

UV-látható és NIR spektrofotometria

Jeszenszky Éva, Ujhelyi Ferenc

1. Mérés célja

A spektrofotometriai mérések széles körben elterjedt érintésmentes vizsgálati módszerek a legkülönbözőbb kvalitatív illetve kvantitatív célokra mind a laboratóriumi mind az ipari területeken fizikai tulajdonságok (vastagság, törésmutató, szemcseméret, ...) illetve analitikai információk (koncentráció, összetétel) megállapítására. A különböző spektrofotométerek igen eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek nemcsak a működési hullámhossztartomány (látható, UV, IR, ...) vagy a detektált sugárzás típusa (emittált, transzmittált vagy reflektált), hanem a mérések minősége (fotometriai pontosság, hullámhossz pontosság, reprodukálhatóság, dinamika, ...), az elviselt mérési körülmények (labor, ipari: tág hőmérséklettűrés, nedvességtűrés, robbanásbiztosság) és az árak alapján. Ezért nagyon fontos a kívánt alkalmazás és a választott készülék egymáshoz illesztése.

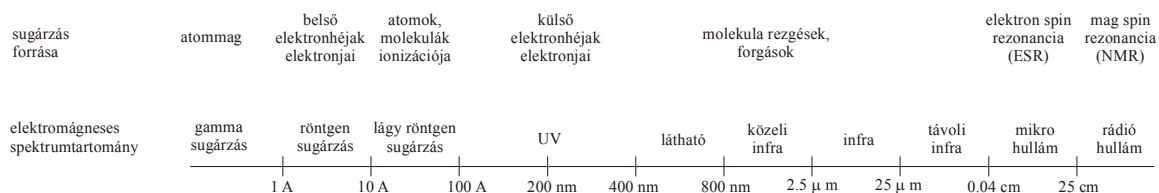
A hallgatói mérés természetesen csak a spektroszkópia egy kis szeletének (optikai tartomány) kis szeletébe enged bepillantást. A hallgatók az UV, látható, NIR (közeli infravörös) tartományban működő két utas, rácisos monokromátorral rendelkező, számítógéppel vezérelt spektrofotométerrel ismerkednek meg a készülékek néhány jellemző tulajdonságának meghatározásán és konkrét alkalmazásán keresztül. E rácisos spektrofotométer nagy pontosságú, de lassú, laboratóriumi körülmények között végrehajtható méréseket tesznek lehetővé.

2. Spektroszkópia fogalma

A spektroszkópia tudománya valamely közeg atomjai, molekulái vagy egyéb kémiai elemei által abszorbeált, szórt (reflektált) vagy emittált elektromágneses sugárzás hullámhossz függvényében történő mérésével és vizsgálatával foglalkozik. Mivel az abszorpció vagy az emisszió a kölcsönható kémiai részecske energiaállapotában bekövetkező változással van összefüggésben és minden egyes anyagnak karakterisztikus energiaállapotai vannak, a kölcsönható anyagot azonosítani lehet. Mint később kiderül kvantitatív információk szerzésére is van lehetőség.

3. Az elektromágneses spektrum

Az anyag és a fény kölcsönhatása az elektromágneses sugárzás teljes tartományát átfogja a kozmikus sugárzás 10^{-9} nm-es hullámaitól a rádióhullámok 1000 km-es hullámaig. Az optikai hullámhossz tartomány határai ~ 10 és 10^5 nm. A sugárzások a hullámhosszon kívül az anyagban előidézett kémiai és fizikai változásokban különböznek.



3.1 UV-látható tartomány

A látható és UV tartományban a gerjesztő foton energiája a külső elektronok kötési energiájának megváltoztatására fordítódik. Ebben a tartományban a spektrofotometriát legfőképpen laboratóriumi vizsgálatokra használják. Érintésmentességének köszönhetően kedvelt kémiai analitikai (minőségi és mennyiségi) vizsgálatokra, reakciók nyomon követésére (keveredés, egyensúly, fotometriai titrálás, ...). Megfelelő előkészítéssel fémes, nemfémes és szerves vegyületek egyaránt vizsgálhatóak segítségével. Az optikai alkalmazások terén elsősorban vékonyréteg vizsgálatokra, ellenőrzésre használják.

