

# **UV VIS a FTIR spektroskopická analýza materiálů na bázi polymerů**

Leoš Polka

---

Bakalářská práce  
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Leoš POLKA

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: UV VIS a FTIR spektroskopická analýza materiálů na bázi polymerů

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši (max. v rozsahu 30A4 stránek) na téma aplikace UV VIS a FTIR spektroskopických metod pro charakterizaci polymerních materiálů. Zaměřte se zejména na transmisní a odrazové techniky. Popište také Kubelka–Munkovu aproximaci a její význam.
2. Charakterizujte rotačně vibrační a elektronové přechody obecně, jejich typy a vztah ke struktuře.
3. Zaměřte se zejména na deriváty celulózy (HEC, CMC, OC, NC).
4. Proveďte vlastní měření a analýzu spekter pro jeden typ polymeru. V případě měření roztokových UV VIS, určete molární extinkční koeficient.
5. Citujte veškerou použitou literaturu včetně webovských stránek.
6. Zpracujte seznamy tabulek, obrázků, grafů a zkratk.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. P.W. Atkins: Fyzikální chemie. Šieste vydanie. Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo (1999). Slovenská technická univerzita v Bratislave. ISBN 0-19-850101 3.
2. S. Maiti: Analysis and Characterization of Polymers. Anusandhan Prakashan, Midnapore (2003).

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.**  
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**15. února 2010**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**2. června 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## **ABSTRAKT**

Táto bakalárska práca je zameraná na spektrálne metódy analýzy polymérnych látok – mono-nitrát a di-nitrát celulózy. V prvej kapitole sú zhrnuté základné princípy UV VIS a FTIR spektroskopii. Ďalšia kapitola popisuje štruktúru celulózy a jej derivátov ako prírodného polyméru. V praktickej časti tejto bakalárskej práce sú uvedené IČ spektra nitrátov celulózy merané pomocou transmisnej FTIR.

Kľúčové slová: spektroskopia, FTIR, celulóza, nitráty celulózy, absorpčné spektrum

## **ABSTRACT**

This thesis is focused on methods of spectral analysis of polymeric substances – mono-nitrate and di-nitrate cellulose. The first chapter summarizes the basic principles of UV-VIS and FTIR spectroscopy. Another chapter describes the structure of cellulose and its derivatives as a natural polymer. In the practical part of the thesis there are given absorption spectra of cellulose nitrates measured by FTIR.

Keywords: spectroscopy, FTIR, cellulose, cellulose nitrates, absorption spectra

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně .....

.....

Podpis studenta

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mo

(2) hou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(3) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(4) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Na tomto mieste chcem poďakovať svojmu vedúcemu bakalárskej práce profesorovi Ing. Lubomírovi Lapčíkovi, PhD. za jeho rady a pomoc pri tvorbe bakalárskej práce a za jeho predané odborné vedomosti k riešenej problematike.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>10</b>
<b>1 SPEKTROSKOPIA</b> .....	<b>11</b>
1.1 UV VIS SPEKTROSKOPIA.....	12
1.1.1 Teoretické základy .....	13
1.1.2 Absorpčné spektrá .....	15
1.1.3 Elektrónové prechody .....	15
1.1.4 Meranie absorpčných spektier.....	18
1.1.5 Typy molekúl a skupín absorbujúcich UV VIS oblasti .....	19
1.2 FTIR SPEKTROSKOPIA .....	21
1.2.1 Vibračné stavy.....	22
1.2.2 Rotačné stavy .....	25
1.2.3 Vibračno-rotačné stavy[1].....	26
1.2.4 Väzby a skupiny skúmané v infračervenej oblasti[2] .....	27
1.2.5 Technika merania infračervených spektier .....	28
1.2.6 Prístrojová technika.....	29
1.2.7 Transmisné techniky .....	31
1.2.8 Reflexné techniky.....	31
1.2.9 Kubelka-Munkova teória .....	34
<b>2 CELULÓZA A JEJ DERIVÁTY</b> .....	<b>35</b>
2.1 CELULÓZA.....	35
2.1.1 Štruktúra a vlastnosti.....	35
2.2 DERIVÁTY CELULÓZY.....	37
2.2.1 Nitrocelulóza (NC).....	37
2.2.2 Karboxymetylcelulóza (CMC).....	38
2.2.3 Hydroxyetylcelulóza (HEC).....	39
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>40</b>
<b>3 FTIR SPEKTRÁ NITRÁTOV CELULÓZY</b> .....	<b>41</b>
3.1 POPIS MERANIA .....	41
3.2 VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV .....	43
<b>ZÁVER</b> .....	<b>44</b>
<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b> .....	<b>45</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK</b> .....	<b>47</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV</b> .....	<b>49</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK</b> .....	<b>50</b>



## ÚVOD

Spektrálne metódy sa zaoberajú štúdiom interakcie látok s elektromagnetickým žiarením. Spektroskopia ako obor využíva teoretické základy mechaniky a kvantovej fyziky a tým umožňuje získať podrobné informácie o štruktúre molekúl. Spektroskopické metódy sú využívané okrem chémie v mnohých oboroch, napríklad pri stanovení neznámych látok v kriminalistických laboratóriách alebo farmaceutickom a potravinárskom priemysle. Tieto metódy sú výhodné z hľadiska malého množstva potrebného vzorku k analýze, rýchlej dostupnosti výsledkov a neznehodnotenia vzorky.

K rozšíreniu použitia metód FTIR a UV VIS prispieva aj vývoj v oblasti softwaru a dostupnosti databáz obsahujúcich referenčné informácie o vzorkách.

V tejto bakalárskej práci sú popísané základné princípy metód UV VIS a FTIR vzhľadom na to, že bez pochopenia fyzikálnej podstaty nie je možné správne analyzovať výsledky spektroskopických meraní.

Ako názorný príklad využitia FTIR sú v praktickej časti tejto práce uvedené absorpčné spektrá nitrátov celulózy.

## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

## 1 SPEKTROSKOPIA

Spektroskopia sa zaoberá štúdiom interakcie látky s žiarením. Zo zmeraných frekvencií absorbovaného alebo emitovaného žiarenia poskytuje spektroskopia dôležité informácie o energetických hladinách študovaných látok. Teoretická interpretácia týchto energetických hladín, ktorá je založená na zákonoch kvantovej mechaniky, dovoľuje nameraných dát získať podrobné informácie o štruktúre študovaných látok.

Spektroskopia má pre chemika i ďalší význam, pretože reprezentuje základ pre fotochémiu, tj. Pre štúdium reakcií iniciovaných absorpciou elektromagnetického žiarenia. Analýza priebehu tohto typu reakcií si vyžaduje poznanie fyzikálnych procesov, ku ktorým dochádza pri absorpcii žiarenia látkami v priebehu fotochemickej reakcie.

K nezanedbateľným výhodám spektrometrie patrí aj skutočnosť, že vyžaduje relatívne malé množstvo vzorku, a že pri spektroskopickom štúdiu spravidla nedochádza k znehodnoteniu vzorku.[3]

Tab. 1. Typy optických spektier[4].

Typ spektroskopie	Obor energií			Typ molekulovej energie	Získavané informácie
	kmitočet v [Hz]	vlnočet [ $cm^{-1}$ ]	energia $\Delta E$ [kJ/mol]		
mikrovlnná spektroskopia	$10^9 - 10^{11}$	0,03-3	$4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$	rotácie ťažkých molekúl	medzijadrové vzdialenosti, dipólové momenty, jadrové interakcie
spektroskopia v ďalej IR oblasti	$10^{11} - 10^{13}$	3-300	$4 \cdot 10^{-2} - 4$	rotácie ľahkých molekúl, vibrácie ťažkých molekúl	medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb
IR spektroskopia	$10^{13} - 10^{14}$	300-3000	4 - 40	vibrácie ľahkých molekúl, vibrácie s rotáciami	medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb, rozloženie nábojov v molekulách
Ramanova spektroskopia	$10^{11} - 10^{14}$	3-3000	$4 \cdot 10^{-2} - 40$	čistá rotácia alebo rácie s vibráciami	medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb, rozloženie nábojov v molekulách
spektroskopia UV-VIS	$10^{14} - 10^{16}$	3000-300000	40 - 4000	elektrónové prechody	všetky hore uvedené vlastnosti, + disociačné energie väzieb

## 1.1 UV VIS spektroskopie

UV VIS spektroskopie sa používa na charakteristiku elektrónovej štruktúry a analytické stanovenie rôznych zlúčenín, anorganických aj organických. Spektroskopie v ultrafialovej (UV) a viditeľnej (VIS) oblasti sa zaoberá spektrami v oblasti elektromagnetického žiarenia o vlnovej dĺžke 200 až 780 nm. Ultrafialové žiarenie pod 200nm (vakuová oblasť) sa nevyužíva bežne z dôvodu technickej náročnosti takýchto meraní. Žiarenie v tejto oblasti je absorbované vzdušným kyslíkom a preto sa musí z meracieho prístroja odčerpávať. Pre spektroskopiu rôznych látok sú často významné aj elektrónové prechody zasahujúce až do blízkej infračervenej oblasti (nad 780 nm). Preto býva UV VIS spektroskopie často rozšírená aj do tejto oblasti.

Dôsledkom elektrónových prechodov je selektívna absorpcia elektromagnetického žiarenia. Zmeny energie látky, jej molekúl alebo časti molekúl odpovedajú energií absorbovaného žiarenia. Látky absorbujúce ultrafialové žiarenie sú zväčša bezfarebné. Ľudské oko citlivo reaguje na svetlo vo viditeľnej oblasti spektra. Látky absorbujúce žiarenie v oblasti viditeľného spektra sa preto javia ako farebné. Ľudské oko vníma žiarenie, ktoré nebolo látkou pohltené. Takže napríklad látka javiaca sa ako modrá absorbuje v rozsahu od 500 do 780 nm čo zodpovedá farbe zelenej, žltej, oranžovej a červenej. Látky, ktoré absorbujú v celom rozsahu viditeľného spektra, sú spravidla čierne. UV VIS spektroskopie slúži na presný popis absorpcie v UV VIS oblasti.[6]

Tab. 2. Oblasti absorpcie určitých energií svetla (charakterizované vlnovou dĺžkou) a odpovedajúce zafarbenie zlúčeniny.

Oblasť absorpcie $\lambda$ (nm)	Farba absorbovaného žiarenia	Farba zlúčeniny (komplementárna farba)
400 – 435	fialová	žltozelená
435 – 480	modrá	žltá
480 – 490	zelenomodrá	oranžová
490 – 500	modrozelená	červená
500 – 560	zelená	purpurová
560 – 580	žltozelená	fialová
580 – 595	žltá	modrá
595 – 610	oranžová	zelenomodrá
610 – 750	červená	modrozelená

### 1.1.1 Teoretické základy

Absorpciou ultrafialového a viditeľného žiarenia dochádza v látke k elektrónovým prechodom. Zmena energie molekuly zo stavu základného ( $E_0$ ) do stavu excitovaného ( $E_1$ ) sa rovná energii absorbovaného fotónu. Podľa vzťahu je zmena energie molekuly priamo úmerná frekvencii ( $\nu$ ) a nepriamo úmerná vlnovej dĺžke ( $\lambda$ ):

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

kde  $h=6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s (Planckova konštanta),  $c=3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> (rýchlosť svetla vo vakuu). Tento vzťah je dôležitý z viacerých dôvodov. Prvý z nich je skutočnosť, že energia žiarenia je nepriamo úmerná vlnovej dĺžke. Druhou nemenej významnou skutočnosťou je, že zmena energie nie je spojitá funkcia, ale mení sa po kvantách, ktoré sú určené Planckovou konštantou  $h$ . Zmena energie zahŕňa nielen elektrónové prechody ale aj zmeny rotačných a vibračných stavov molekuly. Pre spektroskopiu v oblasti UV VIS sú

energetické zmeny zo zmien rotačných a vibračných stavov molekuly podstatne menšie ako zmeny v dôsledku elektrónových prechodov a často sú zanedbávané.

