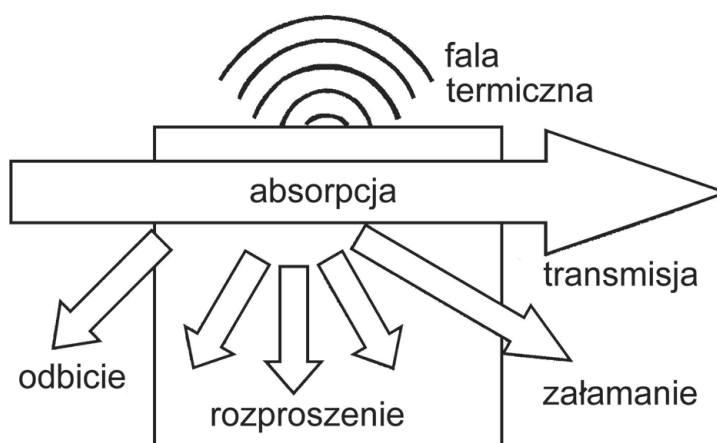


SPEKTROSKOPIA IR W BADANIACH ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW

1. Wprowadzenie

W badaniach struktury materii stosowane są różne metody fizyczne. Najszersze zastosowanie znalazły niewątpliwie metody wykorzystujące zjawiska związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materią. Całością zagadnień z tym związanych zajmuje się spektroskopia, która bada i wyjaśnia efekty tych oddziaływań między innymi poprzez obserwację i analizę rozkładu energii (widm) promieniowania emitowanego, pochłanianego lub rozpraszanego przez dany obiekt fizyczny [1]. Badanie zjawisk towarzyszących oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z materią leży u podstaw spektroskopii (rysunek 1) [2].



Rys. 1. Uproszczony schemat oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z analizowaną próbką [2].

Spektroskopia dzieli się według rodzaju badanego promieniowania na radiospektroskopię oraz spektroskopię: mikrofalową, optyczną, rentgenowską, promieniowania gamma, promie-

¹ Doktorantka w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS (obrona pracy 2011).

niowania beta, promieniowania alfa, neutronową. Z historycznego i praktycznego punktu widzenia szczególne miejsce w przedstawionym podziale zajmuje spektroskopia optyczna, zajmująca się światłem (od podczerwieni po ultrafiolet) i jego oddziaływaniem z materią. Pierwotną teorią optyczną była optyka geometryczna, jej podstawowe prawa (prawo odbicia i załamania się światła) podał Snellius. Newton opracował korpuskularną teorię światła (dobrze tłumaczyła prawa optyki geometrycznej). Obserwowano jednak odstępstwa od praw optyki geometrycznej (dyfrakcja i interferencja fal). Równoległe do Newtona, Huygens postawił konkurencyjną hipotezę o falowej naturze światła (teza ta, oprócz praw optyki geometrycznej, tłumaczyła zjawiska dyfrakcji, interferencji i polaryzacji światła). Teoria falowa (optyka falowa) została udoskonalona w XIX wieku przez Fresnela. Maxwell zidentyfikował światło, jako falę elektromagnetyczną (elektromagnetyczna teoria światła). Początek wieku XX to burzliwy rozwój optyki kwantowej, jednoczącej w nowej formie idee teorii korpuskularnej i falowej (dualistyczna natura promieniowania). Teoria ta umożliwiła wyjaśnienie zjawisk emisji i absorpcji promieniowania oraz szereg innych subtelnych zjawisk fizycznych. Wybrane fakty historyczne przedstawiono w tabeli 1.

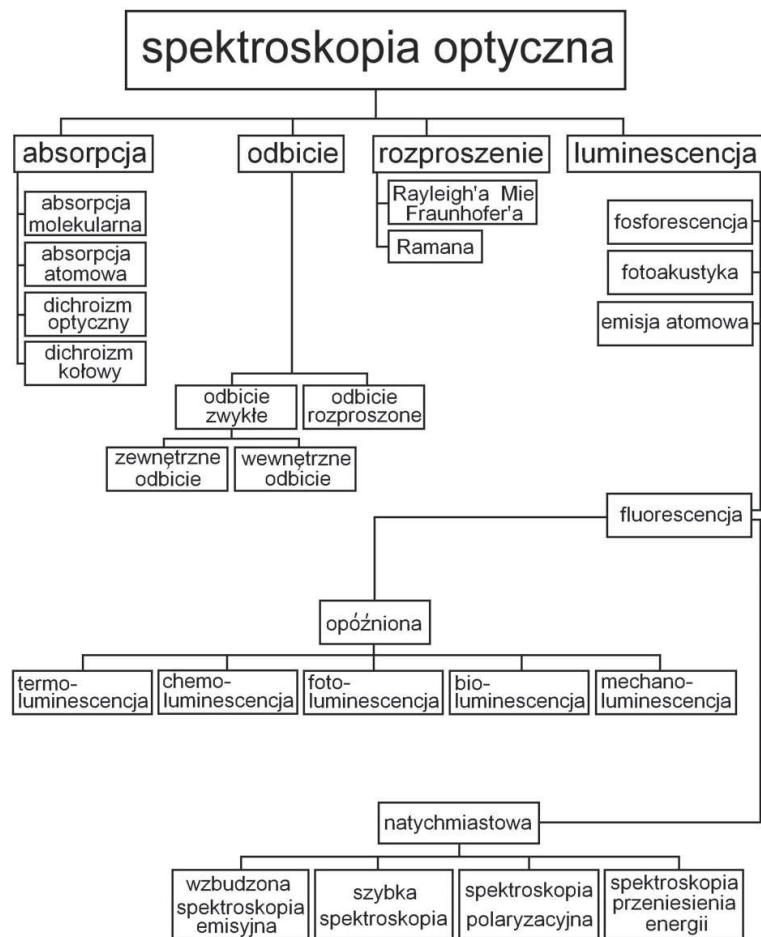
Tabela 1. Wybrane odkrycia związane z optyką oraz oddziaływaniem światła z materią [3].

Rok	Odkrywca	Odkrycie
~300 p.n.e.	Euklides z Aleksandrii	Opisał prawo odbicia światła.
1611	Johannes Kepler	Całkowite wewnętrzne odbicie światła.
1621	Willebrord Snell (Snellius)	Prawo refrakcji (prawo opisujące zmianę kierunku biegu promienia światła przy przejściu przez granicę między dwoma ośrodkami przezroczystymi o różnych współczynnikach załamania).
1637	Rene Descartes (Kartezjusz)	Sformułował prawo załamania i odbicia światła.
~1660	Francesco Maria Grimaldi	Badał zjawiska rozchodzenia się, odbicia i załamania światła, odkrył jego dyfrakcję.
~1670	Sir Isaac Newton	Głosił, że światło ma naturę korpuskularną. Był pierwszym, który zdał sobie sprawę, że widmo barw obserwowane podczas padania białego światła na pryzmat jest cechą padającego światła, a nie pryzmatu.
~1670	Christian Huygens	Podwójne załamanie światła, polaryzacja światła, „falowa” teoria światła.
1800	Sir William Herschel	Odkrył promieniowanie podczerwone w świetle słonecznym.
1880	Alexander Graham Bell	Akustyczno-optyczna detekcja światła.
1886	Albert A. Michelson	Interferometr Michelson’a.
1927	Paul A.M. Dirac	Kwantowa teoria promieniowania.
1928	Chandrasekhara Venkata Raman	Rozpraszanie ramanowskie.
1959	Gordon Gould	Wynalezienie lasera.

