

POROČILO O FTIR TEČAJU NA „UNIVERSITY OF GEORGIA“

Boris Aleksandrov

Ključne besede: FTIR spektrometrija pregled

POVZETEK: Kratek pregled trenutnega stanja v FTIR spektrometriji je namenjen sodelavcem kontrolnih, analitskih in procesnih oddelkov v kemijski in polprevodniški industriji.

University of Georgia FTIR Work Shop

Key words: FTIR Spectroscopy Overview

ABSTRACT: Brief description of present state in FTIR spectrometry is dedicated to quality control, analytic and processing engineers in chemical and semiconductor industry.

UVOD

Tudi letos, kot že nekaj let doslej, je bil zadnji teden v juliju v Athens, University of Georgia, enotedenski tečaj iz FTIR (Fourier Transform InfraRed) spektrometrije. Tečaj je bil razdeljen na teoretični in praktični del in je skoraj v celoti zajel celotno področje FTIR spektrometrije. Vodila sta ga profesorja P.R.Griffiths in J.A. de Haseth izvrstna pedagoga in znanstvenika s tega področja. Prisotni so bili tudi vsi večji proizvajalci FTIR opreme, ki so poleg opreme ponudili tudi svoje ljudi kot asistente pri eksperimentalnem delu tečaja. Na koncu poročila je seznam vseh firm, ki so sodelovale na tečaju in njihovi naslovi. Med udeleženci so bili v glavnem kemiki in fiziki iz analitičnih laboratorijev iz industrije, policije in univerz. Predavanja so bila na postdiplomski ravni in je zaradi velike koncentracije snovi in hitrega predavanja vsako predznanje FTIR spektrometrije bilo zelo zaželeno. Vsebina predavanj in eksperimentov je priložena na koncu tega poročila za dodatne informacije pa se zainteresirani lahko obrnejo osebno name.

Da tudi na tem področju razvoj ne spi (v ZDA), pričajo novi programi in metode za obdelavo spektrometričnih podatkov: PCR in PLS (Digilab), SPECTRA-CALC (Galactic Software), ter nove in izboljšane merilne metode. Prav tako se odpirajo nova mejna merilna področja: IR-Ramanska spektrometrija (Bruker) in IR-masna spektrometrija (HP). Močan konkurenčni boj je prisilil proizvajalce k izdelavi vedno boljših in cenejših naprav: Perkin Elmer-Midresolution FTIR spektrometer je ustrezen zaradi svoje robustnosti in relativno majhne cene (cca.18-20k\$US) za produkcijsko kontrolo. Velik poudarek na robustnost in neobčutljivost naprav so dali pri Analectu. Z visoko resolucijo in zmogljivostjo sta se hvalila predvsem Perkin-Elmer in Digilab.