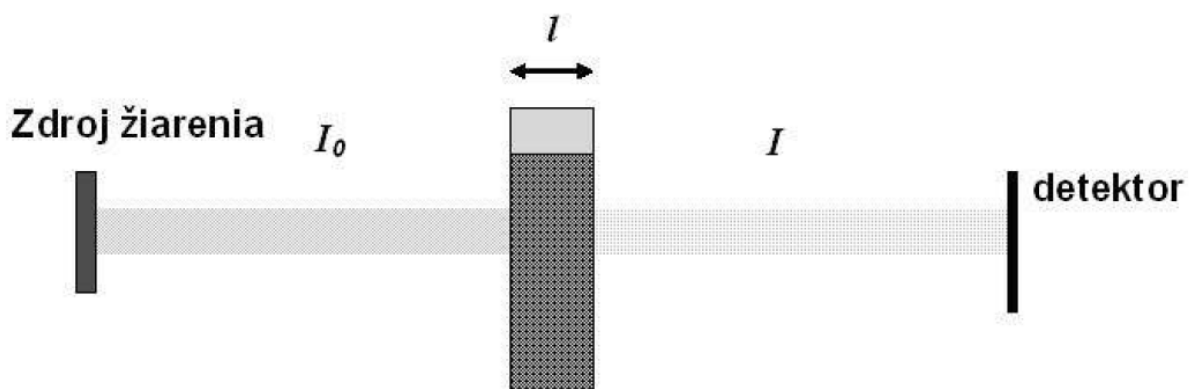
Ako odznelo vyššie, absorpcia elektromagnetického žiarenia sa riadi presnými pravidlami. Dochádza k selektívnej absorpcii žiarenia s určitou energiou na základe elektrónovej štruktúry skúmanej chemickej látky. Absorpčné spektrum sa znázorňuje ako dvojrozmerný graf, kde nezávislú premennú predstavuje energia alebo vlnová dĺžka absorbovaného svetla. Ako závislá premenná vystupuje absorbanca ( $A$ ). Pre absorbanciu platí vzťah:

$$A_k = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

kde  $I_0$  je intenzita žiarenia (žiarivý tok) meraný pred interakciu svetla so vzorkou a  $I$  ako intenzita žiarenia po absorpcii svetla vzorkou. Podiel  $I / I_0$  ja označovaný ako transmitancia. Transmitancia sa taktiež často používa ako závislá premenná namiesto absorbancie (transmisné spektrá). Používajú sa aj iné odvodené veličiny. Výhodou meraní absorpčných spektier je priama závislosť absorbancie na koncentrácií skúmanej látky ( $c$ ). Túto závislosť popisuje Lambert-Beerov zákon, ktorý možno vyjadriť vzťahom:

$$A_k = \varepsilon_\lambda l c \quad (3)$$

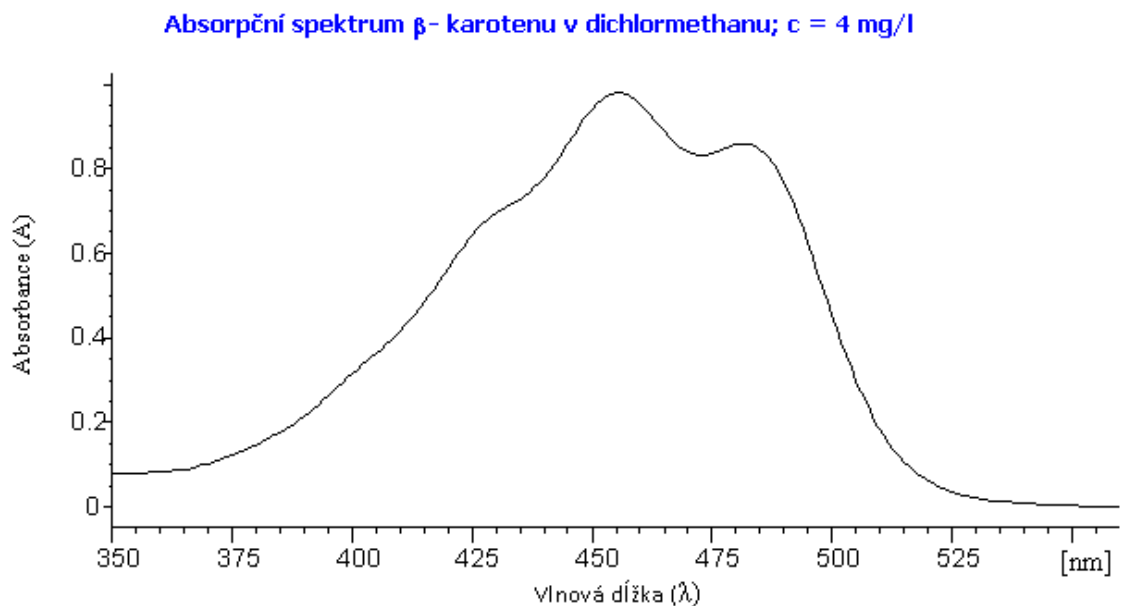
kde  $\varepsilon_\lambda$  je takzvaný molárny absorpčný koeficient vyjadrujúci schopnosť látky absorbovať žiarenie určitej energie (vlnovej dĺžky). Parameter  $l$  označuje vzdialenosť, akú prejde lúč cez meranú látku. Spravidla sa zhoduje s vnútornou hrúbkou kyvety so vzorkou. Koncentráciu meranej látky predstavuje  $c$ . Na obrázku (Obr. 1.) je zjednodušená schéma meranie absorpčných spektier.[6]



Obr. 1. Schéma spektroskopického merania [6].

### 1.1.2 Absorpčné spektrá

Meraním závislosti absorbance na vlnovej dĺžke získavame absorpčné spektrum danej látky. Grafickým znázornením závislosti  $A_k = f(\lambda)$  (absorbance ako funkcia vlnovej dĺžky) je krivka zvaná absorpčné spektrum alebo absorpčný pás. Názorná ukážka absorpčného spektra je na obrázku (Obr. 2.). Výraz absorpčný pás pochádza zo staršej literatúry, kde boli absorpčné spektra v ultrafialovej a viditeľnej oblasti popisované pomocou spektrografu. Absorpčné maximum sa niekedy označuje ako pík alebo absorpčná línia a to hlavne pri veľmi úzkych absorpčných maximách.[2]



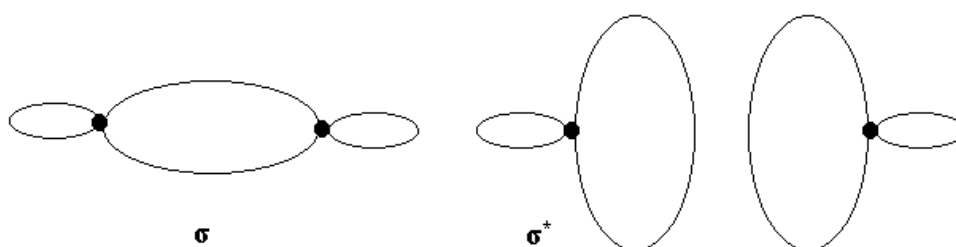
Obr. 2. Názorná ukážka absorpčného spektra [14].

### 1.1.3 Elektrónové prechody

Fotóny ultrafialového žiarenia sú natoľko energeticky bohaté, že ich absorpciou sa molekula prevádza zo základného elektrónového stavu do excitovaného elektrónového stavu. Keďže ide o elektrónové stavy, hovoríme o elektrónových spektrách. Ultrafialové žiarenie odpovedá elektrónovým prechodom, ktoré vyžadujú energiu 300 až 1200 KJ . mol<sup>-1</sup>. Pre prechody s s energiou 170 až 300 KJ . mol<sup>-1</sup> stačí viditeľné žiarenie.

Znalosť typov elektrónových prechodov je užitočná pre interpretáciu elektrónového spektra. Typy prechodov tesne súvisia s väzbovými a antiväzbovými atómovými a molekulovými orbitálmi. Väzbový orbitál je taký, u ktorého je elektrónová hustota vyššia

medzi atómovými jadrami oproti hustote v pôvodných orbitáloch. Ak dochádza k zmenšeniu hustoty, hovoríme o antiväzbových orbitáloch. Väzbové a antiväzbové orbitály sú znázornené na obrázku (Obr. 3.). Na tomto obrázku sú znázornené len molekulové orbitály pre  $\sigma$  elektróny, ktoré sa vyskytujú v jednoduchých väzbách. Antiväzbové orbitály sa označujú hviezdičkou, teda  $\sigma^*$ . Energetických prechodov sa môžu taktiež účastniť elektróny  $\pi$  a n. elektróny  $\pi$  sa nachádzajú v násobných väzbách, teda u nenasýtených a aromatických zlúčením. Elektróny n sú neväzbové, patria voľným elektrónovým párom.

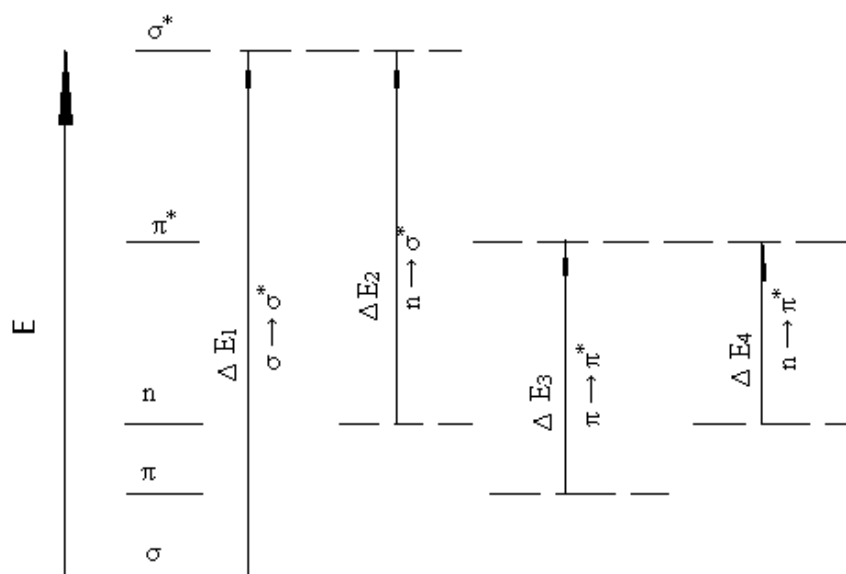


Obr. 3. Väzbové a antiväzbové orbitály  $\sigma$  a  $\sigma^*$ .

Energeticky najnáročnejšie sú prechody  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Tieto excitácie sa dajú dosiahnuť len tak energeticky bohatým fotónom, ktorý prináleží krátkovlnnému ultrafialovému žiareniu (150-200nm). Takéto žiarenie patrí do vákuovej ultrafialovej oblasti, ktorá sa bežne nevyužíva. Preto prechody  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  nemajú praktický význam. Najdôležitejšie sú prechody  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ktoré sa vyskytujú u nenasýtených zlúčeninách. Pri prechodoch  $\pi \rightarrow \pi^*$  dochádza k absorpcii v oblasti blízkeho ultrafialového až viditeľného žiarenia.

Pri obsadzovaní hladín sa na jednu energetickú hladinu vojdú dva elektróny s rôznym spinom. Ak sú v molekule viac ako dva  $\pi$  elektróny, potom existuje viac energetických hladín. Čím viac je v molekule  $\pi$  elektrónov, tým sú si jednotlivé orbitály bližšie a energia prechodov sú menšie. Výsledkom je absorpcia vo viditeľnej oblasti spektra.





Obr. 4. Typy elektronových prechodov.

Ak sú neviazané elektróny  $n$  excitované do antiväzbových molekulových orbitálov  $\pi^*$ , jedná sa o prechod typu  $n \rightarrow \pi^*$ . K takýmto prechodom dochádza pri látkach, ktoré majú voľné elektrónové páry a elektróny  $\pi$ , napríklad skupiny  $-\text{CO}$  alebo  $-\text{CS}$ .

Ako už bolo spomenuté, určitý typ energetického prechodu je charakterizovaný v absorpčnom spektre maximom pri určitej charakteristickej vlnovej dĺžke. Často sa miesto vlnovej dĺžky používa vlnovec  $\tilde{\nu}$ , ako prevrátená hodnota vlnovej dĺžky.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

Presnejšie je udávať schopnosť látky absorbovať pri určitej vlnovej dĺžke pomocou molárneho absorpčného koeficientu  $\varepsilon$ . Jeho hodnota závisí hlavne na dvoch faktoroch a to na pravdepodobnosti interakcie fotónu s molekulou a na polarite excitovaného stavu. Teda intenzita pásu je určitom, aj keď zložitom vzťahu k rozdeleniu nábojov v molekule, takže v ultrafialovej spektroskopii má väčší význam ako u iných typov spektroskopii.[2]

Poloha absorpčného pásu sa môže meniť v závislosti na zmene štruktúry molekuly (pridaním substituentu) alebo pôsobením vonkajších podmienok (vplyv rozpúšťadla). A tak napríklad posun absorpčného pásu smerom k vyšším vlnovým dĺžkam sa označuje ako červený alebo bathochromný posun. Naopak posun absorpčného pásu k nižším vlnovým dĺžkam sa nazýva modrý alebo hypsochromný posun. Špecifické zmeny intenzity pásu

charakterizujú pojmy hyperchromný efekt, tj. zvýšenie intenzity absorpcie a hypochromný efekt, tj. zníženie intenzity absorpcie.