3.2 NIR tartomány jellegzetességei

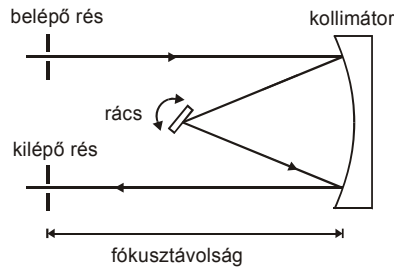
A közeli infravörös spektroszkópiával a legtöbb szerves és néhány szervetlen molekula vizsgálható. Ezen molekulák infravörös tartománybeli alaprezgései a NIR tartományban kisebb intenzitású és kiszélesedett felhangokat és kombinációs sávokat eredményeznek, melyek egymással gyakran átlapolódnak. Az átlapolódás következtében a hagyományos értelemben vett, Lambert-Beer törvényen alapuló kalibráció általában nem lehetséges, ennél bonyolultabb matematikai módszerekre, a többváltozós lineáris regresszió módszerére van szükség. Erre születtek az ún. kemometriai szoftverek. Egy-egy jó kalibrációs modell elkészítéséhez 100-1000 nagyságrendű mintára van szükség. Az ipari alkalmazásra fejlesztett készülékek a kemometriai szoftverekkel kiegészítve az utóbbi 25-30 évben rohamosan növekvő népszerűséget vívtak ki maguknak a legkülönbözőbb kvalitatív illetve kvantitatív analitikai információt kívánó alkalmazási területeken az egyszerű nyersanyagtól a komplex termékek vizsgálatáig, így például az élelmiszer-, a textil-, a kozmetikai, a gyógyszer-, a vegy- és a műanyagiparban.

4. Spektrofotométerek felépítése

Egy spektroszkóp alapvető optikai fő egységei: a fényforrás(ok), a spektrális bontóelem(ek)-et magába foglaló monokromátor(ok), az érzékelő(k) és maga a minta. A berendezés része még valamilyen megjelenítő/rögzítőegység: lapíró, vagy korszerűbb esetben számítógép. A hallgatói mérésben használt spektrofotométer Perkin-Elmer Lambda 35 típusú. A készülék monokromátora egy konkáv holografikus rácsot használ (1053 vonalpár/mm). Félvezető fotodióda a detektor. Két fényforrást alkalmaz a készülék egy Deutérium lámpát (<326nm) és egy wolfram izzót (>326nm).

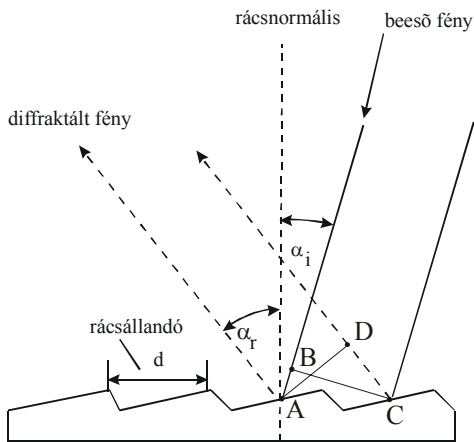
4.1 Monokromátor felépítése

A spektrométerek azon elemei, ahol az összetett fényt spektrális komponenseire bontjuk. A spektrális bontóelemen kívül (szűrő, prizma, rács) bemeneti rést, kimeneti rést és leképező optikát tartalmaz. Működésének lényege, hogy a bemeneti rés 'fehér' fényvel kivilágított képét oly módon képezi a kimeneti réstre, hogy azon keresztül már csak olyan komponensek jutnak át, melyek hullámhossza egy keskeny, monokromatikusnak tekinthető tartományba esnek. Az alábbi ábra egy tipikus (Ebert-féle) monokromátor elrendezést mutat.



4.2 Diffrakciós rács

Az optikai diffrakciós rács nem más, mint N darab egyforma szélességű rés közvetlen egymás mellett, d távolságban melyek vagy átvezetik (transzmissziós rács) vagy reflektálják (reflexiós rács) a beeső sugárzást. A rács felületére érkező fény hullámfrontja diffraktálódik, és különböző irányokban szórtan folytatja útját. Egy adott irányba adott beesési szög mellett bizonyos hullámhosszokra konstruktív interferencia lép fel. A rács forgatásával az erősítés feltétele más-más hullámhosszakra teljesül.



$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (AB - BC) = \frac{2\pi d (\sin \alpha_i - \sin \alpha_r)}{\lambda} = 2\pi m$$

$$\Rightarrow d (\sin \alpha_i - \sin \alpha_r) = m\lambda,$$

ahol d rácsállandó,
 α_i beesési szög,
 α_r konstruktív interferencia irányába diffraktált sugár szöge,
 m diffrakciós rendszám.