OPIS FTIR SPEKTROMETRA

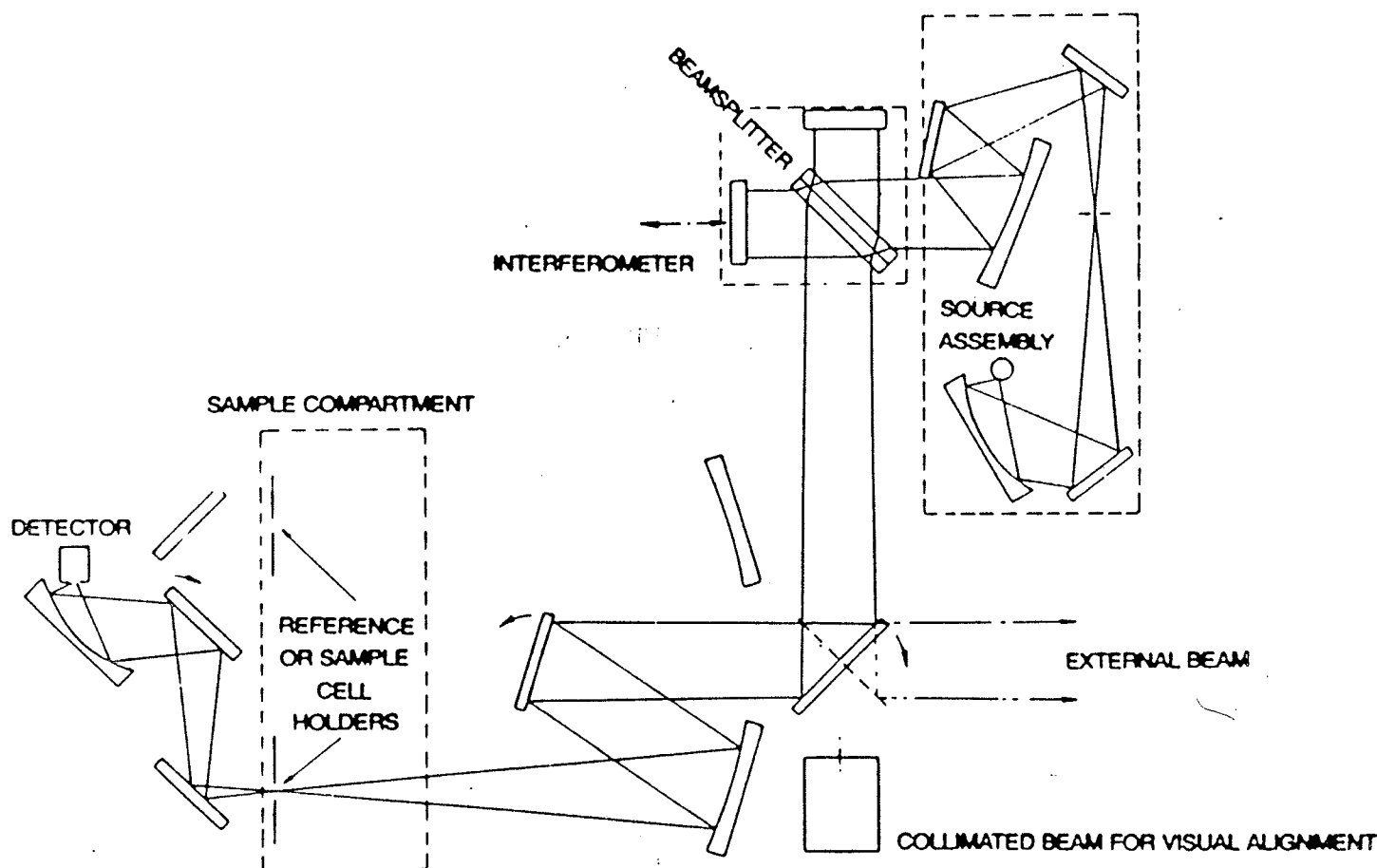
Na sliki 1 je prikazan tipičen FTIR spektrometer, v našem primeru DIGILAB FTS-80, takšen kot ga imajo na KIBK Ljubljana. Spektrometer je sestavljen iz polikromatskega izvora, Michelsonovega interferometra z lasersko kontroliranim gibljivim ogledalom, optičnega sistema z vzorčno komoro in detektorja. Za razliko od uklonskih spektrometrov na mrežico, ki merijo direktno spektralno odvisnost svetlobne intenzitete, merijo FTS spektrometri odvisnost prepuščene svetlobe od fazne razlike polikromatske svetlobe med gibljivim in fiksnim ogledalom Michelsonovega interferometra. Šele s Fourierjevim obratom dobimo odvisnost od valovnih dolžin. Glede na območje delovanja delimo spektrometre na:

- far IR (25-400 μm oz. $400\text{-}20\text{ cm}^{-1}$)
- mid IR (2.5-25 μm oz. $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)
- near IR (0.6-2.5 μm oz. $4000\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$)

Za različna območja imamo različne izvore, beam-spliterje in detektorje. Maksimalno možno območje delovanja spektrometra je določeno z valovno dolžino laserja, ki določa lego gibljivega zrcala. Običajno je to območje med 7900 cm^{-1} in 0 cm^{-1} .

Resolucija FTIR spektrometra je določena z dolžino optične poti gibljivega zrcala v Michelsonovem interferometru. Razmerje signal-šum pa določajo kombinacije izvor-detektor, ločljivost AD konverterja, kvaliteta optičnega sistema ter število posnetih interferogramov. Glede na resolucijo delimo spektrometre na:

- visoko ločljive (1 cm^{-1}),
- srednje ločljive ($2\text{-}10\text{ cm}^{-1}$)
- nizko ločljive (10 cm^{-1})



Slika 1: Izgled tipičnega FTIR spektrometra (DIGILAB FTS-80)

Resolucija spektrometra je sorazmerna s ceno, kar je vredno upoštevati pri nabavi nove opreme. Minimalno potrebno resolucijo lahko na hitro ocenimo s pomočjo Ramseyevega kriterija, ki pravi, da je trak definiran, če imamo v območju FWHH (full width at half height) vsaj 5 točk. V trdni snovi so običajno trakovi pri sobni temperaturi širši kot pri plinih, zato nam zadošča že resolucija 2 cm^{-1} , za razliko od plinske spektroskopije, kjer je včasih tudi resolucija 0.2 cm^{-1} preslaba. Ožji trakovi v plinih so posledica močnih rotacijskih vezi v plinskih molekulah.