Priradenie pásu jednotlivým skupinám prechodov sa robí nielen porovnávaním ich vlnových dĺžok ale aj pomocou intenzít. Ako výhodnú pomôcku dešifrovania spektra môžeme považovať vyhodnotenie vplyvu polarizácie rozpúšťadla. Pri prechode z nepolárneho na polárne rozpúšťadlo sa pri pásoch  $\pi \rightarrow \pi^*$  prechodov pozoruje bathochromný posun (červený) a u pásov  $n \rightarrow \pi^*$  prechodov sa pozoruje hypsochromný posun (modrý) ale aj zníženie intenzity príslušného pásu (hypochromný efekt). U polárnych rozpúšťadiel sa môžu pásy  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$  prechodov prekrývať.[3]

#### 1.1.4 Meranie absorpčných spektier

Absorpcia v ultrafialovej aj viditeľnej oblasti sa najčastejšie miera v roztokoch. Tuhé alebo plynné látky sú skúmané dosť zriedkavo. Pri roztokoch je problém ako u ultrafialovej, tak i u iných spektroskopických voľba vlastného rozpúšťadla. Skúmaná látka musí byť v rozpúšťadle dobre rozpustná ale rozpúšťadlo samo o sebe nemá absorbovať žiarenie. Bežne používané rozpúšťadlá ako ethanol, cyklohexan, 1,4.dioxan alebo pre anorganické zlúčeniny voda, vyhovujú pre obe podmienky. Čistota rozpúšťadla je taktiež veľmi dôležitý faktor. Čo sa týka množstva látky potrebnej k meraniu, ide poväčšine o jednotky miligramov.[2]

Spektrofotometre pre ultrafialové a viditeľné žiarenie sa skladajú z nasledovných častí: zdroj žiarenia, monochromátor, kolimačné zariadenie, zariadenie pre vzorky a detektor žiarenia. Vzorky sú uložené v blízkosti detektoru žiarenia.

Bežné komerčné prístroje zahŕňajú oblasti ako ultrafialovú (200 až 400 nm) tak aj viditeľnú oblasť (400 až 800-1000 nm). Ako zdroje žiarenia v ultrafialovej oblasti sa využívajú vodíkové (deutériové) oblúkové lampy. Pre viditeľnú oblasť sa používajú wolfrámové lampy. Na detekciu žiarenia sa v ultrafialovej oblasti využívajú fotonásobiče. Používa sa veľký počet prístrojov pre ultrafialovú a viditeľnú oblasť, napr. Specord UV VIS, CF-4, Optica Milano, Unicam, Cary a rôzne iné. V súčasnosti moderné spektrofotometre majú zabudovanú pamäť a dokážu priamo porovnávať merané vzorky s databázou.

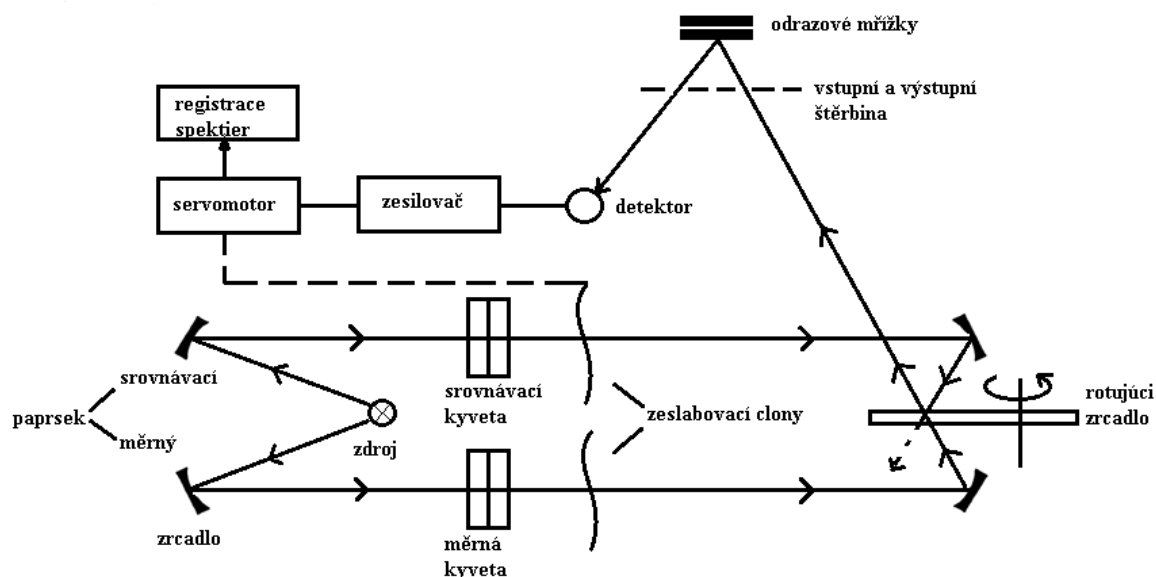
Niektoré prístroje získavajú taktiež derivačné spektrá, čo predstavuje výhodu pri prekrývajúcich sa pásoch, s ktorými sa pri meraniach v ultrafialovej oblasti bežne

stretávame. Taktiež je možné získavať diferencné spektrá, čo sa využíva pri analýze a výskume bielkovín, liečiv a podobne.

Monochromátory a aj iné priestory spektrofotometrov pre ďalekú ultrafialovú oblasť sa udržiavajú v dusíkovej atmosfére (alebo vákuu), pretože v oblasti pod 200 nm nastáva absorpcia žiarenia vzdušným kyslíkom a vodnou parou.

Ako optický materiál v ultrafialovej oblasti sa používa kremenné sklo, z ktorého sú vyrobené šošovky, kyvety atď. Optické hranoly sú z  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ .

Kyvety pre blízku ultrafialovú oblasť sú hrubé od 0,1 do 10 cm, najčastejšie 1 cm. V ultrafialovej oblasti sú zhotovené taktiež z kremenného skla. Pre viditeľnú oblasť sa používajú kyvety vyrobené zo skla. V ďalekej ultrafialovej oblasti sú kyvety veľmi úzke, aj menej ako 0,01 cm z dôvodu čo najnižšej absorpcie žiarenia rozpúšťadlom.[1]



Obr. 5. Schéma dvojlúčového spektrofotometru.

### 1.1.5 Typy molekúl a skupín absorbujúcich UV VIS oblasti

Príčinou absorpcie v UV VIS je excitácia niektorých izolovaných skupín alebo konjugovaných systémov, ktoré obsahujú  $\pi$  a  $n$  elektróny. Jednoduchá funkčná skupina, ktorá absorbuje pri charakteristickej hodnote vlnovej dĺžky (vlnočtu) a majúca charakteristický molárny absorpčný koeficient  $\epsilon$  sa nazýva jednoduchý chromofór.

Tab. 3. Chromofory v ultrafialovej oblasti[2].

Skupina		$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\lambda}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Vzorec	Názov		
-C≡C-	acetylénová	175	5000
>C=C=C	allelová	185	10000
-C≡N	kyano-	340	100
-NO <sub>2</sub>	nitro-	210	15000
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fenyl-	208	3000
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fenyl-	265	150
>C=O	karbonyl-	280	20
-COOH	karboxyl-	205	50
-S-S-	disulfid-	215	400
-I	jod	260	400

Ešte dôležitejšie ako jednoduché chromofory sú konjugované chromofory. Pektrup potom nie je súčtom spektier jednotlivých chromoforov ale vzniká nový veľký chromofor s novými spektrálnymi vlastnosťami. Pri konjugovaných zlúčeninách sa zmeny v počte dvojitých väzieb veľmi citlivo odráža v spektre. Pre zlúčeniny obsahujúce viac dvojitých väzieb bolo dovedené empirické pravidlo na základe modelových zlúčenín, podľa ktorého sa maximum absorpcie posúva k väčším vlnovým dĺžkam z oblasti ultrafialovej do oblasti viditeľnej.[2]

## 1.2 FTIR spektroskopie

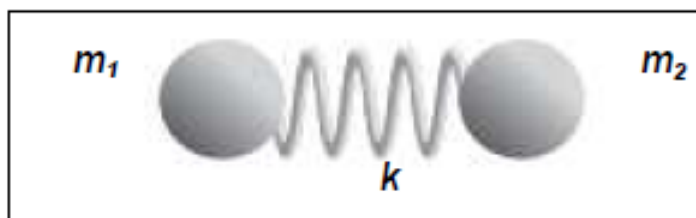
Infračervená spektroskopie je metoda, která se zabývá interakcí elektromagnetického záření z infračervené oblasti s molekulou nebo částí molekuly. Využití infračervené spektroskopie má v současnosti stoupající tendenci z důvodu dostupnosti přístrojů a jejich vysokou kvalitou. Infračervená spektroskopie se používá na identifikaci hlavních složek látky, charakteristiku struktury a chemického složení jednotlivých materiálů a také na sledování povrchových reakcí probíhajících na těchto materiálech. Výhoda spočívá v jednoduchosti a ekonomičtější a poskytuje velmi rychle údaje o dané měřené látce.[5]

Infračervené záření je neviditelné elektromagnetické záření. Z praktických důvodů byl obor infračerveného záření rozdělen na tři části a to blízkou infračervenou oblast ( $\lambda = 0,78$  až  $3,0 \mu\text{m}$ ,  $\tilde{\nu} = 12\,820$  až  $3333 \text{ cm}^{-1}$ ), střední infračervenou oblast ( $\lambda = 3,0$  až  $30 \mu\text{m}$ ,  $\tilde{\nu} = 3333$  až  $333 \text{ cm}^{-1}$ ) a dalekou infračervenou oblast ( $\lambda = 30$  až  $1000 \mu\text{m}$ ,  $\tilde{\nu} = 333$  až  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Nejvyužívanější je střední infračervená oblast, v které leží nejvíce charakteristických přechodů.

S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století dochází k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR). Ide o přístroje pracující na principu interferencí spektra, které měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkou. Takové přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace na získání klasického spektrálního záznamu. Oproti klasickým IR spektrometrům vykazují FTIR spektrometry celou řadu výhod. Při měření na detektor dopadá vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje také experimenty s vysokými energetickými stratami, tj. měření silně absorbujících vzorkou nebo pro analýzu pevných či kvapalných vzorkou v odrazeném světle – reflektanční infračervená spektroskopie.[2]

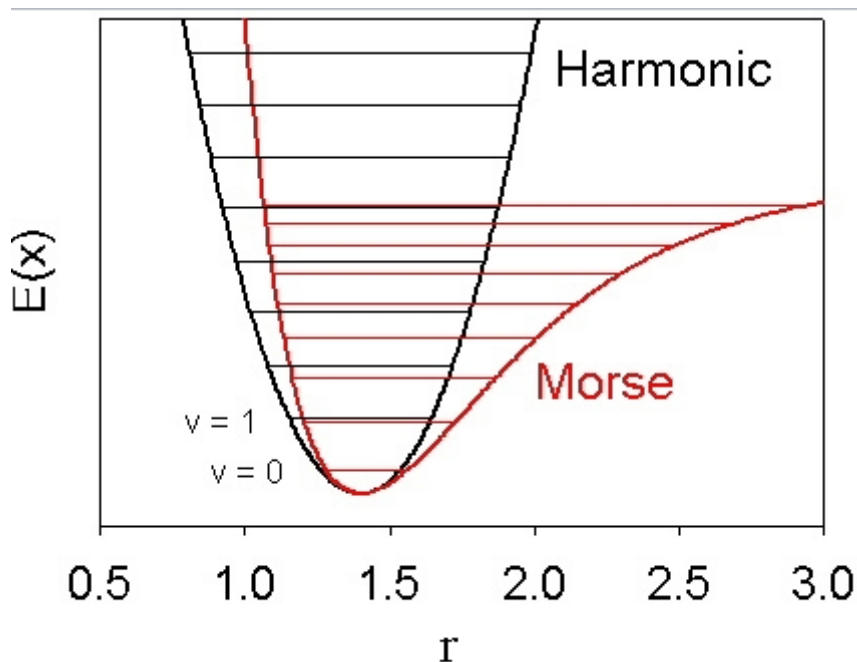
### 1.2.1 Vibračné stavy

Vibráciu dvojatómovej molekuly si môžeme predstaviť na jednoduchom mechanickom modeli, kde sú dva hmotné body spojené pružinou ako na obrázku (Obr. 6.).



