlivých scanech dala průměrovat a tím se zlepšila jejich kvalita (zvětšení poměru signál/šum).

Infračervený detektor zaznamenává analogový signál, napětí, a pomocí analogově – digitálního převodníku (ADC) je tento signál digitalizován. Všechny body digitalizovaného interferogramu jsou pomocí Fourierovy transformace přepočteny na jednopaprskové spektrum, které představuje závislost intenzity signálu na vlnočtu záření. Podílem intenzity každého bodu jednopaprskového spektra vzorku a intenzity shodného bodu jednopaprskového spektra pozadí vznikne běžné infračervené spektrum.

Následující Tab. 4.1.1 shrnuje základní technické specifikace spektrometru.

Tab. 4.1.1 Technická specifikace FTIR spektrometru Nicolet 6700

Spektrální rozsah	7 800 – 350 cm <sup>-1</sup>
Spektrální rozlišení	0,4 cm <sup>-1</sup>
Detektor	Pyroelektrický detektor HP DLaTGS
Dělič paprsků	KBr
Zrcadla	Diamantem opracovaná optika, pozlacená
Zdroj záření	Vysokointenzitní zdroj EverGlo™
Poměr signálu k šumu	35 000:1 peak – to – peak pro 1 min. měření

Součástí spektrometru jsou také speciální nástavce, umožňující analyzovat různorodé vzorky v pevném i kapalném stavu. Víceodrazový ZnSe ATR krystal je vhodný zejména pro analýzu kapalin, přičemž rozsah pH se musí pohybovat v rozmezí 4 – 8,5. V ostatních případech je vhodnější použít víceodrazový Ge krystal. Jednoobrazový ATR nástavec Smart Orbit slouží pro testování pevných materiálů v jakékoliv formě. Velice univerzální uplatnění má diamantový ATR krystal pro analýzu pevných vzorků, který má však v oblasti 2 000 až 2 500 cm<sup>-1</sup> vyšší šum. Jednoobrazový germaniový ATR krystal je nejvhodnější pro měření materiálů s vyššími indexy lomu, např. pryže a těsnění. Spekulárně reflexní nástavec pro prostý odraz se využívá pro pokovené povrchy a povlaky. Kapalinová kyveta s proměnnou tloušťkou slouží pro kvalitativní a kvantitativní analýzu kapalných vzorků. Dále je možné využít nástavec pro měření práškových látek v KBr tabletách.

Technika zeslabené totální reflektance (ATR – Attenuated Total Reflectance), nazývaná též technika vícenásobného zeslabeného odrazu (FMIR – Frustrated Multiple Internal Reflectance), je s výhodou používána pro měření vzorků silně absorbujících IČ záření, např. vodné roztoky, emulze. Tato technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu vyrobeného z materiálu o vysokém indexu lomu, přičemž krystal je planární ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Měřený vzorek, kusový, práškový i kapalný, který je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem, absorbuje záření o určité frekvenci, tudíž je tato složka v totálně odraženém světle zeslabena. Penetrační hloubka do povrchu vzorku je do několika mikrometrů, v závislosti na zvoleném krystalu a nastavci, analyzuje se tedy pouze velmi tenká povrchová vrstva. Vzhledem k násobnému odrazu na fázovém rozhraní je výsledkem velmi kvalitní spektrum, jež je ekvivalentní transmisií spektru měřenému, např. v kyvetě, při tloušťce vzorku řádově desítek  $\mu\text{m}$ . ATR spektrum testovaného materiálu je ovlivněno vlnovou délkou IČ záření, poměrem indexů lomu měřeného vzorku a ATR krystalu, efektivní dráhou záření, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a kontaktem mezi vzorkem a ATR krystalem. Pro zajištění reprodukovatelnosti měření je nutné pokrýt celou plochu krystalu vzorkem, popřípadě přitlačit vzorky na ATR krystal definovanou silou.

#### 4.2 Příprava vzorků pro měření

Před vlastním měřením je nezbytné vzorky vysušit, pevné nejlépe ve váženecích či rozprostřené na aluminiové fólii v sušárně, kapalně smícháním s ethanolem, odpařením apod. Dále je důležité stanovit u roztoků pH, neboť okénka kyvety a měrné krystaly jsou rozkládány silnými alkáliemi a kyselinami.