Znaczenie metod spektroskopowych, a zwłaszcza metod w zakresie podczerwieni, jako użytecznego narzędzia w pracy naukowo-badawczej jest oczywiste, co odzwierciedla choćby liczba książek poświęconych całkowicie lub w części omówieniu różnorodnych zastosowań tej spektroskopii [4-57]. Znajdują się tu pozycje o charakterze podstawowym [7-10], atlasy i wy-

dania encyklopedyczne [11-14] oraz prace o charakterze podręcznikowym i specjalistycznym [15-56]. Wśród wymienionej literatury na szczególną uwagę zasługują te prace, które dotyczą badań związanych z adsorbentami i katalizatorami [48-57].

Istnieją różne kryteria klasyfikujące metody spektroskopowe, jednym z nich jest forma wymiany energii między promieniowaniem a materia. Na rysunku 2 przedstawiono podział spektroskopii optycznej.



Rys. 2. Podział spektroskopii optycznej ze względu na rodzaj oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materia [2,38].

2. Spektroskopia w podczerwieni

Podczerwień (*IR – infrared*) obejmuje część widma promieniowania elektromagnetycznego w zakresie liczb falowych $12500 - 10 \text{ cm}^{-1}$ [56]. Podany obszar podzielić można na trzy zakresy o umownych granicach: podczerwień bliską *NIR (near infrared)*, środkową (właściwą) *MIR (mid infrared)* i daleką *FIR (far infrared)* (tabela 2). Środkowa podczerwień jest najczęściej wykorzystywanym w celach analitycznych zakresem promieniowania podczerwonego, w którym obserwowanym efektem wzbudzenia są oscylacje/drgania cząsteczek.

Cząsteczka zbudowana jest z dwu lub większej liczby atomów połączonych wiązaniami chemicznymi. Energie poziomów oscylacyjnego i rotacyjnego mające ‘swój wkład’ w całkowitą energię cząsteczki przejawiają się dwiema postaciami jej ruchu. Pierwsza z nich dotyczy sprężystego drgania atomów połączonych wiązaniami chemicznymi wokół położenia równowagi, druga natomiast przejawia się wirowaniem molekuly wokół własnej osi. Aby doszło do zmiany energii rotacyjnej i/lub oscylacyjnej (wzbudzenia odpowiedniego poziomu energii) cząsteczka musi absorbować promieniowanie o odpowiedniej długości fali (energii kwantów). Absorpcja kwantu

promieniowania z zakresu $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ może skutkować przejściem cząsteczki na wyższy poziom energii oscylacyjnej (jeżeli częstość promieniowania odpowiada różnicy energii między dwoma poziomami oscylacyjnymi), któremu równocześnie towarzyszy kilka zmian energii rotacyjnej [58]. Opisane wzbudzenie obserwowane jest w postaci pasm widma oscylacyjno – rotacyjnego. W przypadku cząsteczek ciał stałych i cieczy obecne silne oddziaływania międzycząsteczkowe hamują rotacje, zatem większość energii dostarczanej przekazywana jest na zmiany oscylacyjne, podczas gdy wzbudzenia rotacyjne mają wpływ na poszerzenie pasm absorpcyjnych [6].

Tabela 2. Widmo promieniowania podczerwonego [56].

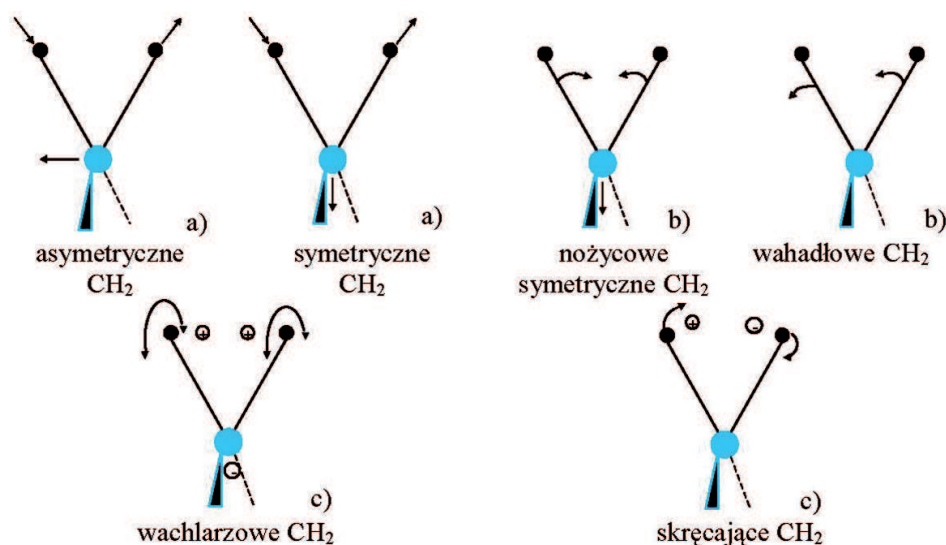
		liczba falowa [cm^{-1}]	energia [kJ/mol]	detekcja
Podczerwień	NIR	12500 - 4000	155 - 42	nadtonów
	MIR	4000 - 400	42 - 4	drgań cząsteczek
	FIR	400 - 10	4 - 0,4	drgań sieci krystalicznej

Cząsteczkę nieliniową, zbudowaną z N atomów opisuje $3N - 6$ oscylacyjnych stopni swobody, natomiast dla cząsteczki liniowej liczba ta wynosi $3N - 5$, ponieważ w tym przypadku tylko dwa stopnie swobody opisują rotacje. Zmiany momentu dipolowego następujące poprzez wykonywanie drgań normalnych, rotacji, oscylacji, drgań sieci, złożonych drgań kombinacyjnych, różnicowych nadtonów normalnych drgań oscylacyjnych znajdują odzwierciedlenie w widmie złożonym z szeregu pasm absorpcyjnych odpowiadających drganiom określonych wiązań [59]. W trakcie drgania normalnego wszystkie atomy w cząsteczce ulegają jednocześnie wychyleniu zgodnie w fazie, z jednakową częstością, lecz z różnymi amplitudami [60]. W zależności od tego czy podczas drgania ma miejsce odpowiednio zmiana długości wiązań, czy kątów między wiązaniami, wyróżnić można drgania rozciągające - ν (*stretching*) i deformacyjne - δ (zginające, *bending*). Drgania odbywają się względem elementów symetrii cząsteczki lub grupy atomów zatem mogą być sklasyfikowane jako asymetryczne i symetryczne rozciągające (ν_{as} , ν_s) oraz deformacyjne (δ_{as} , δ_s). Na drgania deformacyjne składają się drgania wahadłowe (*wagging*), skręcające (*twisting*), kołyszące (*rocking*) i nożycowe (*scissoring*). Wśród wymienionych drgań deformacyjnych uwzględnić należy drgania zachodzące poza płaszczyznę cząsteczki lub grupy atomów (*out of plane*).