Obr. 6. Vibrácia dvojatómovej molekuly.

Ak sa pružina stiahne a vzápätí uvoľní, hmotné body  $m_1$  (atóm A) a  $m_2$  (atóm B) vibrujú, pričom vykonávajú harmonický pohyb. V priebehu vibrácie sa mení medzijadrová vzdialenosť ( $r$ ). Model sa správa ako harmonický oscilátor.



Obr. 7. Vibračné energetické hladiny dvojatómovej molekuly u harmonického a anharmonického oscilátoru [15].

Z kvantovej mechaniky pre vibračnú energiu harmonického oscilátoru vyplýva:

$$E_{vib} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_0 \quad (5)$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu}_0 \quad \text{pre } \nu = 0 \quad (6)$$

$$E_{vib} = \frac{3}{2} hc\tilde{\nu}_0 \quad \text{pre } \nu = 1 \quad (7)$$

kde  $\nu$  je vibračné kvantové číslo, ktoré naberá hodnoty 0,1,2,3...,  $\tilde{\nu}_0$  je vlnčet,  $h$  je Planckova konštanta,  $c$  je rýchlosť svetla.

V prípade klasického oscilátora sa amplitúda a energia postupne menia, na rozdiel od kvantovo-mechanického oscilátora, kde sú energetické hladiny popísané kvantovými číslami. V najnižšom možnom energetickom stave je každá častica v klasickom oscilátore v rovnovážnej polohe. U kvantovo-mechanickom oscilátore ani pri najnižšej vibračnej hladine  $\nu = 0$  nie je energia nulová, ale má hodnotu  $\frac{1}{2} hc\tilde{\nu}_0$ . Takúto energiu má nulový bod vibrátora pri teplote absolútnej nuly, keď neexistuje žiadny iný translačný pohyb. Energetický rozdiel medzi hladinami  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$  je:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = hc\tilde{\nu}_0 \quad (8)$$

tj. rozdiel energie medzi dvoma hladinami je ekvivalentný energií fotónu infračerveného žiarenia s vlnčtom  $\tilde{\nu}_0$ .

Pri iných prechodoch kde  $\Delta\nu = 1$  ako napríklad  $\nu_1 \rightarrow \nu_2$  je výsledok rovnaký. Takéto prechody vznikajú prevažne pri vyšších energetických stavoch a sú pravdepodobnejšie hlavne pri vyšších teplotách.

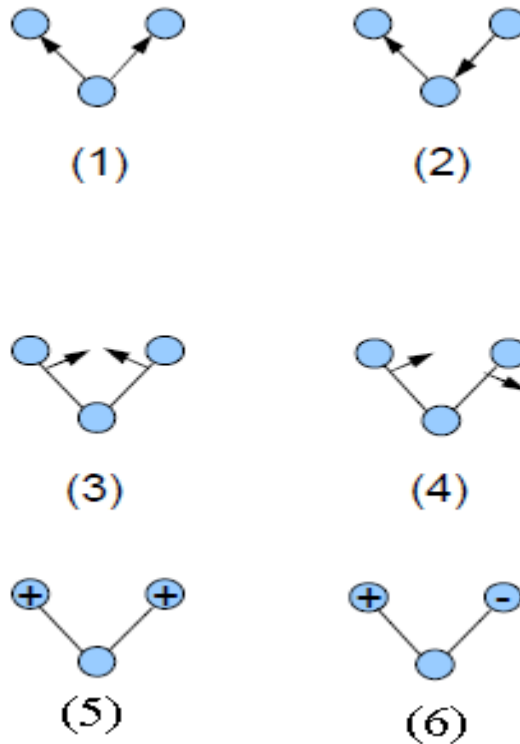
Prechody  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$  sa volajú základné prechody a prejavujú sa základnými vibráciami v spektre. Prechody  $\nu_1 \rightarrow \nu_2$  atď. sa volajú vyššie prechody a prejavujú sa vyššími harmonickými vibráciami v spektre (overtónmi), ktoré sú dvoj-, troj- a viac násobkami základných vibrácií.

Keďže vibrácie reálnej molekuly sú anharmonické, pre energiu vibračnej hladiny platí vzťah:

$$E_{vib} = hc \left[ \tilde{\nu}_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - x\tilde{\nu}_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] \quad (9)$$

kde  $x$  je konštanta anharmonickosti.

Počet vibrácií väzieb je závislý na počte atómov ( $n$ ) v molekulách. U nelineárnych molekúl je  $3n - 6$  vibrácií a pri lineárnych je to  $3n - 5$  vibrácií. Z hodnoty silovej konštanty väzby v rôznych molekulách vyplýva relatívne konštantný vlnočet valenčnej vrstvy v rôznych skupinách. Zmeny v zoskupení molekuly spôsobujú iba nepatrné zmeny charakteristického vlnočtu danej skupiny v molekule.[1]



Obr. 8. Rôzne vibračné stavy [15].

Vibračných stavov je hneď nie hneď niekoľko typov, vid' obrázok (Obr. 8.). Delia sa na:

- |                                 |                   |                  |
|---------------------------------|-------------------|------------------|
| valenčné – mení sa dĺžka väzby  | - symetrické (1)  |                  |
|                                 | - asymetrické (2) |                  |
| deformačné – mení sa uhol väzby | - rovinné         | - nožnicové (3)  |
|                                 |                   | - kyvadlové (4)  |
|                                 | - mimorovinné     | - vejárovité (5) |
|                                 |                   | - krútiace (6)   |



### 1.2.2 Rotačné stavy

Keď molekula rotujúca na určitej frekvencii absorbuje fotón infračerveného žiarenia, začne rotovať na vyššej frekvencii a teda absorbované žiarenie spôsobí vznik rotačného pásu molekuly. U väčšiny molekúl sa tieto pásy vyskytujú pri dlhých vlnových dĺžkach ( $\lambda \geq 50 \mu\text{m}$ ). Zmena rotačného stavu nastáva aj pri kratších vlnových dĺžkach ale prejavuje sa súčasne so zmenami vibračných stavov, tj. získané spektrum potom nie je prejavom len zmeny rotácie ale je výsledkom interakcie rotačného a vibračného pohybu. Rotačno-vibračné spektrum pozorujeme v oblasti 2 až 50  $\mu\text{m}$ .

Dvojatómová molekula, ktorá rotuje okolo osi b má rovnaký moment zotrvačnosti  $I_B$  ako častica o efektívnej hmotnosti  $\mu$ , ktorá sa pohybuje po kružnici s polomerom r.

$$I_B = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 = \mu r^2 \quad (10)$$

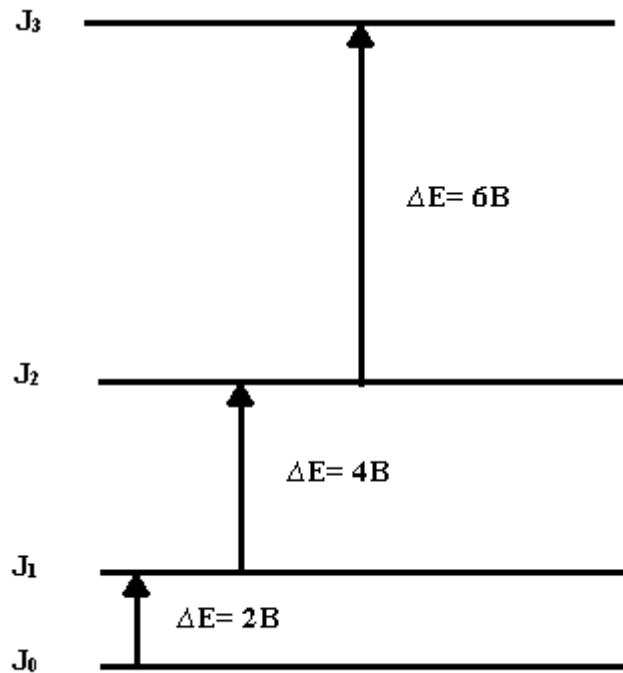
Rotačná energia je kvantovaná, takže rotačné kvantové čísla J môže nadobúdať hodnoty  $J=0,1,2,3,\dots$ . Rotačnú energiu dvojatómovej molekuly, resp. lineárnej viacatómovej molekuly popisuje Schrödingerova rovnica:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I_B} = BhcJ(J+1) \quad (11)$$

kde B je rotačná konštanta:

$$B = \left( \frac{h}{8\pi^2 I_B} \right) \quad (12)$$

Pre dovolené rotačné prechody platí výberové pravidlo  $\Delta J = \pm 1$ . Teda prechody  $J \rightarrow J+1$  sa prejavujú absorpciou infračerveného žiarenia energiou odpovedajúcej zvýšeniu rotačnej energie molekuly. Zmeny rotačnej energie molekuly sú v porovnaní so zmenami vibračnej energie molekuly menšie a preto sú jednotlivé rotačné hladiny od seba v menšej vzdialenosti ako vibračné hladiny.



Obr. 9. Rotačné energetické hladiny.

Pri absorpcii infračerveného žiarenia molekulou dochádza k zmene kvantových čísel  $\nu$  a  $J$ . Napr. keď sa zmení vibračné kvantové číslo z  $0 \rightarrow 1$ , tak  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0 = 1 - 0 = 1$ , t.j.  $\Delta\nu = \pm 1$ . Toto predstavuje základný absorpčný pás. Zmeny rotačného kvantového čísla, ktoré sú spojené so zmenami vibračných energií vo vibračno-rotačných sú:  $\Delta J = J_1 - J_0 = 0, \pm 1$ .

Energetické prechody, ktorých  $\Delta J = 0$  sa nazývajú Q-vetva. Prechody s  $\Delta J = +1$  tvoria R-vetvu a prechody s  $\Delta J = -1$  sú P-vetva.[1]

### 1.2.3 Vibračno-rotačné stavy[1]

Každá molekula súčasne mení svoj vibračný aj rotačný stav a tak pre vibračnú a rotačnú energiu platí :

$$E = E_{vib} + E_{rot} \quad (13)$$

$$E = h\nu \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I_B} \quad (14)$$

pričom uvažujeme harmonický oscilátor a nepohyblivý rotor. Táto rovnica popisuje čiary vibračno-rotáčnych pásov pozorovaných na spektre. Ak pri absorbovaní žiarenia prechádza molekula do vyššej energetickej hladiny, potom zmena energie je rovná:

$$\Delta E = h\nu(\nu_1 - \nu_0) + \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} [J_1(J_1 + 1) - J_0(J_0 + 1)] \quad (15)$$