Pojav FTIR spektrometrov so omogočili šele računalniki, njihovo razširjenost pa nastop relativno poceni hitrih matematičnih in array procesorjev, ki lahko izvedejo FFT (Fast Fourier Transformation) na nekaj tisoč kanalov širokem interferogramu in ga prevedejo v spektralno obliko v razumno kratkem času, v nekaj sekundah ali manj.

Prednosti pred spektrometrom na mrežico so v bistveno krajšem času snemanja spektra z isto resolucijo. Zaradi velikih izgub na mrežici in filtrih imajo uklonski spektrometri veliko slabše razmerje signal-šum kot FTS. Poleg tega pri FTIR spektrometrih odpade klasičen problem „grasing“ spektrometrov, definicija bazne linije. Posebej pri starejših modelih, kjer ni bilo računalniško podprtih sistemov je ta problem bil glavna ovira pri kvantizaciji spektrov. Tudi fotometrična natančnost je pri FTS (Fourier Transform Spectrometer) večja.

FTS je uporaben tako za kvalitativne analize, kot za kvantitativne. Med njima obstaja nekaj bistvenih razlik. Pri kvalitativni analizi potrebujemo čim bolj občutljive detektorje, npr. MCT (Mercury Cadmium Tellurid), ki pa nimajo linearne odvisnosti. Na ta način dosežemo zgodnje razpoznavanje primesi že pri zelo majhnih koncentracijah. Na drugi strani pri kvantitativnih analizah potrebujemo detektorje z linearnim odzivom (pirelektrični TGS-Triglycine Sulfate), ki pa so nekajkrat

FT-IR Spectrometry Workshop Experiments

1. **Attenuated Total Reflectance**
use of a CIRCLE cell with an aqueous solution, Beer's Law plots, detection limits, noise characteristics
2. **Microsampling and Diffuse Reflectance**
sensitivity, comparison of techniques
3. **Multicomponent Analysis**
calibration of system, analysis, shortcomings
4. **GC/FT-IR Spectrometry**
separation, data collection, search, analysis
5. **Near Infrared FT-Raman Spectrometry**
characteristics of technique and sampling methods

6. Microscopy

spectral subtraction, diffraction limits, signal averaging

7. Polarization

measurements on a highly oriented sample

8. Photoacoustic Spectrometry

measurements of difficult samples

9. Open Forum (Friday morning only)

bring your samples and problems for analysis

10. Computer Tutorial (Wednesday night: optional)

deconvolution, differentiation, smoothing, etc.

Dodatek A. Seznam eksperimentov**FT-IR Spectrometer Vendors****Analect Instruments**

1231 Hart Street
Utica, NY 13502
Barbara J. Allgaier
315-797-4449

Digilab Division

BIO-Rad Laboratories
237 Putnam Avenue
Cambridge, MA 02139
Stephen L. Hill
617-868-4330

Mattson Instruments, Inc.

6333 Odana Road
Madison, WI 53719
Jack Blazyk
608-273-2370

Perkin-Elmer Corporation

Infrared Products Division
761 Main Avenue
M/S 903
Norwalk, CT 06859-0903
Brian J. McGrattan
203-431-7000

Bruker Instruments, Inc.

Manning Park
Billerica, MA 01821
Ron Rubinovitz
617-667-9580

Hewlett Packard

Scientific Instruments Div.
P.O. Box 10161
Palo Alto, CA 94303-0871
Bill Price
415-857-7500

Nicolet Instrument Corporation

5525-1 Verona Road
P.O. Box 4508

Madison, WI 53711-0508

Mike Fuller
608-271-333

Additional Manufacturers**Balston, Inc.**

703 Mass Ave.
P.O. Box C
Lexington, MA 02173
Bob Daly
800-343-4048

Galactic Industries Corporation

417 Amherst Street
Nashua, NH 03063
Don Kuehl
800-862-6004

Spectra-Tech, Inc.

652 Glebrook Road
P.O. Box 2190 G
Stamford, CT 06906
Cindy R. Friedman
203-357-7055
800-243-9186

Bomem, Inc.