Drgania deformacyjne dotyczyć mogą nie tylko zmiany kątów pomiędzy wiązaniami ze wspólnym atomem ale również przemieszczenia pewnej grupy atomów w stosunku do pozostałej części cząsteczki, na przykład drgania grupy metylenowej (rysunek 3) [58]. Jeżeli pewna grupa atomów w cząsteczce wieloatomowej odznacza się wyraźnie większą amplitudą wychyleń w stosunku do pozostałych atomów, wówczas występuje drganie grupowe [60]. Drgania poszczególnych grup funkcyjnych odzwierciedla położenie pasm absorpcyjnych, które pojawiają się w wąskim zakresie częstości. Aby określić częstość grupową konieczne staje się uwzględnienie wpływu otoczenia danej grupy funkcyjnej, zwłaszcza gdy wiązania połączone wspólnym

atomem oscylują ze zbliżoną częstością silnie oddziaływując ze sobą [6]. Efektem sprzężenia drgań (*sprzężenia mechanicznego*) jest pojawienie się drgań symetrycznego i asymetrycznego, przy czym występowanie asymetrycznych drgań rozciągających i zginających ma miejsce zwykle przy częstościach wyższych w porównaniu z częstościami odpowiednich drgań symetrycznych [6,58].

Złożoność wzajemnych oddziaływań drgań odzwierciedla szczególnie obszar ‘odcisku palca’ (*‘fingerprint region’*) dotyczący środkowej części widma, $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$, w którym pojawiają się pasma absorpcyjne specyficzne dla danej cząsteczki. Zakres ‘odcisku palca’ obejmuje także drgania szkieletowe związane z przemieszczeniem wielu atomów w cząsteczce, umożliwiając tym samym rozróżnienie związków o podobnej budowie. Częstotliwość drgań szkieletowych jest niewielka i wkracza w zakres dalekiej podczerwieni, w którym występują drgania fononowe sieci krystalicznej, drgania ciężkich atomów związków nieorganicznych czy słabe drgania wiązań wodorowych. Dla pełnej interpretacji widma IR konieczne staje się wykorzystanie informacji pochodzących ze wszystkich jego zakresów [58].



Rys. 3. Typy drgań grupy metylenowej: a) rozciągające, b) deformacyjne w płaszczyźnie grupy CH₂, c) deformacyjne poza płaszczyznę grupy CH₂ [6].

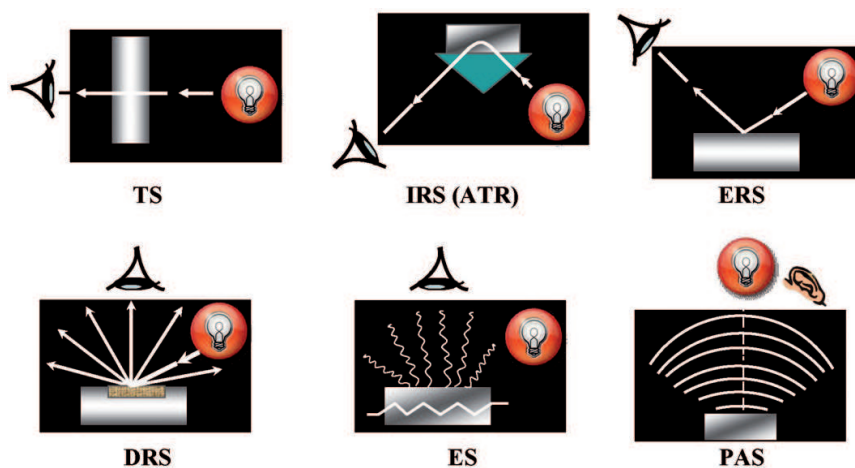
Techniki spektroskopii w podczerwieni należą do jednych z ważniejszych i częściej wykorzystywanych metod eksperymentalnych umożliwiających analizę próbek w różnym stanie skupienia.

Spektroskopia w podczerwieni już od wczesnych lat czterdziestych XX wieku uważana była za pierwszą fizyczną technikę badawczą o niemal wszechstronnym zastosowaniu w identyfikacji budowy cząsteczkowej [61]. Zwieńczeniem analizy IR jest widmo stanowiące bogate źródło informacji, której jakość (wiarygodność, czytelność, powtarzalność) zależy zarówno od sposobu przygotowania próbki jak i odpowiednio dobranej metody pomiaru umożliwiającej względnie szybkie uzyskanie wyniku [17].

Pomiar widm w podczerwieni został niewątpliwie zrewolucjonizowany dzięki rozwojowi spektrometrów z transformacją Fouriera (FT-IR - *Fourier transform infrared spectroscopy*), które obecnie praktycznie zupełnie zastąpiły spektrometry dyspersyjne, szczególnie w przypadku analiz w zakresie środkowej podczerwieni [33]. Pomimo, iż algorytm potrzebny do szybkiego przeliczenia FT (*Fourier transform*) był dostępny już w 1965 roku, to jednak mógł on być w pełni wykorzystany równoległe z wprowadzeniem komputerów z odpowiednią pamięcią. Postęp w dziedzinie komputeryzacji, możliwość cyfrowej obróbki danych oraz wynalazek i mi-

niaturyzacja lasera mające miejsce w latach 70-tych XX wieku pozwalają na pełny rozwój spektroskopii FT-IR. W praktyce, dzięki pełnemu wykorzystaniu zysku multipleksowego i aperturowego przypisanego interferometrii, w technice FT-IR otrzymuje się wielokrotnie wyższy stosunek sygnału użytecznego do szumu SNR (*signal to noise ratio*) w porównaniu z klasyczną metodą dyspersyjną [57]. Wysoka wartość SNR ma wyraźny wpływ na zwiększenie granicy wykrywalności oraz precyzji pomiaru.