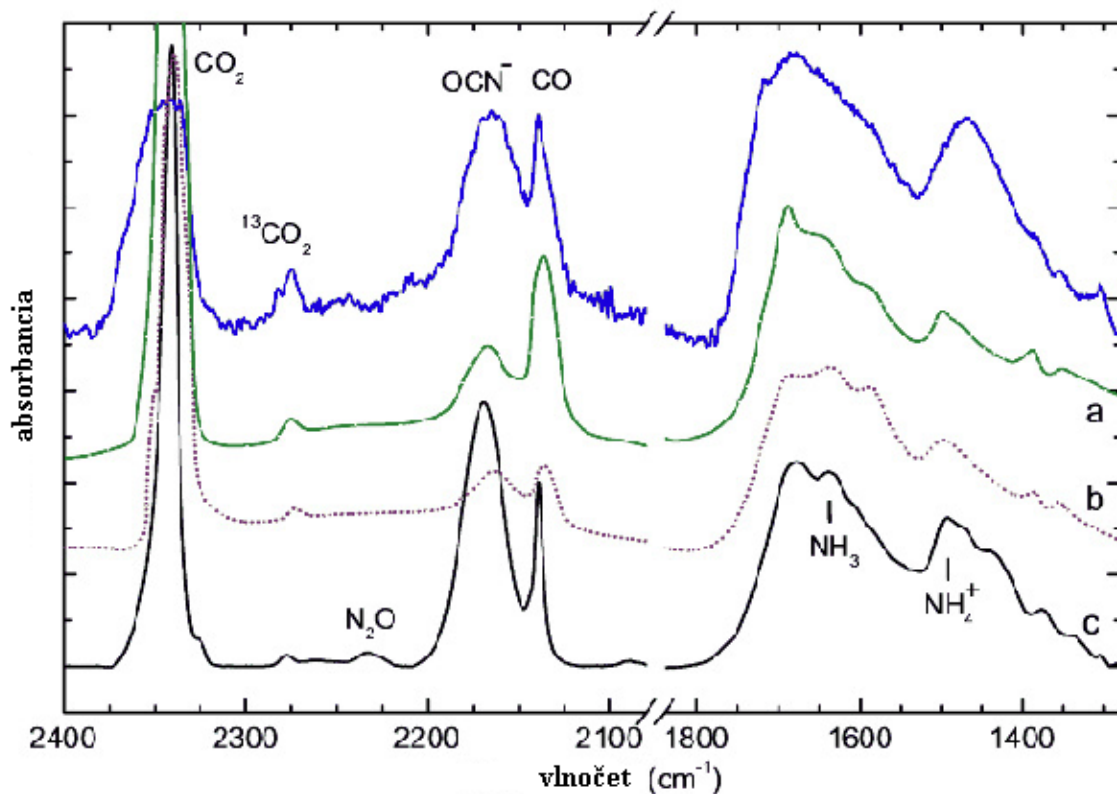
Pre výpočet vlnočtu odpovedajúceho tejto zmene energie potom platí rovnica:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0(\nu_1 - \nu_0) + B[J_1(J_1 + 1) - J_0(J_0 + 1)] \quad (16)$$

#### 1.2.4 Väzby a skupiny skúmané v infračervenej oblasti[2]

Tab. 4. Vlnočty charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín v infračervenej oblasti[2].

Skupina (väzba)	Typ zlúčeniny	Oblasť $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Intenzita pásu
C-H	alkány (-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -)	2965 až 2840	silná
	-CH <sub>3</sub>	1450	stredná
		1380	stredná
	-CH <sub>2</sub> -	1465	stredná
	alkény (=CH <sub>2</sub> )	3095 až 3010	stredná
		1000 až 700	silná
aldehydy na benzénovom kruhu	2850 až 2700	slabá	
	900 až 650	silná	
C-C	alkány	1200 až 700	slabá
C=C	alkény	1680 až 1620	premenná
C≡C	alkíny	2260 až 2100	premenná
C=C	aromáty	1670 až 1450	stredná
C=O	ketony	~1715	silná
	aldehydy	~1725	silná
	karboxylové kyseliny	~1710	silná
	estery	~1735	silná
	amidy	~1650	silná
C-OH	alkoholy	1150 až 1040	silná
O=C-O-	estery karboxylovej kyseliny	1300 až 1100	silná
	étery	1150 až 1070	silná
O-H	voľný alkohol	3650 až 3590	premenná (ostrý pás)
	alkohol viazaný vodíkovou väzbou	3400 až 3200	silná (široký pás)
N-N	amin a amid	3500 až 3200	stredná
	sekundárny amin a amid	3500	stredná
C-N	aminy	1350 až 1000	stredná



Obr. 10. Názorná ukážka infračerveného spektra neznámej látky.

### 1.2.5 Technika merania infračervených spektier

Najčastejšie sa meria absorpcia u kvapalín. Látky sa dajú merať buď priamo, alebo po rozpustení. Samotnú látku musíme merať vo veľmi tenkej vrstve (okolo 0,01 mm) inak je absorpcia už príliš veľká. Takúto tenkú vrstvu (film) pripravíme na doštičke z chloridu sodného kvapnutím a priložením druhej doštičky. Tieto potom držia pohromade vďaka kapilárnym silám. Chlorid sodný sa používa pre výhodnejšie optické vlastnosti oproti sklu. Je totiž priepustný pre infračervené žiarenie o vlnočte 4000 až 625 cm<sup>-1</sup>, na rozdiel od skla, ktoré je pre žiarenie väčších vlnových dĺžok prakticky nepriepustné. S chloridom sodným ale nastáva problém v prítomnosti vody, resp. vlhkosti. Preto sa používajú aj iné materiály ako napríklad chlorid strieborný a iné.

Pre roztokové merania sa používajú roztoky s koncentráciou od 0,05 až 10 hmotnostných %. Zložitá je hlavne voľba rozpúšťadla, ktoré nemá absorbovať v danom obore a má byť, ak je to možné, málo polárne. Nevýhodu je možné čiastočne odstrániť použitím dvojlúčových interferometrov. Pri veľkých absorpciách však ani takéto riešenie nie je účinné, pretože na detektor dopadá príliš malý svetelný tok. Rozpúšťadlá, tak ako

u UV VIS spektroskopii, musia byť veľmi čisté. Roztoky sa skúmajú v kvetách s hrúbkou od 0,1 do 1 mm pri použití 0,1 až 1 ml vzorku. Ako materiál sa používa celá rada látok podľa priepustnosti infračerveného žiarenia.[2]

Tab. 5. Materiál kvety v závislosti na vlnochte[1].

Materiál kvety	Oblasť použitia $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
NaCl	5000 až 625
KBr	5000 až 385
CaF <sub>2</sub>	8000 až 1110
BaF <sub>2</sub>	5000 až 770
LiF	8700 až 1425
AgCl	1000 až 400
AgBr	4000 až 285
SiO <sub>2</sub>	5000 až 2500
TlI/TlBr	5000 až 250
CsBr	5000 až 250
CsI	5000 až 200
ZnS	5000 až 835

### 1.2.6 Prístrojová technika

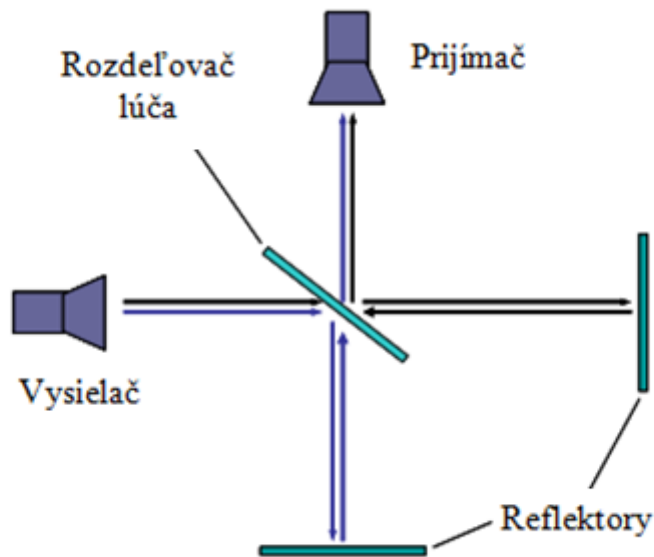
Infračervené spektrá sa získavajú na registračných jedno alebo dvojlúčových infračervených spektrometroch. FTIR spektrometer sa skladá zo zdroja IR žiarenia, laserom kontrolovaného interferometru, vzorkovej optickej časti a detektoru žiarenia. Signál z detektoru sa spracúva počítačom.[1]

V súčasnosti sa vyrábajú FTIR prístroje s He-Ne laserom kontrolovaným interferometrom. Najbežnejšie používaným je Michelsonov interferometer znázornený na obrázku (Obr. 11.). Michelsonov interferometer pracuje tak, že lúč zo vzorky rozdelí na dva lúče, pričom jeden pre jeden z lúčov zavedie premenlivý dráhový rozdiel  $p$ . Keď sa tieto dva lúče opäť rekombinujú, je medzi nimi fázový rozdiel a interferenciou sa zosilňujú alebo zoslabujú. Zaznamenaný signál osciluje podľa toho, ako tieto dve zložky prichádzajú striedavo vo fáze a mimo fázu a ako sa mení ich vzájomný dráhový rozdiel. Ak je vlnochet žiarenia  $\tilde{\nu}$ , tak intenzita zaznamenaného signálu tohto žiarenia v intervale vlnochet  $\tilde{\nu}$  a  $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ , ktorú označíme  $I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ , závisí od  $p$ :

$$I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu} = I(\tilde{\nu})(1 + 2\pi\tilde{\nu}p)d\tilde{\nu} \quad (17)$$

Interferometer teda premieňa lúč monochromatického žiarenia s určitým vlnočtom na lúč žiarenia s premenlivou intenzitou pri dopade na detektor. Skutočný lúč pozostáva z viacerých zložiek žiarenia s rozsahom vlnočtov v určitom intervale a celková intenzita lúča na detektore je súčtom príspevkov od všetkých zložiek prítomných v lúči.

Hlavnou výhodou metódy Fourierovej transformácie je, že žiarenie všetkých vlnočtov emitovaných zdrojom sa monitoruje nepretržite. To je rozdiel oproti spektrometru s monochromátorom, ktorý vyradí väčšinu zdrojov emitovaného žiarenia. Z toho vyplýva, že spektrometre s Fourierovou transformáciou majú väčšiu citlivosť ako konvenčné spektrometre.[25]



Obr. 11. Schéma Michelsonovho interferometru.

Najčastejšími zdrojmi žiarenia v infračervenej spektroskopii sú Nernstova tyčinka alebo Globar, ktoré sú vyhrievané na teplotu 1000 až 1800 °C. Nernstova tyčinka je z oxidov zirkónu, tória a céru. Pri nízkej teplote sú prakticky nevodivé, a preto sa musia pred použitím vyhriať na danú teplotu. Maximum radiačnej energie takejto tyčinky je pri vlnočte  $7000 \text{ cm}^{-1}$ . Globar je tyčinka vyrobená z karbidu kremíka. Je na rozdiel od Nernstovej tyčinky vodivá aj za studena a má maximum energie pri vlnočte  $5500 \text{ cm}^{-1}$ . Pre oblasti blízkeho infračerveného žiarenia s vlnočtom do  $10000 \text{ cm}^{-1}$  sa používa žiarovka s wolfrámovým vláknom a pre oblasti ďalekého infračerveného žiarenia s vlnočtom do  $20 \text{ cm}^{-1}$  sa používa ortuťová výbojka.[1]

### 1.2.7 Transmisné techniky

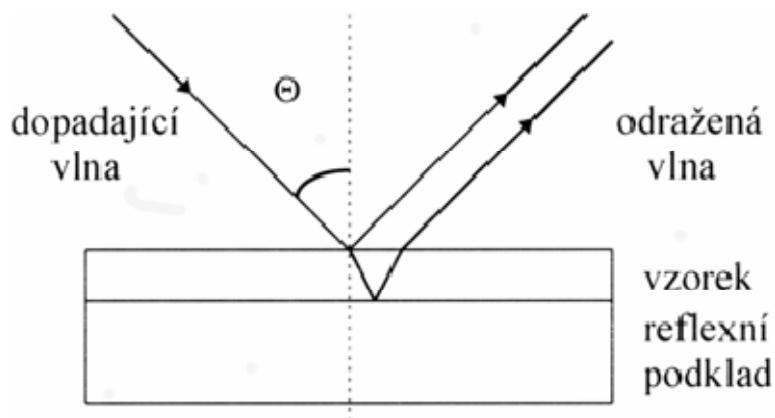
Kvapalnú vzorku meriame v kyvetách s určitou hrúbkou prevažne vyrobené z KBr alebo NaCl. Ak je kvapalnú vzorku nerozpustnú v tradične používaných rozpúšťadlách priepustných pre infračervené žiarenie, používa sa veľmi tenká kapilárna vrstva medzi dvoma NaCl alebo KBr doštičkami.

Pevné vzorky, ktoré sú rozpustné v bežne používaných rozpúšťadlách priepustných pre infračervené žiarenie, sa merajú v bežných kyvetách určených pre kvapalnú vzorku. Taktiež je možné pripraviť tenký film vzorku rozpustením a následným odparením rozpúšťadla. Toto sa využíva hlavne pri meraní látok rozpustných vo vode. Namiesto NaCl sa používa napríklad ZnSe, Si alebo AgCl. Pevné vzorky sa často rozomieľajú na jemný homogénny prášok vo vibračnom mlynčeku. Takýto prášok sa potom lisuje na tenké tablety, ktoré sa následne analyzujú.