Pro měření s ATR krystalem je výhodné kusový vzorek nejprve zhomogenizovat v oscilačním mlýnu, popř. roztřířit v achátové misce. Pokud materiál, např. omítky, obsahuje křemenná zrna je nutné před vlastní analýzou vzorek prosít, neboť křemen by mohl poškodit ATR krystal.

V případě kvantitativní analýzy práškových vzorků se používá technika lisování KBr tablet. Vzorek analyzovaného materiálu je nejdříve nadrcen pomocí oscilačního mlýnu MM400, Retsch, jímž se dosahuje vysoké jemnosti mletí, až  $1\mu\text{m}$ , ve velice krátké době. Odvážený sypký vzorek (0,1 – 10 mg) se dále smíchá s vysušeným KBr (100 – 200 mg) a pečlivě rozetře



v achátové misce. Do ocelové raznice lisu se umístí ocelový kotouček, na jehož hladkou plochu se nasype připravená homogenizovaná směs. Vzorek se zakryje druhým ocelovým kotoučem. Raznice umístěná do lisu se ručně přitáhne, lis je zaaretován a po té natlakován na 40 kN po dobu 20 s. Dotlakování se provádí na 80 kN po dobu 30 s. Po uvolnění raznice z lisu lze tabletu uvolnit a vložit do držáku přístroje.

Pro kvalitativní a kvantitativní analýzu se roztoky vstříkují do připravené kyvety. Ta sestává z kovových držáků, těsnících kroužků, distanční vložky a okénka (SiO<sub>2</sub>, KBr, NaCl atd.), které lze libovolně měnit podle analyzovaného druhu kapaliny. V případě vodných roztoků je vhodné zvolit distanční vložku o tloušťce 0,015 mm, pro organické roztoky 0,1 mm a v případě olejů až 1,0 mm. Přesná optická délka distanční podložky se zjistí z naměřené délky píků podle vzorce:

$$b = \frac{n}{2\Delta\bar{\nu}}, \quad 4.2.1$$

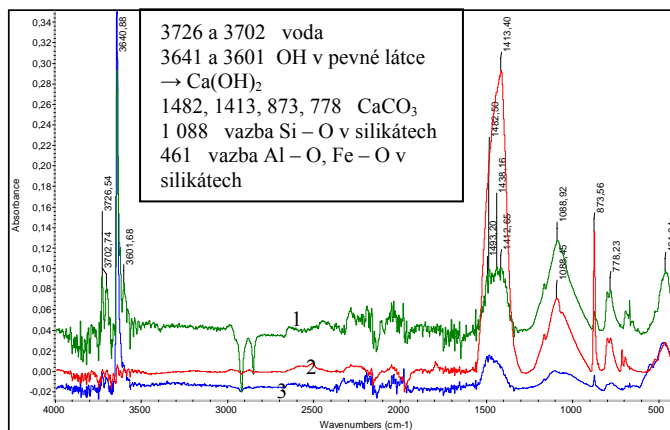
kde b je vlnová délka (cm), n je počet pásů (-),  $\Delta\bar{\nu}$  je rozsah vlnových délek odpovídající počtu pásů (-).

Nejprve se provede kalibrace pomocí standardních roztoků o známé koncentraci. Vyhodnocovací program pak již pomocí integrace plochy pásu zobrazí přímo koncentraci daného iontu v analyzovaném roztoku ve zvolených jednotkách. Přesnost měření IČ spektrometrií závisí na přesnosti kalibrace a správné přípravě testovaného vzorku. Nejmenší možná chyba je dána výrobcem dle přesnosti dávkování 0,1%.