Zdolność pomiaru słabych sygnałów bezdyskusyjnie poszerzyła możliwości badawcze spektroskopii FT-IR. Zastosowanie specyficznej geometrii układu pomiarowego poprzez zmiany w konstrukcji spektrometru bądź wykorzystanie stosownych przystawek umożliwia obecnie wykonanie pomiaru nie tylko bezpośrednio w świetle przechodzącym [57]. Pośród używanych aktualnie metod spektroskopowych (rysunek 4) wyszczególnić można techniki: transmisyjną (TS - *transmission spectroscopy*), wewnętrznego odbicia (IRS - *internal reflection spectroscopy*), która określana jest również mianem osłabianego całkowitego odbicia (ATR - *attenuated total reflection*), zwierciadlanego odbicia (ERS - *external reflection spectroscopy*), rozproszonego odbicia (DRS - *diffuse reflection spectroscopy*), emisyjną (ES - *emission spectroscopy*) oraz fotoakustyczną (PAS - *photoacoustic spectroscopy*).



Rys. 4. Schemat przedstawiający sposoby pomiaru za pomocą różnych technik spektroskopii FT-IR [57].

Konstrukcja interferometrów w nowoczesnych spektrometrach FT-IR, choć oparta niezmiennie na idei Michelsona, przechodziła liczne modernizacje i komercjalizacje, dzięki którym możliwa stała się precyzyjna kontrola ruchu zwierciadła. Dostępne obecnie interferometry pracują nie tylko w trybie szybkiego skanowania przy stałej szybkości zwierciadła (*'rapid - scan'* lub *'continuous - scan'*), ale także w opcji skokowej (*'step - scan'* lub *'step - and integrate'*), która eliminuje interferencje związane z modulacją fourierowską [62,63]. Jedną z nieocenionych zalet *step-scan* FT-IR jest modulacja fazowa (*phase modulation*), która poprzez umożliwienie analizy próbek na różnej głębokości (*depth profiling*) znacznie zwiększyła potencjał pomiarowy spektroskopii ATR i PAS [64-67].

Pomiary procesów kinetycznych przebiegających niejednokrotnie w czasie rzędu nanosekund wymagają odpowiedniego rozdziału czasowego, który trudno osiągnąć pracując w opcji *rapid-scan* gdy stosuje się źródło fali ciągłej np. globar. Ograniczenie to zostaje narzucone zależnością istniejącą pomiędzy czasem pomiaru i czasem badanego zdarzenia dynamicznego [62,68,69]. Utrudnienie można wyeliminować stosując spektroskopię czasowo-rozdzielczą (*time-resolved spectroscopy TRS*) z interferometrią *step-scan*, która daje możliwość wstrzymania zwierciadła w określonym punkcie opóźnienia (*retardation point*) aż do momentu pełnego zarejestrowania procesu. Dane z każdego punktu opóźnienia zapisywane są w rozdzielonych

czasowo kolumnach (dane czasowe), po czym są one uśredniane dla uzyskania odpowiedniego stosunku SNR. Dostatecznie wysoki SNR inicjuje przesunięcie zwierciadła do kolejnej pozycji, od której rozpoczyna się zapis następnej kolumny danych, przy czym proces powtarzany jest aż do osiągnięciażądanego rozdziału w danym zakresie widmowym. Rozdział czasowy w spektroskopii *step-scan* determinowany jest szybkością i czułością dostępnych detektorów IR, profilem czasowym źródła wzbudzenia oraz precyzją kontroli stopniującego zwierciadła. W kontroli położenia zwierciadła stosuje się wiązkę referencyjną lasera He-Ne, którego częstotliwość modulacji odpowiada dokładnie częstotliwości przesunięcia dopplerowskiego generowanego przez poruszające się zwierciadło. Synchronizacja procesów wzbudzenia źródła, zapisu danych i ruchu zwierciadła interferometru odbywa się za pośrednictwem zewnętrznego generatora modulacji cyfrowej, którego pierwszy sygnał wyzwala proces detekcji z ustalonym rozdziałem czasowym, kolejny natomiast powoduje wzbudzenie źródła po programowanym opóźnieniu [62,68].

Ważnym parametrem wpływającym na jakość uzyskanych widm/czas rozdziału jest liniowość stosowanego detektora. Najczęściej w zakresie środkowej podczerwieni stosuje się detektory; piroelektryczny DTGS (*deuterated triglycine sulfate*) pracujący w temperaturze pokojowej oraz fotoprzewodzący MCT (*mercury-cadmium-telluride*) wymagający schłodzenia do temperatury ciekłego azotu. Pomimo iż detektor MCT charakteryzuje większa czułość i szybsza odpowiedź (wewnętrzny czas narastania ~ 500 ns) w porównaniu z DTGS, odznacza się on jednocześnie dużą nieliniowością (dokładnością nefotometryczną) przy wyższych natężeniach promieniowania [33,62,70]. Nieliniowość w odpowiedzi detektora powodująca poważne odchylenia od prawa Beer'a stanowi szczególny problem wówczas gdy analizowane pasma absorpcyjne są wąskie i odznaczają się niewielką intensywnością. W przypadku wąskopasmowych detektorów MCT istnieje konieczność osłabienia wiązki promieniowania poprzez zmniejszenie szczeliny interferometru bowiem zbyt duży poziom energii powoduje szybkie wysycenie detektora [17].

Niewątpliwą zaletą technik spektroskopii w podczerwieni jest możliwość badania niewielkich ilości materiału, zaś sposób przygotowania próbki zależy od stanu skupienia substancji i jej właściwości chemicznych. Specyficzne techniki pomiaru wymagają jednak użycia stosownych elementów wyposażenia spektrometru, które warunkują odpowiednie usytuowanie próbki wpływając na optyczną powierzchnię rozdziału pomiędzy próbką i spektrometrem [29]. Właściwe wykonanie widma w połączeniu z jego interpretacją pozwala na identyfikację oraz określenie budowy chemicznej i struktury badanej substancji.

Technika spektroskopii w podczerwieni jest jedną z pierwszych nowoczesnych technik spektroskopowych, która znalazła tak szerokie zastosowanie w katalizie, między innymi w identyfikacji form prekursora katalizatora w trakcie jego preparatyki (aktywne w podczerwieni prekursory ulegają rozkładowi pod wpływem suszenia, kalcynacji lub/i redukcji), szczególnie gdy wykorzystywane są prekursory metaloorganiczne. W ocenie powierzchni katalizatora wykorzystuje się chemisorpcję odpowiedniej molekuly próbnej (molekuly-sondy) lub grupy molekuł, których oddziaływanie z danymi centrami aktywnymi odzwierciedla naturę tych miejsc [56].

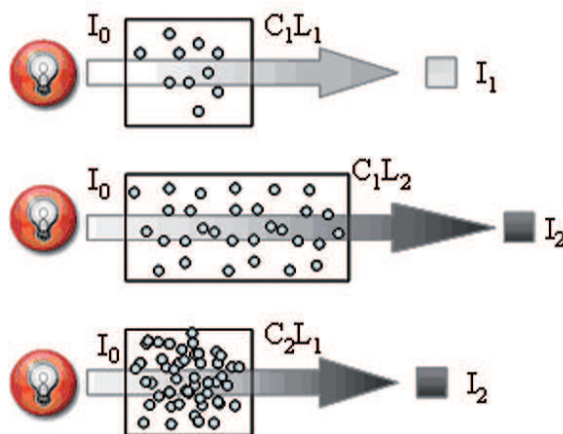
Pierwsze badania spektroskopowe adsorpcji fizycznej na powierzchni porowatego szkła krzemionkowego, w zakresie nadtonów (bliskiej podczerwieni), przeprowadził w 1940 roku Terenin, w zakresie podstawowym natomiast Sidorov (1954) i niezależnie Yates (1955-1956) [61]. Jednak dopiero prace Eischens'a [71], Sheppard'a i Perry'ego rozpowszechniły zastosowanie spektroskopii w badaniach chemisorpcji molekuł na powierzchniach katalizatorów [72].