Ďalšia varianta je tzv. Nujova technika, pri ktorej sa prášková vzorka homogenizuje s malým množstvom parafinového oleja a takto pripravené suspenzia je meraná v tenkej vrstve medzi dvoma NaCl alebo KBr doštičkami. Vzhľadom na fakt, že parafínový olej silne absorbuje v oblasti valenčných a deformačných vibrácií C-H väzieb, je meranie doplnené o meranie v oleji Fluorolube, ktorý je polymer  $-(CF_2-CFCl)-$ . Nevýhoda tejto techniky je v zložitom dosahovaní rovnakej hrúbky vrstvy, a teda táto metóda nie je vhodná pre kvantitatívnu analýzu.[10]

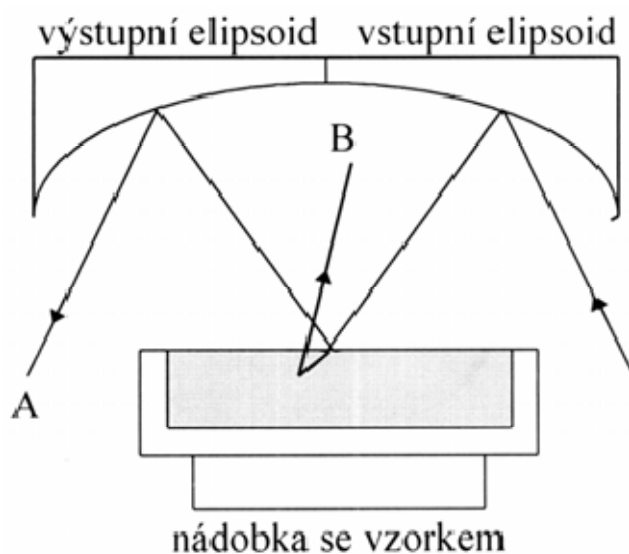
### 1.2.8 Reflexné techniky

**Spekulárna reflexia (SR)** je technika, založená na meraní zmeny intenzity žiarenia odrazeného od lesklej plochy, na ktorej je umiestnená alebo nanosená vzorka (Obr. 12.). Spektrálna reflexia je tá časť odrazeného žiarenia, ktorá spĺňa Snellov zákon, tj. uhol odrazu sa rovná uhlu dopadu. Intenzita odrazeného lúča od povrchu je zvislá na uhlu dopadu žiarenia, a optických a absorpčných vlastnostiach vzorku a na povrchu analyzovaného materiálu. Obecne platí, že sa so zvyšujúcim uhlom dopadu zvyšuje intenzita pásu. Reflexná absorpčná dráha lúča je dvojnásobná oproti transmisnej dráhe, ktorá je daná hrúbkou vzorky.



Obr. 12. Schéma odrazu na vzorku na reflexnej ploche.

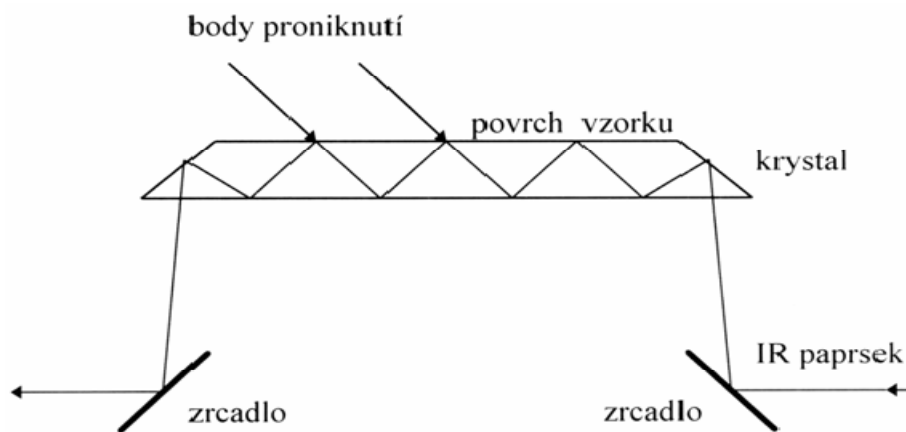
**Difúzna reflexia** (DRIFTS) je vhodná pre vzorky s nerovným a nepravidelným povrchom, alebo práškové látky. Oproti spekulárnej reflexii je meraná difúzne rozptýlená zložka žiarenia (Obr. 13.) DRIFTS technika sa používa v prípadoch, keď analyzovaná látka nie je rozpustná v bežných rozpúšťadlách a nie je možné pripraviť tenký film alebo práškovú vzorku. Technika je založená na adjustácii vzorku na papierový kotúčik obsahujúci na povrchu práškový karbid kremíku. Vzorka sa jednoducho nabrúsi na povrch a výsledná vrstva sa meria pomocou DRIFTS techniky. Spektrum SiC je možné následne digitálne odpočítať. Technika difúznej reflexie je založená na fokusácii infračerveného lúča na pevnú vzorku a difúzne rozptýlené žiarenie je pomocou vhodného optického zariadenia prevedené na detektor.



Obr. 13. Spekulárna a difúzna zložka odrazeného žiarenia.



**Zoslabená úplná reflexia (ATR)** je výhodná pre vzorky silne absorbujúcu v oblasti infračerveného žiarenia (vodné roztoky, emulzie). Ide o metódu veľmi rýchlu a účinnú, ktorá vyžaduje len minimálnu prípravu vzorky. ATR analýza vzorkou v FTIR spektroskopii je rýchla, môže byť automatizovaná a vylučuje používanie toxických rozpúšťadiel. Technika je založená na princípe násobného úplného odrazu na fázovom rozhraní meranej vzorky a materiálu s vysokým indexom lomu (Obr. 14.). Kryštál je väčšinou polárny a má tvar lichobežníkového hranolu. Žiarenie je do kryštálu privedené optickou sústavou tak, aby uhol dopadu na fázové rozhranie odpovedal podmienke úplného odrazu. Meraná vzorka je v dokonalom kontakte s ATR kryštálom a žiarenie čiastočne preniká aj do analyzovaného vzorku. Ak meraná vzorka bude absorbovať žiarenie s určitou frekvenciou, toto bude v totálne odrazenom svetle zoslabené. Takto získané spektrum sa značne podobá spektru získanému v transmisnom meraní. Penetračná hĺbka do povrchu vzorky je rádovo len niekoľko mikrónov avšak násobným odrazom získavame pomerne kvalitné spektrum, ktoré je ekvivalentné transmisnému spektru meranému pri hrúbke desiatok mikrónov. Kryštály bývajú vyrobené zo ZnSe, AgCl, Si, Ge a iných. Štandardne sa používa lichobežníkový ZnSe kryštál v horizontálnom usporiadaní.[10]



Obr. 14. Schéma ATR.

### 1.2.9 Kubelka-Munkova teória

Kubelka-Munkova teória sa spravidla používa pre reflexné metódy merania spektier veľmi slabo absorbujúcich vzoriek. Poskytuje vzťah medzi reflektanciou a koncentráciou vzorky. Koncentrácia absorbujúcej vzorky je determinovaná použitím Kubelka-Munkovho vzťahu:

$$F(R) = (1 - R), 2R = \frac{\varepsilon}{s} = \frac{Ac}{s} \quad (18)$$

kde R je reflektancia,  $\varepsilon$  je absorpčný koeficient, s je rozptylový koeficient A je absorbanca a c koncentrácia.[24]

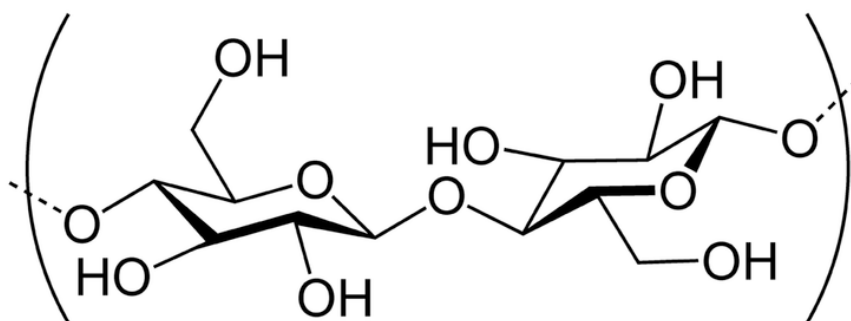
## 2 CELULÓZA A JEJ DERIVÁTY

### 2.1 Celulóza

#### 2.1.1 Štruktúra a vlastnosti

Celulóza je jednou z najrozšírenejších vysokomolekulárnych látok v prírode. Jej empirický vzorec je  $C_6H_{10}O_5$ . Základnou stavebnou jednotkou celulózy je  $\beta$ -D-glukopyranóza. Tieto jednotky sú lineárne spojené v polohách 1 $\rightarrow$ 4. Celulóza je za normálnych podmienok nerozpustná vo vode, zriedených kyselinách a zásadách. Názov celulóza sa často nesprávne používa pre vláknité produkty získané delignifikáciou z dreva a iných rastlinných materiálov. Tieto produkty sa majú správne označovať ako buničina, a okrem celulózy obsahujú hemicelulózu, zvyšky lignínu a iných látok.

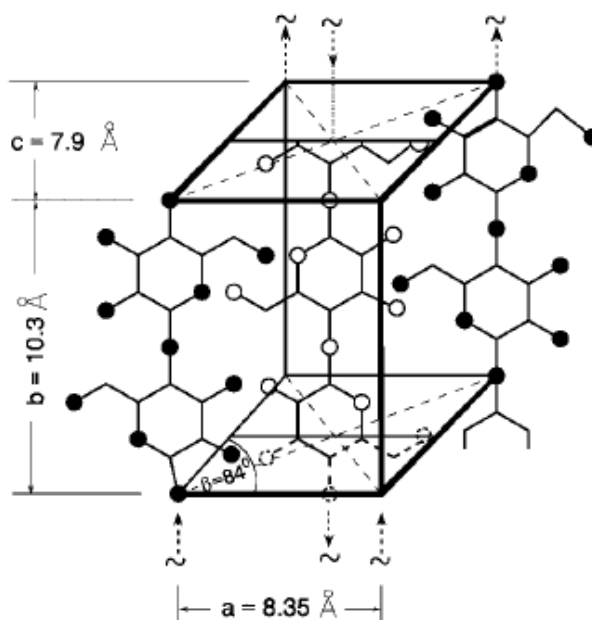
Základná stavebná jednotka  $\beta$ -D-glukopyranóza sa nachádza v najstabilnejšej konfigurácii  $C_1$ . Vyššou stavebnou jednotkou je celobióza. Je to disacharid zložený z dvoch  $\beta$ -D-glukopyranózových jednotiek spojených v polohách 1 $\rightarrow$ 4. Postupným predlžovaním sa dostávajú cez oligosacharidy až k makromolekule celulózy so stupňom polymerizácie  $n$ , ktorý dosahuje až 14 000. Vzdialenosť medzi uhlíkovými atómami je 0,14 nm a medzi uhlíkom a kyslíkom 0,135 nm.  $\beta$ -D-glukopyranóza má dĺžku 0,515 nm. Dĺžka makromolekuly celulózy závisí na polymerizačnom stupni  $n$ , a dosahuje až 0,01 mm. Susedné  $\beta$ -D-glukopyranózové jednotky sú navzájom otočené o 180°. Uhol medzi  $C_1$ -O- $C_4$  nie je konštantný ale jeho hodnota sa mení od 109° do 120°. Deformácia uhla nie je energeticky náročné.[16]



Obr. 15. Štruktúra celulózy[18].

Makromolekuly celulózy sú navzájom z časti usporiadané pravidelne a z časti náhodne a vytvárajú mikrofibrily, ktoré sú ďalej usporiadané do fibríl. Fibrily vytvárajú

bunkovú stenu rastlín a drevín. Celulóza sa vyskytuje vo viacerých kryštálových modifikáciách. Natívna celulóza je usporiadaná do jednoklonnej kryštálovej mriežky s rozmermi  $a = 0,82 \text{ nm}$ ,  $b = 1,03 \text{ nm}$ ,  $c = 0,79 \text{ nm}$  a  $\beta = 84^\circ$ . [16]



Obr. 16. Kryštálová jednotka celulózy I [19].