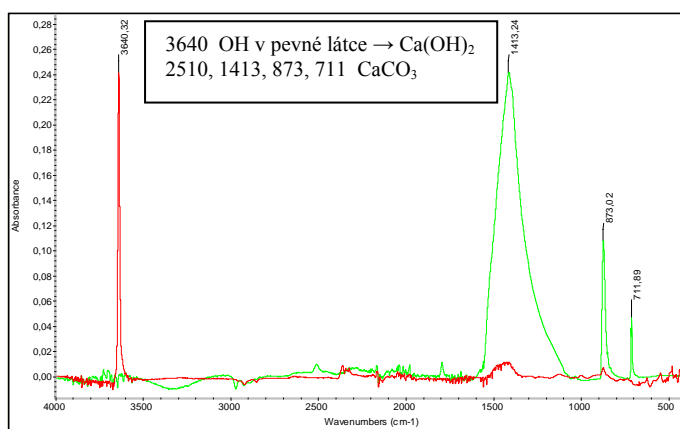
## 5. Praktická aplikace infračervené spektroskopie

### 5.1 Sledování karbonatace vápenných omítek

Obr. 5.1.1 prezentuje analýzu vápenné omítky, která byla vystavena působení oxidu uhličitého za účelem sledování probíhající karbonatace [Falc, 2010]. Pro porovnání byla analyzována také spektra čistého hydroxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého, viz. Obr. 5.1.2.



Obr. 5.1.1 Analýza karbonátové vápenné omítky, místo odběru vzorku:  
 1) 5 mm od čela karbonátové směrem do nezkarbonátované části, 2) 5 mm od čela karbonátové směrem do zkarbonátované části, 3) střed vzorku po 28 dnech zrání, před umístěním do komory



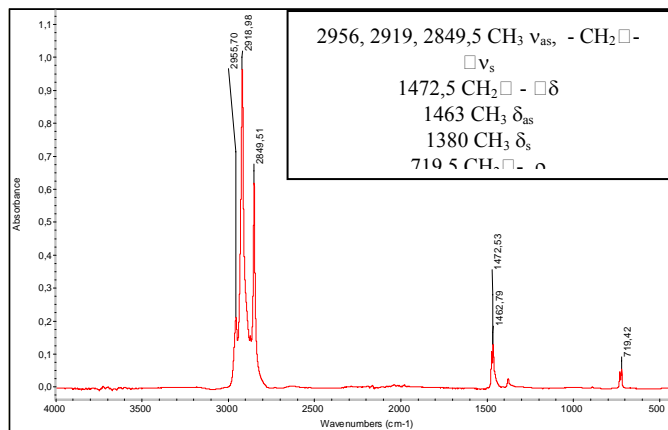
Obr. 5.1.2 Spektra Ca(OH)<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub>

Analýza vzorků vápenné omítky vystavené atmosféře oxidu uhličitého jasně prokázala postupující čelo karbonátové. Spektrum vzorku odebraného 5 mm od čela karbonátové směrem do zkarbonátované části, vykazuje zřetelný pík uhličitanu vápenatého, přičemž zcela vymizel pík pro hydroxid vápenatý.

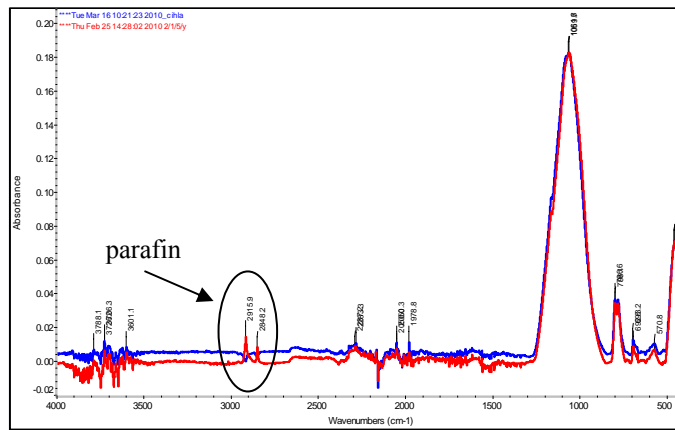
Analyt odebraný ze středu vzorku po 28 dnech zrání, naopak představuje nezkarbonatovaný materiál, je patrný silný pík pro hydroxid vápenatý a velmi slabý pík pro uhličitan vápenatý.

## 5.2 Analýza penetračních materiálů

Cílem analýzy bylo stanovit, zda zvolená penetrující hydrofóbní látka proniká do vzorku cihly, kde by měla působit jako infúzní clona proti pronikání vlhkosti do cihelné konstrukce [Hubáčková, 2010]. Obr. 5.2.1 ukazuje spektrum parafinu, následující Obr. 5.2.2 porovnání spektra cihly a cihly penetrované parafinem.