Az elhajlási rendek átfedéséből adódó átlapolódások zavaró hatását sáváteresztő- illetve élszűrőkkel kerülhetjük el. Rácsos monokromátor sáv szélességét a rácsbarázda sűrűsége, az optikai rendszer fókusz távolsága és a be- illetve kilépő rés szélessége határozza meg. A zajnak (nemkívánt sugárzás) két forrása van: szellemek és szórt fény. A szellemek forrása a barázdák elhelyezkedésében lévő periodikus hibák, a szóródásé pedig a nemperiodikus pozícióhibák és a felületek nem tökéletes síksága.

4.3 Kétutas spektrofotométerek

Kétutas készülékben a monokromatikus hullám két részre van osztva, általában egyenlő teljesítménnyel. Az egyik nyaláb a mintán halad keresztül, a másik pedig üresen vagy a referencia oldaton. E módszerrel az időbeli instabilitások (például a lámpáé) kiküszöbölődnek. A spektrumfelvétel előtt, a két ágat össze kell kalibrálni (például egy szürke ék segítségével) úgy, hogy a minta nélkül a transzmisszió 100 % legyen.

5. Spektrofotométer jellemzői

| | |
|--|---------------|
| | P-E Lambda 35 |
| hullámhossztartomány | 190-1100 nm |
| lépésköz | 10-0.1 nm |
| felbontás | 0.5-4 nm |
| transzmisszió/reflexió pontosság | ± 0.05 T% |
| hullámhossz /-szám pontosság | ± 0.3 nm |
| transzmisszió/reflexió reprodukálhatóság | ± 0.1 T% |
| hullámhossz /-szám reprodukálhatóság | ± 0.1 nm |
| körülmények | 15 ...35 °C |

Felbontás: az a hullámhossz /-szám távolság, amelyen belül két szomszédos abszorpciós csúcs felbontható, megkülönböztethető (hullámhosszfüggő).

Dinamika: abszorbancia skálán a minimális és maximális érték különbsége (hullámhossz és anyagfüggő).

6. Analitikai mérések alapja: a Lambert-Beer törvény

Ha monokromatikus nyaláb h vastagságú elnyelő rétegbe hatol a beérkező P_0 sugárzási teljesítménynek egy része elnyelődik (a fotonok ütköznek a közeg molekuláival és gerjesztik azt), illetve szóródik, és a teljesítmény fokozatosan lecsökken. Igen vékony, dh vastagságú rétegen bekövetkező teljesítménycsökkenésre:

$$-dP = k'(\lambda)Pdh, \quad \text{ahol } k'(\lambda) \text{ arányossági tényező}$$

A h vastagságú anyagon áthaladott fény P teljesítményét a változók szétválasztásával, majd integrálással kapjuk meg.

$$\ln P - \ln P_0 = \ln \frac{P}{P_0} = -k'h \quad \rightarrow \text{Lambert törvény}$$

Amennyiben az egyes összetevők koncentrációjától való függést is figyelembe vesszük, és tízes alapú logaritmusra térünk át:

$$\lg \frac{P}{P_0} = -(\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \dots)h \quad \rightarrow \text{Lambert-Beer törvény}$$

Amennyiben a fényszóródásból adódó veszteség elhanyagolható $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ együtthatókat az összetevők abszorpciós koefficienseinek hívjuk.

Az abszorbancia definíció szerint $A = -\lg \frac{P}{P_0} = -\lg T$, ahol T a transzmittancia.

A Lambert-Beer törvény teszi lehetővé a mennyiségi analitikai vizsgálatok elvégzését.

7. Mérésben használt spektrofotométer használati utasítása

7.1 Bekapcsolás

Korszerűsített, kétsugaras, automatikus kalibrációs, számítógépről vezérelhető spektrofotométer. A kényelmes kezelhetőséget és a mérések utólagos kiértékelését a hozzákapcsolt számítógépen Windows alatt futó *UVwinlab* nevű program biztosítja.

7.1.1 Kezelőszervek a készüléken

1. *Hálózati kapcsoló (I/O)* a bekapcsolás után automatikus hullámhossz kalibráció történik (kb 3 perc).
2. *Küvettatér*: küvetták, mérendő anyagok behelyezése, kivétele.