Jednotlivé rozmery sa môžu meniť v závislosti na type celulózy podľa tabuľky (

Tab. 6.). Nadmolekulová štruktúra celulózy určuje jej reaktivitu, pretože v amorfnej časti prebiehajú reakcie rýchlejšie. Amorfné oblasti sú tie, ktoré sú ľahko prístupné pre chemické činidlá. Podie amorfnej fázy v celulóze závisí a pôvode a spôsobe prípravy celulózy.[16]

Tab. 6. Parametre kryštálovej mriežky kryštálových modifikácií celulózy[16].

Názov	Kryštalická sústava	a [nm]	b [nm]	c [nm]	$\beta$ [°]
Celulóza I	jednoklonná	0,82	1,03	0,79	84
Celulóza II	jednoklonná	0,80	1,03	0,91	63
Celulóza III	jednoklonná	0,78	1,03	1,00	58
Celulóza IV	jednoklonná	0,81	1,03	0,79	90

Významnú úlohu v reaktivite celulózy majú koncové molekuly glukózy. Koncová molekula v polohe 4 má redukčnú schopnosť voči Fehlingovmu roztoku a voči jódu. Práve reakciou s jódom sa dá určiť počet koncových molekúl glukózy. Takto sa dá určiť molekulová hmotnosť avšak nie veľmi presne. Na chemickú reaktivitu majú vplyv hydroxylové skupiny v rôznych väzbách. Ako typický alkohol dáva najmä tieto reakcie:

- so zásadami na alkoholáty
- kyselinami na estery
- S inými alkoholmi na étery

Hydroxylové skupiny sa menia na aldehydické alebo karboxylové pôsobením oxidačných činidiel. Celulóza však nereaguje ako nízkomolekulárne alkoholy, ale reaktivita závisí na štruktúre a povrchu micel. Môžu nastať nasledovné prípady:

- celulóza je vysokoorientovaná a pôsobí činidlo, v ktorom nebotná - reakcia prebehne len na povrchu micel
- celulóza je neorientovaná a pôsobí činidlo, v ktorom nebotná - reakcia prevažne len na povrchu micel, čiastočne preniká aj do medzimirálnych priestorov
- celulóza je orientovaná a pôsobí činidlo, v ktorom botná ale nerozpúšťa sa – reakcia na povrchu a čiastočne preniká až k makromolekulám
- celulóza sa rozpúšťa alebo je už rozpustená – reakcia na povrchu micel aj makromolekúl. [17]

## 2.2 Deriváty celulózy

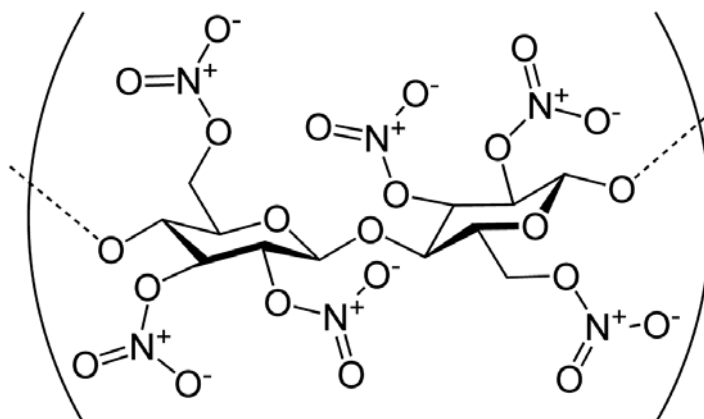
### 2.2.1 Nitrocelulóza (NC)

Nitrocelulóza patrí medzi estery celulózy. Vzniká esterifikáciou celulózy a kyseliny dusičnej. Riadením reakcie môžeme ovplyvňovať stupeň esterifikácie, ktorý priamo súvisí s počtom hydroxylových skupín zamenených za nitroskupiny. Plne nitrovaná celulóza má obsah dusíka 14,14%. Ide o trinitrát, ktorý je výbušný a nie je bežne používaný. Konkrétne sa využívajú nitráty s nižším obsahom dusíka.

Tab. 7. Prehľad používaných nitrátov celulózy.

Stupeň nitrácie	Obsah dusíku (%)	Využitie
Mononitrát celulózy	6,76	-
Dinitrát celulózy	11,11	-
	10,7-11,1	plasty, laky
	11,2-12,3	filmy, laky
	12,4-13,5	kordit
Trinitrát celulózy	14,14	-

Nitrácia celulózy prebieha v takzvanej nitračnej zmesi kyseliny dusičnej, kyseliny sírovej a vody. Zložením tejto zmesi sa reguluje stupeň nitrácie. Aj keď nitrácia prebieha v heterogénnom prostredí, nie je úplne náhodná. Reakcia sa riadi podľa reaktivity jednotlivých hydroxylových skupín. Najjednoduchšie reaguje primárny hydroxyl v polohe 6, horšie reaguje hydroxyl v polohe 2, a najhoršie hydroxyl v polohe 3. Veľký rozdiel v reaktivite je hlavne medzi polohou 6 a 2, a z toho dôvodu dinitrát celulózy má už takmer všetky hydroxylové skupiny v polohe 6 zesterifikované. Pri výrobe však vznikajú aj iné vedľajšie produkty a to hlavne estery kyseliny sírovej, ktoré sa musia odstraňovať.[20]

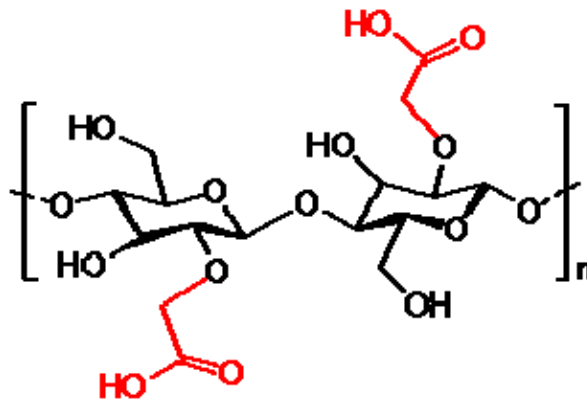


Obr. 17. Štruktúra nitrocelulózy[22].

### 2.2.2 Karboxymetylcelulóza (CMC)

Karboxymetylcelulóza vzniká pôsobením chlóróctanu sodného na celulózu a alkalickom prostredí. Keďže reakcia prebieha v alkalickom prostredí, nie je nutné

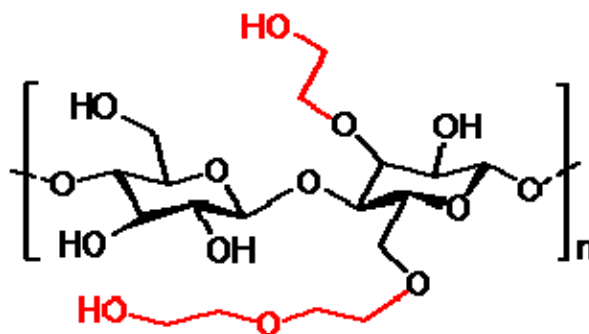
pripravovať alkaliceľulózu, ktorá vzniká ako medziprodukt a ihneď reaguje. Karboxymetylcelulóza sa obvykle vyrába so stupňom substitúcie 0,3-1,2. Pod názvom Karboxymetylcelulóza sa často označuje jej sodná soľ. Je dobre rozpustná vo vode a v zmesiach vody s etanolom alebo acetonom, kým neklesne podiel vody pod 60%. S kyselinami sa zráža. [20]



Obr. 18. Štruktúra CMC[21].

### 2.2.3 Hydroxyetylcelulóza (HEC)

Hydroxyetylcelulóza vzniká pôsobením etylénoxidu alebo etylénchloridu na alkaliceľulózu. Oproti ostatným derivátom je pri hydroxyetylcelulóze zásadný rozdiel. Etlénoxid sa totiž neaduje len na voľné hydroxyly celulózy, ale aj na hydroxyly substituentov (na obrázku červené) a vytvára tak polyetylénoxidové reťazce.[20]



Obr. 19 Štruktúra HEC[23].

## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**



### 3 FTIR SPEKTRÁ NITRÁTOV CELULÓZY

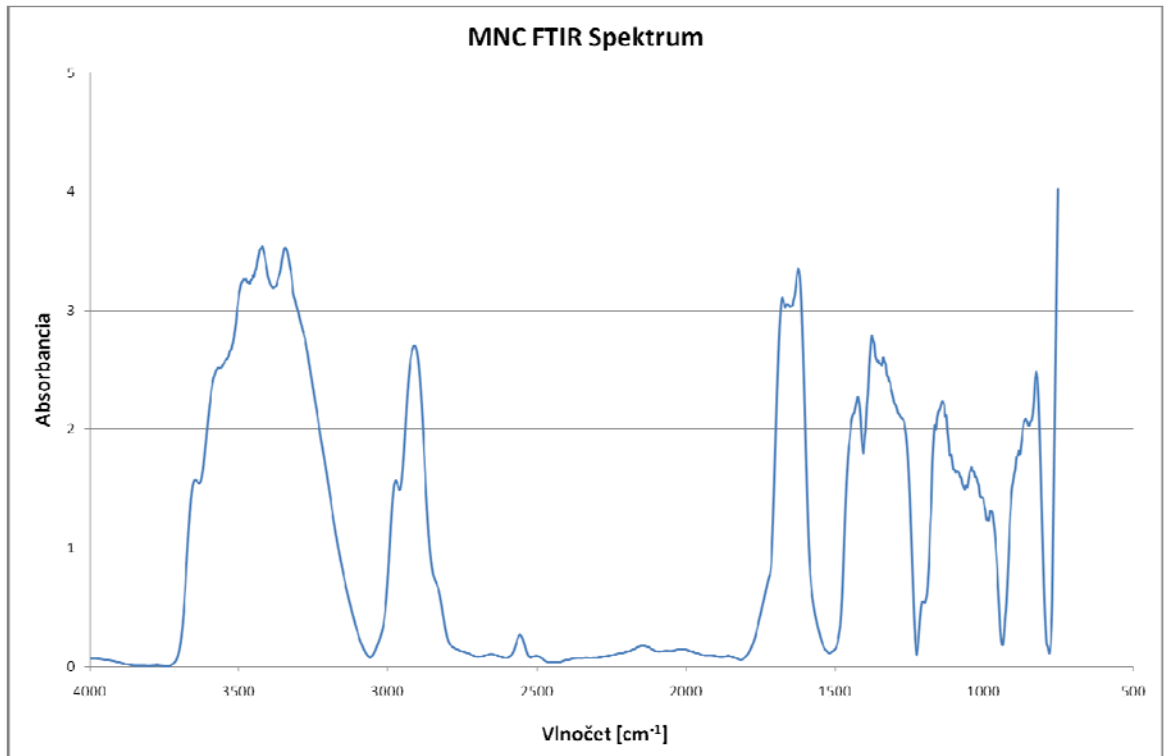
FTIR spektroskopiu sme využili pri pozorovaní absorpcie vybraných filmov nitrocelulózy. Cieľom je dôkaz funkčných skupín na reťazci nitrocelulózy, ktoré sa prejavujú charakteristickými pikmi na absorpčnom spektre. Pri meraní sme využili FTIR spektrometer FTIR-8601 PC od firmy Shimadzu (Obr. 20). Filmy boli pripravené z roztokov nitrocelulózy v 1-methoxypropanole odparovaním rozpúšťadla pri teplote 45°C. Bol použitý mononitrát (MNC) a dinitrát (DNC) celulózy. Vzorky na meranie IČ spektier mononitrátu a dinitrátu celulózy boli dodané vo forme prášku (Synthesia, a.s., Pardubice).