Obr. 5.2.1 Spektrum parafinu C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (pevný pro 20 ≤ n ≤ 40) parafinu

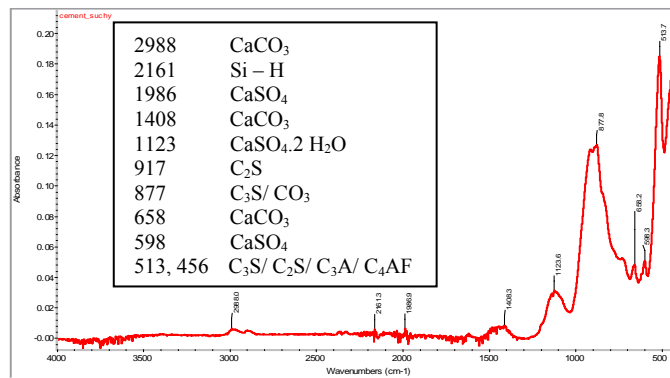


Obr. 5.2.2 Porovnání spekter cihly a cihly penetrované parafínem

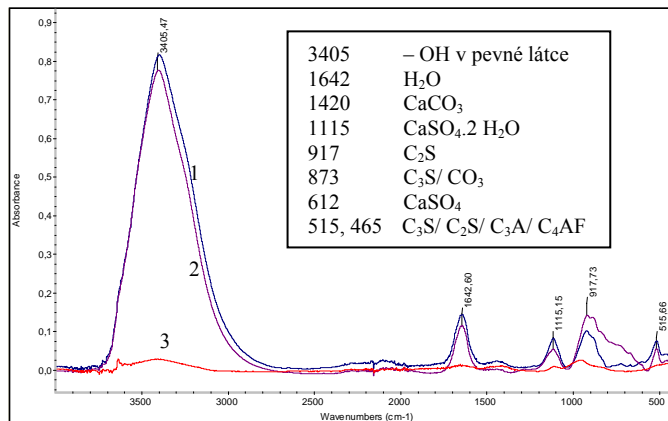
Z porovnání spekter cihly a cihly nupuštěné parafínem vyplývá, že parafín pronikl do struktury cihelného střepeu.

### 5.3 Hydratace cementového slínku

Pomocí metody ATR lze sledovat probíhající hydrataci cementového slínku, viz. Obr. 5.3.1 a 5.3.2.



Obr. 5.3.1 Spektrum portlandského cementu

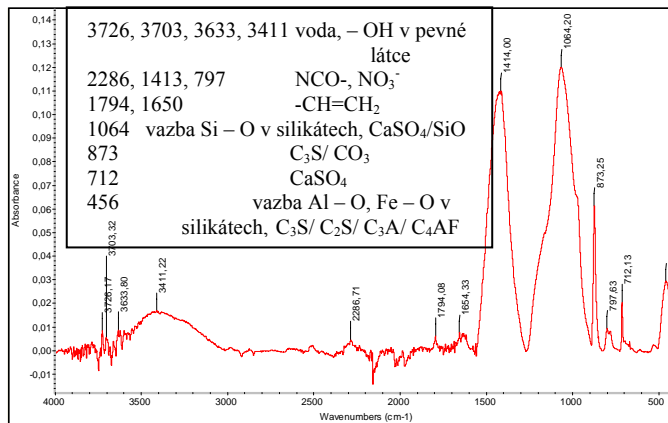


Obr. 5.3.1 Hydratace cementového slínku, 1) cement po smíchání s vodou, 2) slínek po 5 min. hydratace, 3) 28 dní hydratace

Obecně lze shrnout, že oblast  $3640\text{ cm}^{-1}$  náleží OH deformační vibrace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  $3450\text{ cm}^{-1}$  je spojeno s OH deformační vibrací C – S – H.  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  odpovídá OH skupinám v C – S – H a reprezentují hydratované molekuly.  $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  oblasti jsou spojeny s deformační vibrací  $\text{SiO}_4$  a  $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  s vazebnou vibrací  $\text{SiO}_4$  [Delgado a kol., 1996.