11505 Drummond Plaza
Newark, DE 19711
302-366-8260

Harrick Scientific Corporation

88 Broadway
Box 1288
Ossining, NY 10562
914-762-0020

Sprouse Scientific Systems, Inc.

19 East Central Ave.
Paoli, PA 19301
215-251-0316

Dodatek B. Seznam proizvajalcev FTIR spektrometrov

manj občutljivi. Pri kvantitativnih analizah je najbolj priljubljen Beer-Lambertov zakon, po katerem je absorbanca linearno sorazmerna s produktom koncentracije snovi v vzorcu, debeline vzorca in absorptivnostjo izbranega traku dane snovi. Tokrat je treba opozoriti, da je ta zakon veljaven le dokler so absorbance manjše od 0.5 AU (absorbančnih enot). Na tem zakonu temelji splošno znani program QUANT. Za večkomponentno kvantitativno analizo se je izkazalo, da QUANT ne daje vedno najboljših rezultatov. Letos so se začeli pojavljati programi (PCR-Principal Component regression in PLS-Partial Least Squares), ki dajejo boljše rezultate kot QUANT. Značilno za te programe je, da delujejo na celem spektru in ne samo na izoliranih trakovih, kar precej olajša delo in zmanjša napake zaradi subjektivne izbire trakov ter, da upoštevajo tudi napako umeritvenih podatkov. V hitrem razvoju so tudi metode, ki temeljijo direktno na Fresnelovih enačbah. Ob določenih računskih poenostavitvah in eksperimentalnih trikih poskušajo razviti metodo za določanje optičnih konstant.

Kot sem že omenil, je z FTS in primernimi celicami možno analizirati pline, tekočine in trdne snovi. Na koncu bom podal pregled IR metod:

- Spekularna FTIR spektroskopija: transmisija, refleksija, refleksijsko-absorpcijska spektroskopija trdnih, tekočih in plinastih vzorcev.
- Disperzijska FTIR spektroskopija se uporablja ponavadi na praškastih, sintranih oz. hrapavih vzorcih.
- FTIR mikroskopija je uporabna za analizo malih vzorcev, do cca. 10 um premera.
- GC-FTIR plinska kromatografija in FTIR spektrometrija
- GC-Masni-FTIR spektrometer
- HPLC-FTIR tekočinska kromatografija in FTIR spektrometrija
- FTIR-Ramanski spektrometer
- PA-FTIR fotoakustična spektrometrija
- Emisijski FTIR spektrometri (teleskopi)
- Nizko temperaturna FTIR spektroskopija

S pojavom FTIR spektrometrov se je infrardeča spektrometrija razširila na številna področja uporabe in se hkrati povezala s sosednimi področji, (plinska, masna in Ramanska spektrometrija), ter na ta način omogoča veliko bolj kompletne in kompleksne analize. Posebej je potrebno poudariti, da se to nekoč zelo zahtevno laboratorijsko delo počasi seli v industrijsko okolje in si s tem odpira nove možnosti kontrole kvalitete v skoraj vseh industrijskih panogah.

LITERATURA:

- 1) P.R.Grigniths,J.A.de Haseth: Fourier Transform Infrared Spectrometry.(1986)
- 2) Boris Aleksandrov, Boris Orel: DOLOČEVANJE VSEBNOSTI FOSFORJA S POMOČJO 'QUANT' PROGRAMA IZ FTIR SPEKTROV MIEL-1987 Banja Luka
- 3) Boris Aleksandrov, Boris Orel: KVANTITATIVNA ANALIZA INTERSTICIJALNEGA KISIKA SILICIJEVIH REZIN Z FTIR SPEKTROSKOPIJOMIEL-1988 Zagreb
- 4) Boris Aleksandrov: Metodologija meritve vodika v tenkih plasteh plazemskega silicijevega nitrida.IME, DP Ljubljana 11.5.1987
- 5) Boris Aleksandrov: Metodologija kvantitativne analize substitucijskega ogljika v Si rezinah IME, DP Ljubljana 3.9.1987
- 6) M.Klanjšek Gunde, B.Aleksandrov in B.Orel: (T,R) metoda za določanje optičnih konstant tankih absorbirajočih plasti na različnih substratih KIBK, DP 685 (1987)

*Boris Aleksandrov, dipl.ing.
Iskra Mikroelektronika
Stegne 15 d
61000 Ljubljana
Trenutno v skupini Dr. Borisa Orla, KIBK, Ljubljana*

Prispelo: 09.09.1988

Sprejeto: 09. 10. 1988