#### 3.1 Popis merania

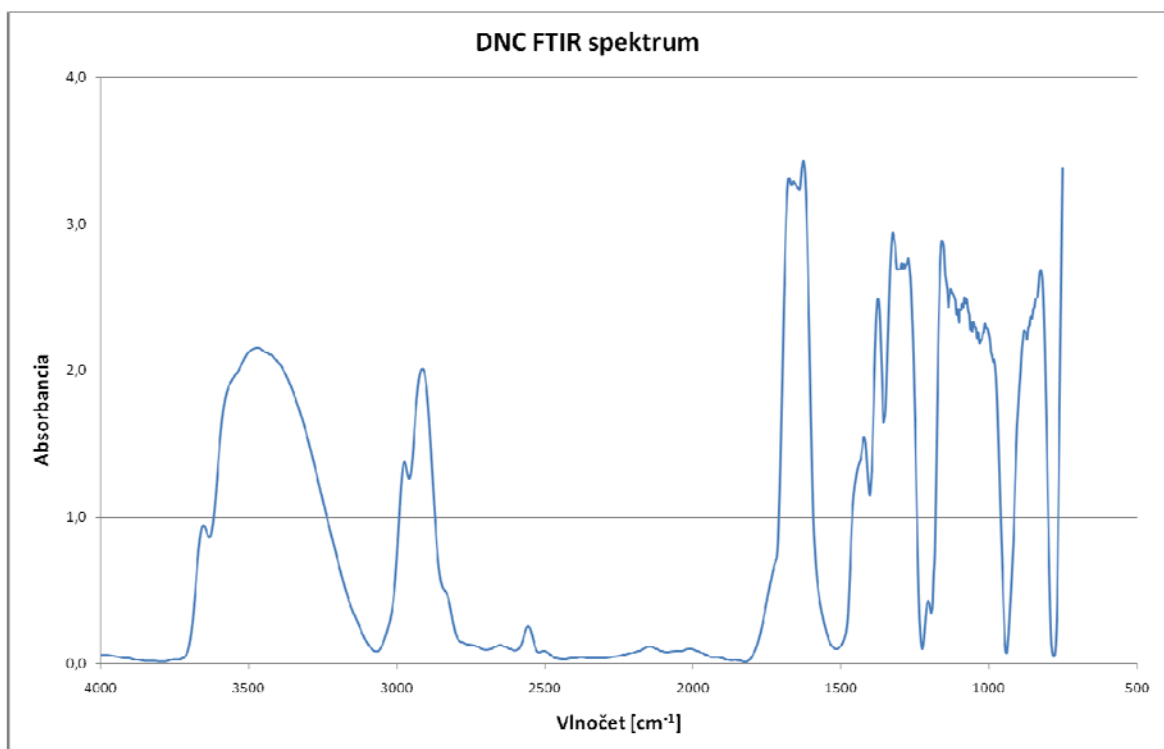


*Obr. 20. FTIR spektrometer FTIR-8601 PC.*

Filmy nitrocelulózy boli orezané na vhodný rozmer a vložené do spektrometru. Pomocou softwaru v pripojenom počítači boli vyhodnotené závislosti absorpcie na vlnócte. Výsledky boli spracované do grafov.



Obr. 21. Závislost' absorpance na vlnošte pre MNC.



Obr. 22. Závislost' absorpance na vlnošte pre DNC.

### 3.2 Vyhodnotenie výsledkov

Z grafov závislostí absorbancií na vlnošte získaných meraním FTIR spektier nitrátov celulózy môžeme určiť frekvencie, ktoré prináležia charakteristickým funkčným skupinám polysacharidu. Zreteľné píky v oblasti  $3570\text{ cm}^{-1}$  a  $3330\text{ cm}^{-1}$  charakterizujú symetrické valenčné kmity voľných -OH skupín prípadne -OH skupín spojených vodíkovými mostíkmi.

Dôsledkom oxidačného pôsobenie kyseliny dusičnej môžeme pozorovať v oblasti  $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$  píky, ktoré reflektujú prítomnosť karboxylovej skupiny v molekule. V uvedených spektrách sú dôkazom prítomnosti nitroskupín  $\text{-N=O}$  pík v oblasti  $1650\text{ cm}^{-1}$  a skupiny  $\text{-NO}_2$  v oblasti  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

Píky v iných oblastiach spektra môžu byť dôsledkom zvyškového rozpúšťadla vo filme nitrocelulózu. Napriek tomu môžeme na základe nameraných spektier určiť filmy ako mononitrocelulózu a dinitrocelulózu.

## ZÁVER

V tejto práci boli popísané fyzikálne základy spektrálnych metód UV VIS a FTIR. Metóda UV VIS sa využíva ako analytická metóda k stanoveniu absorbancie v závislosti na vlnovej dĺžke ultrafialového a viditeľného spektra. Túto závislosť popisuje Lambert-Beerov zákon. Druhou metódou študovanou v tejto práci bola FTIR spektroskopia, ktorá je určená predovšetkým k identifikácií a štruktúrnej charakterizácii anorganických, organických aj polymérnych zlúčenín. Princípom je absorpcia elektromagnetického žiarenia v infračervenej oblasti spektra.

Pri interakciách molekúl s elektromagnetickým žiarením so špecifickou vlnovou dĺžkou dochádza k zmenám rotačných a vibračných stavov, ktoré sú charakteristické pre jednotlivé zlúčeniny a štruktúry molekúl.

Vzhľadom na súčasné zameranie výskumu na ústave boli metódy UV VIS a FTIR aplikované na deriváty celulózy.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY**

- [1] KOVÁČ, Štefan; LEŠKO, Ján. *Spektrálne metódy v organickej chémii*. Bratislava : Alfa, 1980. 487 s.
- [2] KALOUS, V. *Jak moderní chemie zkoumá strukturu molekul*. Praha : SNTL, 1983. 152 s.
- [3] PELIKÁN, Peter, et al. *Fyzikální chemie : Struktura hmoty*. Brno : VUTIUM, 2000. 240 s. ISBN 80-214-1583-5.
- [4] MOORE, Walter J. *Fyzikální chemie*. Praha : SNTL, 1981. 976 s,
- [5] [on-line], Dostupné z www: [http://www.pvoc.sk/nano/skripta/6\\_IC\\_spektroskopia\\_skripta\\_madejova.pdf](http://www.pvoc.sk/nano/skripta/6_IC_spektroskopia_skripta_madejova.pdf).
- [6] [on-line], Dostupné z www:[http://www.pvoc.sk/nano/skripta/4\\_UVVIS\\_nove\\_web.pdf](http://www.pvoc.sk/nano/skripta/4_UVVIS_nove_web.pdf).
- [7] SEGĽA. Peter. *Prednášky zo spektrálnych metód*. FCHPT STU Bratislava[on-line] Dostupné z WWW: <<http://www.chtf.stuba.sk/kach/segla/>>.
- [8] GÜNZLER, H.; BÖCK, H. *IR-Spektroskopie : Eine Einführung*. Weinheim : Verlag Chemie, 1975. 363 s. ISBN 3-527-21043-1.
- [9] *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIA*. Laboratórium spektrálnych metód. FCHPT STU. Dostupné z WWW: [http://www.chtf.stuba.sk/kach/lab\\_533.php](http://www.chtf.stuba.sk/kach/lab_533.php).
- [10] [on-line], Dostupné z www: <http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf>.
- [11] [on-line], Dostupné z www: [http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/3699/=Energy\\_Levels.png](http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/3699/=Energy_Levels.png).
- [12] [on-line], Dostupné z www: <http://cccbdb.nist.gov/images/harmmors.jpg>.
- [13] [on-line], Dostupné z www: [www.stifner.sk/skola/doc/hutanal/anal5.doc](http://www.stifner.sk/skola/doc/hutanal/anal5.doc).
- [14] [on-line], Dostupné z www: [http://hplc1.sweb.cz/Carotenoids/Chrom/spektrum\\_karoten.gif](http://hplc1.sweb.cz/Carotenoids/Chrom/spektrum_karoten.gif).
- [15] [on-line], Dostupné z www: [http://www.nuc.elf.stuba.sk/bruno/presentations/AMS/2\\_Stavba\\_molekul\\_2.pdf](http://www.nuc.elf.stuba.sk/bruno/presentations/AMS/2_Stavba_molekul_2.pdf).
- [16] BLAŽEJ, Anton. *Chémia dreva*. Bratislava: ALFA, 1975.
- [17] SLÁVIK, Ivan. *Celulóza a jej chemické spracovanie*. Bratislava : Slovenská akadémia vied, 1953. 224 s.

- [18] [on-line], Dostupné z www: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3e/Cellulose-2D-skeletal.png>.
- [19] [on-line], Dostupné z www: [http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Rayon%20fibers\\_files/fig4.jpg](http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Rayon%20fibers_files/fig4.jpg).
- [20] KOMÁREK, Jaroslav; MRÁZEK, Jaroslav; ŠRÁMEK, Miroslav. *Makromolekulární látky : Deriváty celulózy*. Praha : SNTL, 1966. 184 s.
- [21] [on-line], Dostupné z www: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/9/mac/funktionspolymere/verdicker/cecellulose.gif>.
- [22] [on-line], Dostupné z www: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/83/Nitrocellulose-2D-skeletal.png>.
- [23] [on-line], Dostupné z www: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/9/mac/funktionspolymere/verdicker/hecellulose.gif>.
- [24] [on-line], Dostupné z www: [http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Manuals/Cary\\_100/Cary\\_100\\_app\\_maths/source/app\\_maths/mt\\_kubelka\\_munk\\_function.htm](http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Manuals/Cary_100/Cary_100_app_maths/source/app_maths/mt_kubelka_munk_function.htm).
- [25] ATKINS, P.W. *Fyzikálna chémia*. Šieste vydanie. Oxford : STU v Bratislave, 1999. ISBN 0-19-8501013.
- [26] LAPČÍK, Ľubomír, et al. *Fyzikální chemie II : Návodý na laboratorní cvičení*. Brno : VUT Brno, 1996. ISBN 80-214-0854-5.

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK**

B	Empirická rotačná konštanta
c	Rýchlosť svetla, koncentrácia
cm	Jednotka dĺžky (rovnako ako nm, mm, m)
E	Energia
$E$	Energia elektrónového spektra
$E_{vib}$	Energia vibračného spektra
$E_{rot}$	Energia rotačného spektra
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy
h	Planckova konštanta
IČ, IR	Označenie pre infračervené elektromagnetické žiarenie
J	Rotačné kvantové číslo
UV-VIS	Označenie ultrafialovej a viditeľnej časti svetelného spektra
$\lambda$	Vlnová dĺžka
$A_k$	Absorbancia
I	Intenzita žiarenia
$\epsilon_\lambda$	Molárny absorpčný koeficient
$\tilde{\nu}$	Vlnočet
$\nu$	Vibračné kvantové číslo
ABC	Význam prvej zkratky.
B	Význam druhej zkratky.
C	Význam tretej zkratky.
NC	Nitrocelulóza

CMC Karboxymethylcelulóza

HEC Hydroxyethylcelulóza

R Reflektancia

s Rozptylový koeficient



**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obr. 1. Schéma spektroskopického merania [6].	14
Obr. 2. Názorná ukážka absorpčného spektra [14].	15
Obr. 3. Vázbové a antivázbové orbitály $\sigma$ a $\sigma^*$ .	16
Obr. 4. Typy elektrónových prechodov.	17
Obr. 5. Schéme dvojlúčového spektrofotometr.	19
Obr. 6. Vibrácia dvojatómovej molekuly.	22
Obr. 7. Vibračné energetické hladiny dvojatómovej molekuly u harmonického a anharmonického oscilátoru [15].	22
Obr. 8. Rôzne vibračné stavy [15].	24
Obr. 9. Rotačné energetické hladiny.	26
Obr. 10. Názorná ukážka infračerveného spektra neznámej látky.	28
Obr. 11. Schéma Michelsonovho interferometru.	30
Obr. 12. Schéma odrazu na vzorke na reflexnej ploche.	32
Obr. 13. Spekulárna a difúzna zložka odrazeného žiarenia.	32
Obr. 14. Schéma ATR.	33
Obr. 15. Štruktúra celulózy[18].	35
Obr. 16. Kryštálová jednotka celulózy I [19].	36
Obr. 17. Štruktúra nitrocelulózy[22].	38
Obr. 18. Štruktúra CMC[21].	39
Obr. 19. Štruktúra HEC[23].	39
Obr. 20. FTIR spektrometer FTIR-8601 PC.	41
Obr. 21. Závislosť absorbančie na vlnočte pre MNC.	42
Obr. 22. Závislosť absorbančie na vlnočte pre DNC.	42

**ZOZNAM TABULIEK**

Tab. 1. Typy optických spektier[4].....	11
Tab. 2. Oblasti absorpcie určitých energií svetla (charakterizované vlnovou dĺžkou) a odpovedajúce zafarbenie zlúčeniny.....	13
Tab. 3. Chromofory v ultrafialovej oblasti[2].....	20
Tab. 4. Vlnočty charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín v infračervenej oblasti[2].....	27
Tab. 5. Materiál kyvety v závislosti na vlnočte[1]. ....	29
Tab. 6. Parametre kryštálovej mriežky kryštálových modifikácií celulózy[16].....	36
Tab. 7. Prehľad používaných nitrátov celulózy. ....	38