#### 5.4 Analýza historické malty

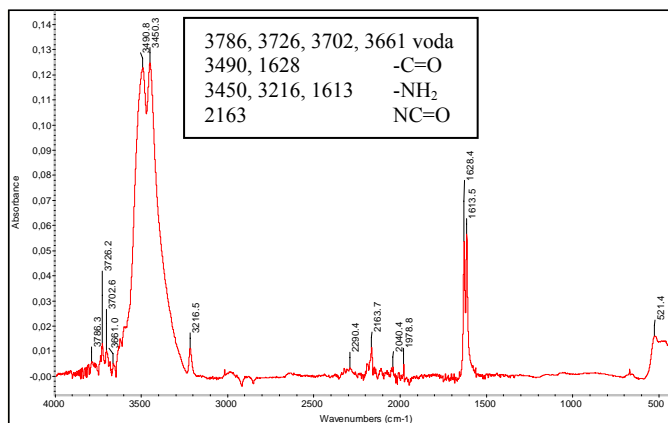
Další příklad, Obr. 5.4.1, ukazuje spektrální analýzu vzorku malty odebrané z renesančního mostu v Itálii. Z měření vyplývá, že se jednalo o vápennou omítku s pucolánem či vápenocementovou omítku, s vysokým obsahem především dusíkatých solí.



Obr. 5.4.1 Spektrum historické malty

## 5.5 Analýza posypové soli

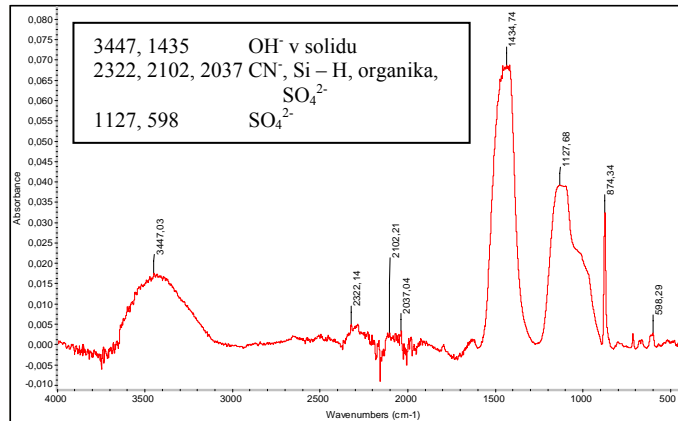
Obr. 5.5.1 představuje spektrum vzorku posypové soli, která kromě chloridu sodného, draselného a vápenatého, jak bylo zjištěno pomocí iontové chromatografie, obsahovala ještě neznámou sloučeninu. Touto sloučeninou byla dle spektrální analýzy močovina (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO.