Standardowo próbki katalizatora badane są w formie prasowanych pastylek, jednak coraz częściej wykorzystuje się możliwość analizy katalizatorów w ich pierwotnej/oryginalnej for-

mie, jaką oferują inne techniki t.j. PAS czy DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourier transform*).

2.1. Spektroskopia transmisyjna (TS)

Technika transmisyjna należy do najstarszych i stosunkowo najmniej skomplikowanych metod badawczych. Pomiar przebiega w świetle przechodzącym i nie wymaga zastosowania dodatkowych akcesoriów spektrometru. Istotna w przypadku pomiaru transmisyjnego staje się zatem grubość odpowiednio przygotowanej próbki. Zależność ilościową pomiędzy intensywnością absorpcji i grubością warstwy absorbującej (grubością próbki) przedstawia prawo Lamberta – Beer’a, słuszne gdy wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący (rysunek 5).



Rys. 5. Schemat przedstawiający zależność pomiędzy absorpcją promieniowania, stężeniem (C_1, C_2 – liczba cząsteczek w jednostce objętości) i grubością warstwy próbki absorbującej (L). I_0 – natężenie wiązki padającej, I_1, I_2 – natężenie wiązki przechodzącej [73].

Wielkością stosowaną do określenia absorpcji promieniowania jest transmisja wyrażana jako %T. Stosując zależność opisaną równaniem (1) można określić absorpcję promieniowania przy żądanej długości fali (λ) /liczbie falowej (ν) (w dowolnym punkcie widma) zależnie od zmierzonej wartości %T [73].

$$A = \log_{10} \frac{100}{\%T} \quad (1)$$

Próbki ciał stałych przygotowywane są najczęściej w postaci sprasowanej pastylki (*discs*), roztartego proszku (*mulling*) lub cienkiego filmu (*thin film*).

W postaci cienkich filmów formowane są głównie polimery, których właściwości mechaniczne uniemożliwiają zastosowanie innych metod przygotowania wymagających subtelnego rozdrobnienia próbki. Bardzo ważną kwestią w przypadku tego typu próbek jest uzyskanie odpowiedniej grubości warstwy, co ściśle zależy od właściwości danego materiału. Polimery silnie absorbujące z dużą ilością polarnych grup funkcyjnych (np. poliestry, etery cykliczne) wymagają formowania w dużo cieńsze filmy (5 - 10 μm), niż ma to miejsce w przypadku węglowodorów alifatycznych (0,1 – 0,2 mm) [74,75]. Próbki materiałów termoplastycznych, w formie proszku, granulek bądź wiór, umieszczane są najczęściej pomiędzy metalowymi płytkami, które po ogrzaniu do żądanej temperatury, stosownie do topliwości polimeru, zostają dociśnięte dla uformowania filmu. W przypadku polimerów niskotopliwych w tym celu mogą być stosowane ogrzane płytki KBr. Jeżeli polimer jest rozpuszczalny w bardzo lotnym rozpuszczalniku wówczas przygotowany odpowiednio roztwór można wkropić na płytkę szklaną bądź metalową, po czym po odparowaniu rozpuszczalnika odkleić powstałą warstwę filmu i analizować

transmisyjnie. Z nierozpuszczalnych i nietopliwych polimerów można próbować wycinać za pomocą mikrotomu odpowiedniej grubości warstwy, a następnie umieszczać je w drodze wiązki IR, o ile otrzymany 'plaster' ma dostateczną powierzchnię [33]. Tego typu materiały można analizować korzystniej za pomocą techniki ATR, ale tylko wówczas gdy powierzchnia warstwy polimeru jest odpowiednio gładka. Technikami niewymagającymi specjalnego przygotowania próbki, stosowanymi często do badań polimerów w różnej postaci są technika fotoakustyczna i spektroskopia ramanowska.

Próbki ciał stałych (organicznych i nieorganicznych) po dokładnym rozdrobieniu najczęściej rozcieńczane są związkami przezroczystymi dla promieniowania IR w żądanym zakresie widmowym. Średnica cząstek w sproszkowanej próbce powinna być utrzymana w granicach 1 – 2 μm , bowiem większe cząstki powodują znaczne rozpraszanie promieniowania, co w efekcie prowadzi do 'zafałszowania' informacji widmowej [76]. Obserwuje się wówczas znaczne nachylenie linii bazowej w kierunku niższych wartości liczb falowych. Drugim niekorzystnym zjawiskiem występującym przy zbyt dużej różnicy współczynników załamania światła próbki i matrycy jest pojawienie się typowej dla efektu Christiansen'a asymetrii pasm absorpcyjnych [33,74].

Konieczność rozcierania materiału może prowadzić do modyfikacji struktury krystalicznej, co w efekcie uniemożliwia uzyskanie informacji o stanie fizycznym próbki (np. odmianie polimorficznej ciała stałego). W trakcie mielenia zmiany ulegać mogą również właściwości powierzchniowe proszku (np. zwiększa się liczba miejsc aktywnych na powierzchni), co w efekcie wpływa znacząco na adsorpcję [76]. W przypadku próbek o dużym stopniu twardości (np. korund) do rozdrabnianego materiału wkraplany jest etanol dla ułatwienia homogenizacji [75]. Bardzo twarde próbki lepiej analizować stosując inne techniki typu DRIFT, ATR, PAS.

W przygotowaniu zawiesin stosuje się dwa związki rozcieńczające, Nujol i Fluorolube, których współczynniki załamania światła w zakresach przezroczystych dla promieniowania IR (Nujol; 1350 – 400 cm^{-1} , Fluorolube; 4000 – 1350 cm^{-1}) są zbliżone do współczynników załamania wielu związków organicznych. Stosowanie obu związków rozcieńczających jednocześnie umożliwia analizę próbki w pełnym zakresie środkowej podczerwieni [75,77]. Niestety pasma absorpcyjne Nujol i Fluorolube niejednokrotnie mogą być źródłem interferencji, zwłaszcza w zakresie drgań grupy C-H. Odpowiednio przygotowany proszek rozcierany jest z niewielką ilością wkraplanego oleju aż do uformowania pasty, którą umieszcza się następnie pomiędzy dwoma okienkami KBr rozpraszając w ten sposób cienką warstwę filmu. Prawdopodobieństwo zniszczenia struktury próbki w przypadku tej metody jest stosunkowo niewielkie.