7.1.2 UVwinlab program ismertetése

- *Autozero* : E gombot megnyomva tudjuk elvégezni a két fényutas kalibrálást a beállított mérési módszernek (method) megfelelő hullámhossz tartományban. Ha az UV tartományban is akarunk mérni, akkor a deutérium lámpát is be kell kapcsolni (method) és melegíteni.
- *Start*: A mérési módszernek megfelelő tartományon elvégzi a mérést a készülék.
- *Spektrum lista mentés*: a felvett spektrumokat a készülék egyedi formátumban menti, de lehetőség van a mérési eredmények lista szerű elmentésére is a SAVE AS parancs indítása után ASCII formátum kiválasztásával.

8. Mérési feladatok

8.1.1 UV-látható spektrofotométer

- Kalibrálás (a készülék bemelegítéséről már előre gondoskodott a mérésvezető)
 - Válassza a SCANVIS mérési módszert a METHOD ablakban.
 - Győződjön meg róla, hogy nincs semmi minta a küvettatérben!
 - Klikkeljen a PC-n az *AUTOZERO* gombra.
 - A kalibrálás végén az aktuális transzmisszió és hullámhossz érték megjelenik az alsó kék státusz sorban.
 - Helyezzük be a mintát a küvettatérbe!
 - A mérés a START gomb megnyomásával indul!
 - A mérés elindulása utána képernyőn megjelenő koordinátarendszerben követhetjük nyomon a spektrumfelvétel alakulását.

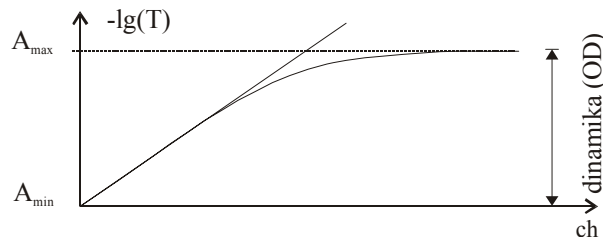
8.2 Felbontás és dinamika mérése

8.2.1 Elmélet

A monokromátorok egy-egy beállított hullámhosszon egy viszonylag keskeny (de nem végtelen keskeny) fénysávot enged tovább, illetve monokromátortól függően kisebb-nagyobb mértékben más, távolabb eső hullámhosszakat is. Ez azt jelenti, hogy egy elméletileg egyetlen vonalat tartalmazó spektrumot mérve nem vonalat, hanem valamilyen véges $\Delta\lambda$ félértékszélességű spektrumot kapunk, melyet a rendszertechnikában a készülék impulzus-válaszfüggvényének, vagy súlyfüggvényének hívnak (a spektroszkópiában: vonalalak-függvény). Tetszőleges elméleti spektrum (bemeneti jel) esetén a mért spektrum (kimeneti jel) a súlyfüggvény és a bemeneti függvény konvolúciójaként áll elő. Ennek következtében egyrészt a mérés végeredményeként az elméleti abszorpciós csúcsok ellaposodnak, kiszélesednek, az egymáshoz közeli abszorpciós csúcsok kevésbé élesen különböztethetőek meg, vagyis romlik a felbontás. Másrészt a mért adatok dinamikája véges lesz, hiszen nem tudunk tetszőlegesen kicsiny transzmissziós értéket mérni amiatt, hogy az adott hullámhosszhoz tartozó elméletileg nulla transzmisszió mellett a közeli hullámhosszakhoz tartozó nem nulla transzmissziót is hozzámérjük.

A készülék felbontását a $\frac{\lambda}{d\lambda}$ -val definiáljuk. Amennyiben mind a készülék válaszfüggvényét (félértékszélessége: $\Delta\lambda_k$), mind az interferencia-szűrő áteresztését (félértékszélessége: $\Delta\lambda_{sz}$, maximumhelye: λ_{max}) Gauss-görbével közelítjük a szűrőn mért spektrum szintén Gauss-görbe lesz $\Delta\lambda_m = \sqrt{\Delta\lambda_{sz}^2 + \Delta\lambda_k^2}$ félértékszélességgel. Ha a szűrőhöz áteresztésének félértékszélessége ismert, a λ_{max} -hoz tartozó $\frac{\lambda_{max}}{\Delta\lambda}$ felbontást becsülni tudjuk. Egyszerű geometriai optikai megfontolásokkal azt kapjuk, hogy a készülék válaszfüggvényének félértékszélessége (a spektroszkópiában: vonalszórás) a résszélességgel arányos. Ha ez így lenne tetszőlegesen kicsiny vonalszórást érhetnénk el a résszélesség megfelelő mértékű csökkentésével. A valóságban természetesen van egy alsó határ, melynél kisebb vonalszórást nem érhetünk el. Vagy másképp: a felbontásnak van egy elméleti felső határa.