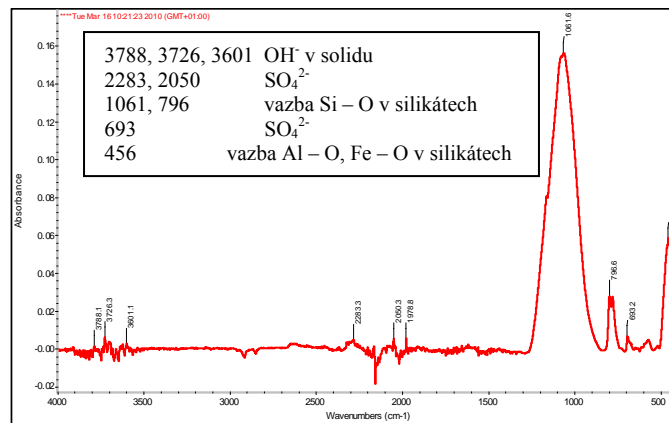
Obr. 5.5.1 Spektrum posypové soli

## 5.6 Ukázka analýzy různých typů stavebních materiálů a surovin

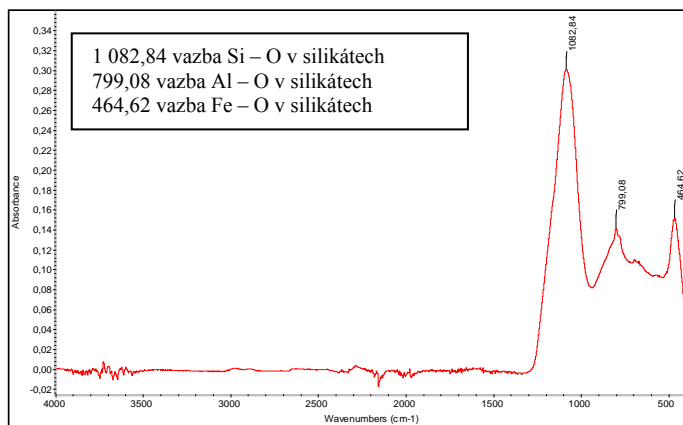
Další možné použití spektrální analýzy demonstrují následující Obr. 5.6.1 – 3, které představují spektra různých typů stavebních materiálů a surovin. Měření bylo prováděno pomocí ATR diamantového krystalu na zhomogenizovaných pevných vzorcích.



Obr. 5.6.1 Analýza strusky pod roštěm ze spalování komunálního odpadu



Obr. 5.6.2 Analýza cihelného střepu



Obr. 5.6.3 Analýza metakaolinu Mefisto K<sub>05</sub>



## 6. Závěry a trendy budoucího výzkumu

Prezentovaná přednáška podává ucelený přehled o použití, metodice a principu infračervené spektroskopie. Jedná se o moderní nedestruktivní analytické měření, které umožňuje testování materiálů pomocí celé řady metod. Infračervená spektroskopie nachází využití v celé řadě odvětví a oborů, avšak tato přednáška se zaměřila především na konkrétní aplikaci ve stavební chemii.

Příklady analýz prezentované v této práci jednoznačně prokázaly využitelnost infračervené spektroskopie v testování stavebních materiálů. Vyjma proměření nepřeborného množství surovin používaných pro výrobu stavebních materiálů, např. uvedené spektrum strusky a metakalinu, je možné analyzovat i složená spektra stavebních materiálů, např. cihla s parafinem. Vývoj nových metod, konkrétně ATR technika, a sofistikovaných softwarů umožňuje také aplikace infračervené spektroskopie v materiálovém inženýrství, například při sledování hydratace cementu či krystalizace solí a tavenin. Dalšími příklady využití může být stanovení vlhkosti v látkách, určení obsahu vody v rozpouštědlech, sledování stárnutí polymerů atd.

Kromě kvalitativní analýzy s využitím metody ATR, či spekulární reflexe, je možná i kvantitativní aplikace spektrální analýzy. Roztoky je vhodné testovat ve složené kyvetě, například při určení obsahu solí v roztocích. Pevné látky se homogenizují s KBr a analyzují ve formě tablety.

Analýza stavebních materiálů a surovin je spojena s problémem nedostatečné základny již naměřených a vyhodnocených spekter, která jsou zařazena do knihoven spekter. Vyhodnocování heterogenních spekter stavebních materiálů je velice obtížné a zdouhavé a vyžaduje znalosti zkušeného pracovníka. Před stavebními chemiky proto stojí úkol vytvořit co nejobsáhlejší databázi spekter jednotlivých stavebních materiálů a surovin a poskytnout ji pro porovnání a vyhodnocení široké obci analytických chemiků.