Związkami rozcieńczającymi stosowanymi w przygotowaniu prasowanych pastylek są halogenki metali alkalicznych. Najczęściej stosuje się w tym celu bromek potasu. Pomimo iż czysty KBr nie posiada żadnych pasm interferencyjnych aż do 300 cm^{-1} , to jednak jest on silnie higroskopijny a najwięcej wilgoci 'pochłania' w trakcie rozcierania z próbką przed sprasowaniem pastylki [75]. Skutkiem tego jest pojawienie się na widmie intensywnych pasm pochodzących od zaadsorbowanej wody (~ 3450 i 1630 cm^{-1}), co jest szczególnie niekorzystne gdy analizuje się grupy hydroksylowe pochodzące od próbki. Przygotowanie pastylki z KBr pozwala na użycie mniejszej ilości próbki (0,5 – 2%) w porównaniu z poprzednio opisaną metodą. Niestety rozcieranie z bromkiem potasu doprowadzić może do znacznych zmian strukturalnych próbki [75].

Pewne materiały można preparować w formie tzw. pastylki samonośnej (*self-supported*) bez dodatku związku rozcieńczającego. Sposób taki stosuje się między innymi obok próbek tlenków (m.in. Alumina C, Titania P25) czy pochodnych krzemionki (np. Ca-O-Sil, Aerosil) również w przypadku katalizatorów, których rozcieranie z bromkiem potasu bądź innym związkiem rozcieńczającym blokuje miejsca aktywne na powierzchni, a tym samym utrudnia adsorpcję mo-

lekul próbnych w testach *in situ* (łac. *w miejscu*). Przygotowanie takiej pastylki jest jednak skomplikowane, bowiem siła nacisku w trakcie prasowania musi być odpowiednia by finalnie zapewnić możliwą trwałość mechaniczną pastylki i jednocześnie nie spowodować znacznych zmian w strukturze materiału. W kontekście badań *in situ* niekorzystne w trakcie procesu prasowania staje się formowanie ‘stref’ w obrębie próbki katalizatora, które są niedostępne w reakcji z adsorbowanymi cząsteczkami [76].

Obecnie dużego znaczenia w badaniach katalizatorów, nabrały techniki nieniszczące i jednocześnie nie wymagające specjalnego przygotowania próbki jak m.in. DRIFT czy PAS, w przypadku których silne rozpraszanie (drobno zmielone proszki) czy absorpcja (pastylki samonośne) nie utrudnia analizy w takim stopniu jak przy zastosowaniu techniki transmisyjnej [76].

2.2. Spektroskopia fotoakustyczna (PAS)

Zastosowanie techniki fotoakustycznej umożliwia wykrywanie sygnału akustycznego emitowanego z próbki w następstwie selektywnej absorpcji modulowanego promieniowania elektromagnetycznego. Zastosowanie zjawiska fotoakustycznego odkrytego przez Aleksandra Graham Bell’a (1880 rok) w badaniach spektroskopowych stało się możliwe dopiero w latach 70-tych XX wieku dzięki naukowcom z Bell Laboratories i Uniwersytetu John’a Hopkins’a, którzy stworzyli podwaliny techniczne dla nowej wówczas techniki spektroskopowej [57,61]. Rozwój spektroskopii fourierowskiej umożliwił pełne wykorzystanie zalet techniki PAS, także w pomiarach w zakresie podczerwieni. Pierwsze widmo fotoakustyczne par metanolu uzyskali Busse i Bullemer (w 1978 roku), którzy zastosowali komercyjny spektrometr FT-IR i komorę absorpcyjną połączoną z mikrofonem [78]. Choć nie bez ograniczeń, technika FT-IR/PA stała się niepowtarzalnym i cennym narzędziem w analizie powierzchni i oddziaływań międzyfazowych.

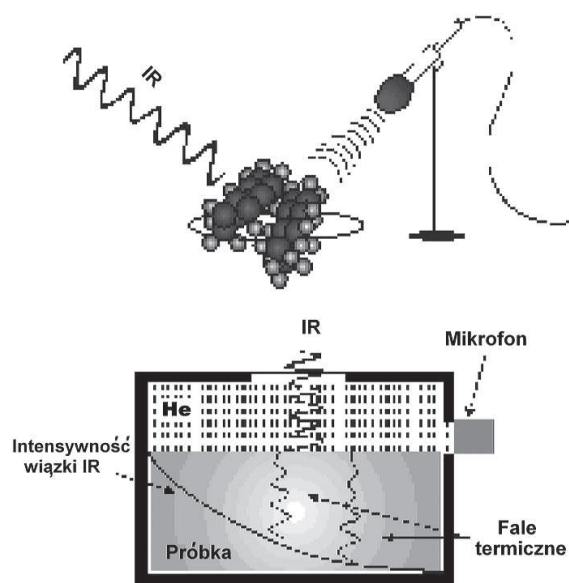
Technika fotoakustyczna posiada wiele zalet, które czynią ją niejednokrotnie bezkonkurencyjną w porównaniu z innymi metodami spektroskopowymi. Przede wszystkim FT-IR/PA jest techniką nie destruktywną, można ją stosować w badaniu próbek stałych występujących niemal w każdej formie (polimerów, gum, barwników, papieru) i kształcie (objętościowe, sproszkowane lub włókniste), zwłaszcza gdy próbki są trudne w homogenizacji i mogą ulec trwałemu uszkodzeniu w trakcie procesu rozdrabniania.

Sygnał fotoakustyczny powstaje w następstwie absorpcji przez badany materiał wiązki modulowanego promieniowania optycznego (częstotliwość modulacji w zakresie akustycznym).

Próbka znajdująca się w szczelnej komorze wypełnionej gazem (najczęściej helem) w następstwie absorpcji promieniowania IR ulega ogrzaniu a powstająca fala cieplna dyfundując do otaczającego ośrodka powoduje wytworzenie fluktuacji o częstotliwości zgodnej z częstotliwością modulacyjną promieniowania. Detekcja powstałej w wyniku wahań ciśnienia gazu fali akustycznej odbywa się za pośrednictwem czułego mikrofonu (rysunek 6) [65].

Technika fotoakustyczna jest jedyną metodą, która umożliwia bezpośredni pomiar absorpcji promieniowania IR, a złożone zależności mogą zostać wyprowadzone w oparciu o właściwości cieplne próbki i otoczenia [73]. Normalizowany sygnał fotoakustyczny P_n wyraża poniższe równanie (w odniesieniu do właściwości absorpcyjnych sadzy, *carbon black*) [73]:

Rys. 6. Schemat ilustrujący powstawanie i detekcję sygnału fotoakustycznego [67].



$$P_n = \frac{KI_0}{\sqrt{\omega}} \quad (2)$$

gdzie: K - stała proporcjonalności uwzględniająca wiele stałych cieplnych, ω - częstotliwość modulacji.