Az optikai és mechanikai elemeken szintén fellép bizonyos mértékű szóródás, ami a dinamikát még tovább csökkenti. Végeredményben a Lambert-Beer törvény követelte $-\lg(T) = \alpha hc$ összefüggés nem lesz lineáris, egy adott abszorbancia értéknél nagyobbat mérni nem tudunk.



Anyagpáron különböző koncentrációk mellett felvett spektrumok abszorpciós csúcsain az abszorbancia értékeket a koncentráció függvényében ábrázolva a dinamika meghatározható optikai denzitás (OD) egységekben. Ez az érték kis mértékben anyag- és hullámhosszfüggő, az érték mellett ezeket is meg kell adni.

8.2.2 Mérési feladat

A felbontás meghatározása a mérésvezető által adott interferencia-szűrőn történik 4 különböző résbeállítás (0,5, 1, 2, 4) mellett. Minden egyes réshez külön kell kalibrálni a készüléket.

- Mérje meg az interferencia-szűrő spektrumát $\lambda_{\max} \pm 10$ nm tartományban 0.1 nm lépésközzel!
- Határozza meg az egyes résszélesség értékek mellett a készülék vonalszórását és felbontását, valamint a szűrő félérték szélességét (azt felhasználva, hogy az egyes beállított résszélességek aránya adott)!

A dinamika meghatározása a Nd:YAG kristály 6 különböző vastagságánál felvett abszorpciós spektrum csúcsain kerül meghatározásra.

- Mérje meg a kristály transzmissziós spektrumát 2nm-es résszélesség mellett a 400-1100nm tartományban 1 nm lépésközzel!
- Válasszon ki 5 eltérő abszorbanciával rendelkező elnyelési csúcsot!
- Hozzon létre eltérő vastagságokat a fényútba egymás utáni behelyezett azonos méretű kristályok segítségével és mindegyikről vegyen fel spektrumot.
- A választott csúcsoknál ábrázolja az abszorbancia vastagságfüggését és határozza meg a dinamikát! A reflexió miatt bekövetkezett alapvonal eltolódást kompenzálja!

8.3 Vékonyréteg vizsgálat az UV-látható spektrofotométeren

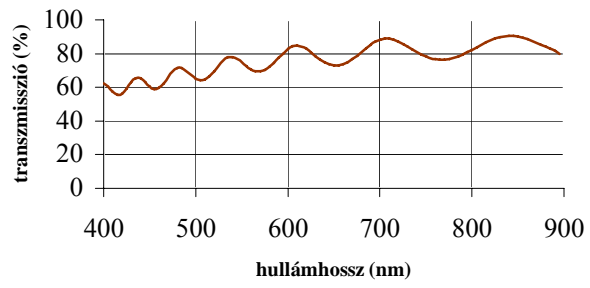
8.3.1 Elmélet

A transzmisszió és reflexió számolt, illetve spektroszkópon mért értékeinek összehasonlításával a rácsos UV-látható spektrométer jó lehetőséget ad a különböző rétegszerkezetek vizsgálatára. Az elméleti értékek számolására a történelem folyamán többféle módszert találtak ki. Ezek közül a legelterjedtebb az ún. mátrixos-leírás módszere, melyet sugárátvezetéssel a Maxwell-egyenletekből és a hozzájuk tartozó határfeltételekből származtathatunk. Megvizsgálhatjuk például, hogy a tervezett antireflexiós réteg a gyártás után az elvártan megfelelően sikerült-e. Mivel a labormérés keretei nem engedik meg a réteg megtervezésének – elkészítésének – ellenőrzésének elvégzését egy már elkészült, enyhén abszorbeáló, vékony (melynek transzmissziós spektrumán interferencia-mintázat figyelhető meg) réteget vizsgálnak a hallgatók. A felvett transzmissziós spektrum alapján a réteg törésmutatója, extinkciója, és vastagsága kerül meghatározásra.

Tekintsünk egy n_h valós törésmutatójú végtelen vastag hordozón egy h vastagságú, enyhén abszorbeáló $n + i\kappa$ ($\kappa \ll n$) törésmutatójú réteget!

A tiszta hordozó transzmissziója: $T_h = \frac{(1-R)^2}{1-R^2}$, ahol $R = \left(\frac{n_h - 1}{n_h + 1}\right)^2$. Az összefüggés alapján, a transzmissziót mérve a hordozó törésmutatója számolható.