## 7. Použitá literatura

- Bellamy L.J., 1958. The Infrared Spektra of Komplex Molecules. Methuen, London.
- Brown J.M. 1998. Molecular Spectroscopy. Oxford University Press.
- Califano S., 1976. Vibrational States. Wiley, London.
- Coates J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Wiley and SonsLtd, Chichester.
- Delgado A. H., paroli R. M., Beaudoin J. J., 1996. Comparison of IR Techniques for the Characterization of Construction Cement Minerals and Hydrated Products. Society for Applied Spectroscopy, Vol. 50.
- Falc P., 2010. Sledování karbonatace modifikovaných vápenných omítek. Magisterská práce. ČVUT v Praze.
- Gans P., 1971. Vibrating Molecules. Chapman and Hall, London.
- George W.O., McIntyre P., 1987. Infrared Spectroscopy. Wiley, Chichester.
- Horák M., Papoušek D. a kol., 1976. Infračervená spektra a struktura molekul. Akademia, Praha.
- Hubáčková M., 2010. Injektážní prostředky pro sanaci vlhkých budov a jejich vliv na chování a vlastnosti stavebních materiálů. Magisterská práce. ČVUT v Praze.
- Klouda P., 2003. Moderní analytické metody. Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava.
- Kössler I., 1960. Infračervená spektroskopie v chemické analýze. SNTL, Praha.
- Krofta J. a kol., 2001. Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II – Infračervená spektrometrie. VŠCHT Praha.
- Kryšpín J., Šimek Z., 1954. Analytická chemie. SNTL, Praha.
- Messerschmidt G., Hartcock M.A., 1988. IR Microscopy, Theory and Applications. Dekker, New York.
- Muck A., 1987. Symetrie krystalů a vibrační spektra. SNTL, Praha.
- Polej B., 1988. Obecné základy optických metod. Analytická příručka, SNTL, Praha.
- Setnička V., Matějka P., 2006. Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie I – Infračervená spektrometrie. VŠCHT Praha.
- Schrader B., 1995. Infrared and Raman Spectroscopy (Methods and Applicatins). Verlag Chemie, Weinheim.
- Volkenštejn M.V., 1962. Struktura a fyzikální vlastnosti molekul. NČSAV, Praha.
- Wilson E.B.,Decius J.C., Cross P.C., 1980. Molecular Vibrations. Dover.

## **8. Poděkování**

Tato práce byla částečně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci řešení projektu „Komplexní systém metod pro řízený návrh a hodnocení funkčních vlastností stavebních materiálů“ (č. MŠM 6840770031), dále rozvojovým projektem „Systematický rozvoj materiálového inženýrství a chemie na Stavební fakultě Českého vysokého učení technického v Praze“ (č. 4/13) a projektem Fondu rozvoje vysokých škol „Rozvoj chemie na Stavební fakultě“ (č. 2368/2008).

**Ing. Milena Pavlíková, Ph.D.**

## **Curriculum Vitae**

Datum narození: 7.5.1975

### **Vzdělání:**

1993 – 1999 VŠCHT Praha, FCHT, Chemie a technologie anorganických materiálů. Diplomová práce: „Koroze skel alkalickými roztoky“. Stipendium Nadace Preciosa.

2000 – 2003 Katedra stavební mechaniky, Fakulta stavební ČVUT v Praze, Ph.D. v oboru fyzikální a materiálové inženýrství. Disertační práce: „Application of TDR microprobes, minitensiometry and minihygrometry to the determination of moisture transport and moisture storage parameters of building materials.“

### **Odborná a pedagogická praxe:**

2000 – 2003 Katedra stavební mechaniky, Fakulta stavební ČVUT v Praze, výuka laboratorního cvičení transportních procesů v materiálech v rámci doktorského studia

2003 – 2006 Katedra stavební mechaniky, Fakulta stavební ČVUT v Praze, odborná asistentka, výuka Stavebních pojiv a keramiky, vedení studentských projektů

2006 – 2007 Katedra stavebních hmot, Fakulta stavební ČVUT v Praze, odborná asistentka, výuka laboratorních cvičení předmětu Stavební hmoty, vedení studentských projektů, bakalářské a diplomových prací

2007 – dosud Katedra materiálového inženýrství a chemie, Fakulta stavební ČVUT v Praze, odborná asistentka, výuka předmětů týkajících se problematiky materiálového inženýrství a chemie, vedení studentských projektů, magisterských a bakalářských prací, vedení doktorandů a studentů

při SVOČ, organizátorka 6 doktorských seminářů a editorka sborníků z těchto seminářů

2007 Uděleno osvědčení o absolvování programu pro zvyšování pedagogické úrovně učitelů ČVUT

**Výzkumná činnost:**

Sledování transportu a akumulace vlhkosti a solí v porézních materiálech a stavebních konstrukcích, navrhování a vývoj nových stavebních materiálů, využití druhotných surovin ve stavebním průmyslu, materiálové inženýrství, spolupráce s praxí v oblasti sanace a rekonstrukce vlhkých a zasolených budov a konstrukcí.