Gdy pomiar wykonywany jest w trybie ciągłego skanowania wówczas częstotliwość modulacji jest proporcjonalna do liczby falowej promieniowania, a uzyskane widmo przedstawia zależność intensywności sygnału fotoakustycznego PA od liczby falowej (przy odtwarzalnych warunkach eksperymentalnych możliwy jest pomiar ilościowy). Położenie pasm absorpcyjnych na widmie fotoakustycznym pokrywa się z położeniem pasm transmisyjnych.

Niezwykłą zaletą techniki fotoakustycznej jest możliwość badania próbek wielowarstwowych (liczba, charakter warstw oraz powierzchni międzyfazowych) na różnych głębokościach (*depth profiling*) z wykorzystaniem zmiany częstotliwości modulacji. Możliwość taka istnieje również w przypadku techniki ATR, jednak głębokość próbkowania nie jest tak duża jak w przypadku FT-IR/PA (~15-20 μm) [64,66,79].

Sygnał fotoakustyczny powstaje w warstwie powierzchniowej materiału, której grubość jest niemal równa zasięgowi dyfuzji termicznej próbki μ_s . Wielkość sygnału PA (siła) oraz jego faza (oznaczenie pochodzenia przestrzennego) są ściśle uzależnione od właściwości termicznych/cieplnych i optycznych badanego materiału. Sygnał fotoakustyczny jest niemal proporcjonalny do $\log_{10}(\beta\mu)$ w zakresie $-1 < \log_{10}(\beta\mu) < +1$, gdzie β oznacza współczynnik absorpcji optycznej, μ_s jest zasięgiem dyfuzji termicznej (odległość w głąb próbki, z której powstałe ciepło może osiągnąć granicę faz, bądź odległość powyżej której fala termiczna ulega zanikowi do wartości $1/e$ jego wyjściowej amplitudy, $e = 2,7183$) [65,78]:

$$\mu_s = (\alpha / \pi f)^{1/2} \quad (3)$$

gdzie: f – częstotliwość modulacji [Hz], α – dyfuzyjność termiczna próbki [cm/s];

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (4)$$

gdzie: k – przewodnictwo cieplne, ρ – gęstość, C – ciepło właściwe próbki.

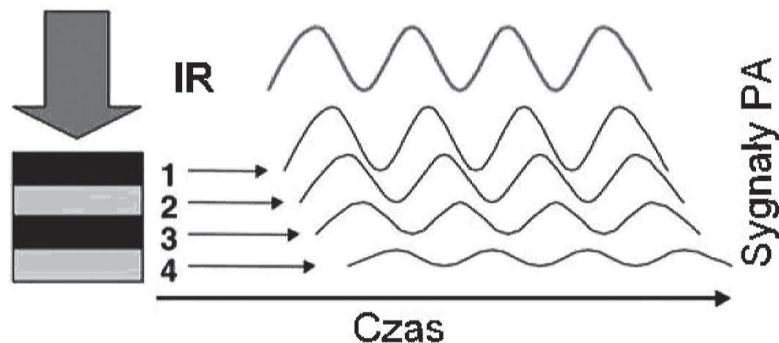
Wielkość opóźnień fazowych sygnału fotoakustycznego generowanego z różnych głębokości próbki jest podstawą analizy *depth profiling*. Nawet próbki homogeniczne mogą wykazywać opóźnienia fazy sygnałów PA w odpowiedzi na modulację optyczną ponieważ dyfuzyjność termiczna materiału jest wolniejsza niż absorpcja (penetracja optyczna). Opóźnienia fazowe znajdują się pod bezpośrednim wpływem częstotliwości modulacji spektrometru i pochodzenia przestrzennego sygnałów. Zależność pomiędzy skończonym opóźnieniem czasowym (Δt) sygnału PA (czas po którym sygnał PA dociera do mikrofonu) generowanym z głębszych warstw próbki i przesunięciem fazowym przedstawia równanie (5) [67]:

$$\Delta\Phi = 2\pi f(\Delta t) \quad (5)$$

Sygnały PA z głębszych warstw próbki inicjowane są większymi opóźnieniami fazy w porównaniu z sygnałami generowanymi z płytszych warstw (rysunek 7).

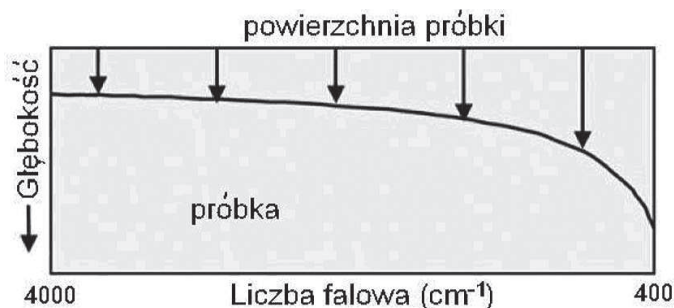
Opóźnienia fazowe są mniejsze i wiążą się z występowaniem silniejszych pasm pochodzących z tej samej warstwy materiału gdy jest ona termicznie cienka (przewodząca) lub optycznie przezroczysta (warstwa cieńsza niż głębokość penetracji optycznej). W przypadku próbek optycznie przezroczystych lecz nie przewodzących (termicznie grubych), wielkość sygnału PA jest niezależna od grubości próbki. W tej sytuacji na uzyskaną wielkość sygnału wpływ ma jedynie promieniowanie zaabsorbowane w zasięgu dyfuzji termicznej. Jeżeli natomiast

głębokość, na której absorbowana jest większość energii promieniowania, jest mniejsza niż zasięg dyfuzji termicznej, wówczas występuje zjawisko całkowitego nasycenia sygnału PA. Dzieje się tak w przypadku materiałów optycznie nieprzezroczystych np. termicznie cienka sadza stosowana jako materiał referencyjny w normalizacji sygnału fotoakustycznego. Zmiany częstotliwości modulacji μ_s umożliwiają sterowanie zasięgiem dyfuzji termicznej f a tym samym rejestrację widm z różnych warstw badanej próbki.



Rys. 7. Schemat ilustrujący opóźnienie fazy sygnału fotoakustycznego w próbce wielowarstwowej (warstwy 1-4) [67].