A teljes (hordozó + réteg) transzmisszióját az alábbi képlet adja meg és az ábrán látható módon néz ki:



$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos(\varphi) + Dx^2},$$

ahol: $x = e^{-\frac{4\pi}{\lambda}kh}$,

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda}nh,$$

$$A = 16n_h n^2,$$

$$B = (n+1)^3(n+n_h^2),$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - n_h^2),$$

$$D = (n-1)^3(n - n_h^2).$$

Az interferencia-mintázatot burkoló T_M maximum és T_m minimum görbékre:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}, \quad T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}.$$

A burkoló görbék reciprokait egymásból kivonva csak a törésmutatótól (az abszorpciótól független) egyenletet kapunk, így belőle a réteg törésmutatója a hullámhossz függvényében meghatározható:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \Rightarrow n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_h^2}}, \quad \text{ahol: } N = 2n_h \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_h^2 + 1}{2}.$$

Ha már $n(\lambda)$ -t ismerjük x , illetve az extinkció többféle módon számolható. A burkoló-görbék egyenletei például x -től négyzetesen függenek és így x -re megoldhatók (a T_M -ből számolt érték pontosabb):

$$x = \frac{E_{M,m} - \sqrt{E_{M,m}^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_h^4)}}{(n-1)^3 (n - n_h^2)}, \quad \text{ahol: } E_{M,m} = \frac{8n^2 n_h}{T_{M,m}} \pm (n^2 - 1)(n^2 - n_h^2).$$

A törésmutató és extinkció számolásához T_M és T_m különböző hullámhosszhoz tartozó értékeinek ismeretére van szükségünk. A közbeeső értékeket számítógépen parabolikus interpoláció segítségével számolhatjuk. A görbékre függvényt illetve a pontosságot rontanánk. A laborméréseken a hallgatók csak a minimum- illetve maximumhelyeken vett törésmutatót és extinkciót számolják oly módon, hogy a minimumhelyen vett T_M -értéket a két szomszédos maximumérték átlagolásával számolják, és fordítva.

A rétegvastagság meghatározása a szélsőértékek helyéből lehetséges.

$$\text{A transzmisszió maximumra: } \frac{4\pi}{\lambda} nh = \pi + 2\pi m, \quad \text{illetve minimumra: } \frac{4\pi}{\lambda} nh = 2\pi m \quad (1)$$

$$\text{Például két szomszédos maximum vagy minimum helyéből } h = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}. \quad (2)$$

Az így számolt vastagságérték elég érzékeny a törésmutató meghatározás hibájára és így nem túl pontos.

A pontosság növelhető, a következő iteráció elvégzésével:

- több szomszédos csúcsra kiszámoljuk a vastagságértéket (2)-vel, majd átlagoljuk ezeket,
- a kapott vastagságértéket használva, az egyes szélsőértékekre a rendeket számoljuk (1)-ből és kerekítjük egész számra,
- a kerekített rendeket használva újból vastagságot számolunk (1)-ből.
- ...

A vastagságot egyszerű grafikus úton is meghatározhatjuk, mivel a szélsőhelyekre:

$$2nh = \left(m_1 + \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad 1 = 0,1,2,\dots \Rightarrow \frac{1}{2} = 2h \frac{n}{\lambda} - m_1 \text{ egy egyenes egyenlete.}$$

Így, ha $l/2$ -t ábrázoljuk n/λ függvényében az egyenes meredeksége $2h$.

Megjegyzés: a spektrométer véges spektrális vonalszórása ezt a mérést is jelentősen befolyásolja, mégpedig a spektrumban megfigyelhető interferencia-mintázat összenyomásához vezet, ezért a gyakorlatban a résszélességnek megfelelően korrigálni kell a mért spektrumokat.

8.3.2 Mérési feladat

- Mérje meg a kapott hordozó illetve a teljes rendszer (hordozó+réteg) transzmissziós spektrumát a 400-1100 nm tartományban a 2 nm-es résszélesség mellett 1 nm lépésközzel!
- A tiszta hordozó transzmissziós spektruma alapján számolja ki annak törésmutatóját a hullámhossz függvényében!
- Adja meg a rétegezett minta transzmissziós spektrumának maximum- és minimumhelyeit, majd határozza meg az összes szélsőértékhez tartozó T_M és T_m értékeket!
- Határozza meg ezekben a pontokban a réteg törésmutatóját és extinkcióját!
- Határozza meg a vastagságot valamelyik (iterációs ill. grafikus) módszerrel!