**Odborné zkušenosti:**

Řešitelka 4 vědeckých projektů podporovaných Grantovou agenturou České republiky a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, členka řešitelského kolektivu či spolupráce při řešení 3 evropských a 13 českých vědeckých projektů.

Editorka 8 sborníků vědeckých konferencí, členka organizačního výboru mezinárodní konference Thermophysics 2009, členka organizačního výboru 8 národních konferencí.

Vyzvaná přednáška na téma Water and salt transport and storage properties of Msene sandstone ve výzkumném centru společnosti China State Construction Engineering Corporation – Material Engineering Research Center, Peking, Čína

**Publikační činnost:**

Autorka či spoluautorka následujících publikací: 1 monografie, 23 článků v databázi WoS, 72 příspěvků na mezinárodních konferencích, 7 článků v mezinárodních recenzovaných časopisech neuvedených v databázi WoS, 20 článků v českých recenzovaných časopisech, 77 příspěvků ve sbornících českých konferencí, 3 autorizované softwary. Celkem 21 citací v databázi WoS a dalších 20 citací neuvedených v databázi.

**Vybrané publikace:**

Z. Pavlík, M. Jiříčková, J. Pavlík, R. Černý, Interior Thermal Insulation System Based on Hydrophilic Mineral Wool. *Journal of Building Physics*, 29(2005), pp. 21-35.

E. Mňahončáková, R. Vejmelka, M. Jiříčková, R. Černý, Thermal and Hygric Parameters of Carbon-fiber-reinforced Cement Composites after Thermal and Mechanical Loading. *Journal of Building Physics*, 29/2 (2005), pp. 121-143.

M. Jiříčková, R. Černý, Chloride Binding in Building Materials. *Journal of Building Physics*, 29/3 (2006), pp. 189-200.

Z. Pavlík, M. Jiříčková, R. Černý, H. Sobczuk, Z. Suchorab, Determination of Moisture Diffusivity Using the Time Domain Reflectometry (TDR) Method. *Journal of Building Physics*, 30/1 (2006), pp. 59-70.

E. Mňahončáková, M. Jiříčková, Z. Pavlík, L. Fiala, P. Rovnaníková, P. Bayer, R. Černý, Effect of Moisture on Thermal Conductivity of a Cementitious Composite. *International Journal of Thermophysics* 27(2006), pp. 1228-1240. IF=0.698.

M. Jiříčková, R. Černý, Effect of Hydrophilic Admixtures on Moisture and Heat Transport and Storage Parameters of Mineral Wool. *Construction and Building Materials*, 20/6 (2006), pp. 425-434. IF = 0.506

Jiříčková, Z, Pavlík, L. Fiala, R. Černý, Thermal Conductivity of Mineral Wool Materials Partially Saturated by Water. *International Journal of Thermophysics* 27(2006), 1214-1227. IF=0.698.

E. Mňahončáková, M. Pavlíková, S. Grzeszczyk, P. Rovnaníková, R. Černý, Hydric, thermal and mechanical properties of self-compacting concrete containing different fillers, *Construction and Building Materials*, 22/7 (2008), pp. 1594-1600. IF=0.841.

Z. Pavlík, P. Michálek, M. Pavlíková, I. Kopecká, I. Maxová, R. Černý, Water and Salt Transport and Storage Properties of Msene Sandstone. *Construction and Building Materials* 22(2008), pp. 1736-1748. IF=0.841.

E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, Fly ash influence on the properties of high performance concrete. *Cement Wapno Beton*, 14/4 (2009), pp. 189-204.

E. Vejmelková, M. Pavlíková, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High performance concrete containing lower slag amount: A complex view of mechanical and durability properties. *Construction and Building Materials*, 23/6 (2009), pp. 2237-2245. IF = 1.456

E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Free Water Intake as Means of Material Characterization. *Journal of Building Physics*, 33/1 (2009), pp. 29-44. IF = 0.618

M. Keppert, P. Reiterman, Z. Pavlík, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Municipal solid waste incineration ashes and their potential for partial replacement of Portland cement and fine aggregates in concrete. *Cement Wapno Beton*, 15/4 (2010), pp. 187–193.

E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. *Construction and Building Materials*, 24/8 (2010), pp. 1404-1411. IF = 1.456