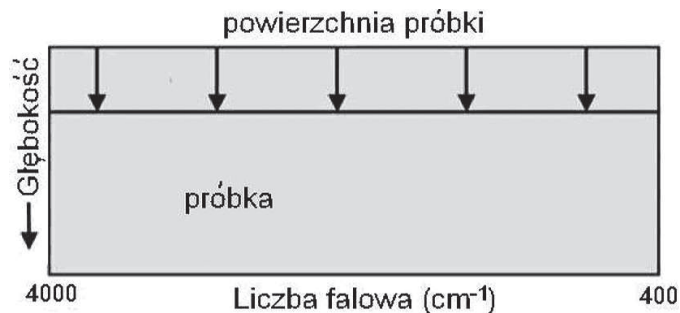
W przypadku pomiaru FT-IR/PA prowadzonego w opcji *continuous scan (rapid scan)* rzeczywistą częstotliwością modulacji promieniowania jest częstotliwość Fouriera, wyrażona w postaci $f_F = 2V\nu$ (gdzie V - prędkość zwierciadła [cm/sek.], ν - liczba falowa promieniowania IR [cm^{-1}]) [67]. Oznacza to, że każda długość fali na widmie ma inną częstotliwość modulacji, w efekcie czego także inny zasięg dyfuzji termicznej. Zmianę zasięgu dyfuzji termicznej μ_s w całym zakresie widma (4000-400 cm^{-1}) przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Wykres przedstawiający zależność głębokości próbkowania od liczby falowej [cm^{-1}] w *rapid-scan* FT-IR/PA [67].

Przy stałych prędkościach poruszającego się zwierciadła, sygnał PA staje się słabszy w miarę wzrostu wartości liczby falowej (krótsze długości fali) zgodnie z zależnością $f_F = 2V\nu$. Dlatego analiza FT/PA w zakresie widzialnym w opcji *rapid-scan* jest niewykonalna [67]. Różnice w głębokościach próbkowania widoczne w całym zakresie widmowym uniemożliwiają interpretację widma PA uzyskanego w opcji *continuous-scan*, bowiem mierzone właściwości widmowe pochodzą z różnych warstw próbki.

Utrudnienia w badaniach próbek heterogenicznych lub warstwowych na różnej głębokości można wykluczyć prowadząc pomiar z modulacją fazową *step-scan* ($S^2\Phi M$, *step-scan* phase modulation) [66,67,78]. Modulacja fazowa pojedynczej częstości, taką jaką posiada nieruchome zwierciadło interferometru, stosowana jest w generowaniu sygnału PA przy wszystkich długościach fali, co w konsekwencji umożliwia uzyskanie stałej głębokości próbkowania w całym zakresie widma (rysunek 9):



Rys. 9. Wykres obrazujący stałą głębokość próbkowania uzyskaną przez analizę FT-IR/PA w opcji *step-scan* [67].

W ten sposób w pojedynczym pomiarze uzyskać można skład warstw materiału. S²ΦM umożliwia prowadzenie pomiaru FT-IR/PA nie tylko w zakresie środkowej podczerwieni (MIR) ale także w bliskiej podczerwieni (NIR), w zakresie widzialnym (VIS) i nadfiolecie (UV). Osiągnięcie stałej częstości modulacji (niezależnej od długości fali), które jest możliwe z zastosowaniem interferometrów w opcji *step-scan* w połączeniu z modulacją fazową umożliwia ekstrakcję informacji pochodzącej zarówno z powierzchni jak i warstw podpowierzchniowych wielowarstwowej próbki.

Zastosowanie interferometrów *step-scan* w spektroskopii FT-IR/PA umożliwia badanie próbek polimerów i gumy w różnej postaci; m.in. proszków, wiór, filmów, pianki, materiałów wieloskładnikowych, półfabrykatów laminatów zbrojonych [80-84]. FT-IR/PA z modulacją fazową *step-scan* zastosowano w oznaczeniach składu chemicznego papieru i biodegradowalnych pokryć skrobiowych papieru [85], pokryć ochronnych dzieł sztuki [86].

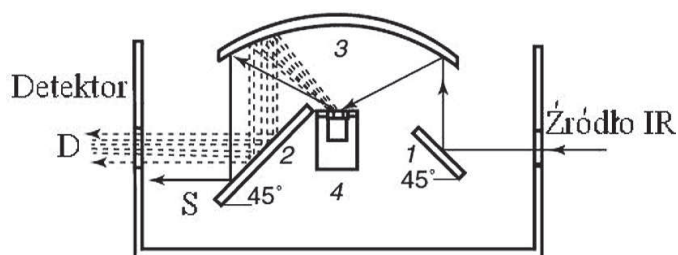
Technika fotoakustyczna jest niedestruktywna i nie powoduje odkształceń dzięki czemu umożliwia badanie oddziaływań cząsteczkowych polimerów w mieszkankach dwuskładnikowych wytłaczanych materiałów poliestrowych/polistyrenowych [87].

Spektroskopia FT-IR/PA znalazła zastosowanie w badaniu składu leków w preparatach stałych i półstałych oraz w oznaczeniach wnikliwości przez błony sztuczne i biologiczne (skóra) [88]. Zastosowanie techniki PAS w opcji *step-scan* pozwala na uzyskanie informacji dotyczących grubości, nawarstwiania, składu chemicznego i stanu ludzkiej skóry [89,90].

2.3. Spektroskopia rozproszonego odbicia (DRS)

Technika spektroskopii rozproszonego odbicia DRS (*diffuse reflectance spectroscopy*) stosowana jest w badaniu proszków i powierzchni chropowatych różnych materiałów. Widmo powstaje w wyniku zebrania przez układ optyczny o odpowiedniej geometrii promieniowania rozproszonego na próbce. Początkowo pomiary prowadzono jedynie w zakresie UV/VIS (od lat 1980' w zakresie podczerwieni), natomiast obecnie dostępne przystawki pomiarowe stwarzają możliwość rejestracji widm w pełnym zakresie promieniowania optycznego, także (w odpowiednich komorach reakcyjnych) w warunkach *in situ* [57,73]. Analiza DRS wymaga często jedynie minimalnego przygotowania próbki [91,92].

W idealnym pomiarze DRS do detektora dociera jedynie promieniowanie, które przenika powierzchnię próbki, jest w niej częściowo absorbowane i poprzez procesy rozpraszania we wnętrzu powraca do powierzchni [33,74]. W rzeczywistości jednak w uzyskane widmo ma również wkład frakcja promieniowania ulegająca odbiciu zwierciadlanemu (Fresnel'a) ujawniająca się w postaci pasm określanych jako *reststrahlen bands*. Największe zniekształcenia występują w przypadku pomiarów techniką rozproszonego odbicia w zakresie środkowej podczerwieni DRIFT (*diffuse reflectance infrared fourier transform*; rysunek 10), bowiem w tym zakresie są wysokie współczynniki absorpcji pasm [93].



Rys. 10. Schemat przedstawiający elementy wyposażenia spektrometru DRIFT: 1) zwierciadło płaskie (50×50 mm), 2) zwierciadło płaskie (70×70 mm), 3) zwierciadło sferyczne, wklęsłe, 4) komora próbki; D - rozproszone odbicie (*diffuse reflection*); S - odbicie zwierciadlane (*specular reflection*); linią przerywaną i ciągłą oznaczono odpowiednio drogę optyczną rozproszonego odbicia zwierciadlanego [76].

Rozcieńczenie próbki z nie absorbującym związkem jak KBr czy KCl umożliwia w tym przypadku zmniejszenie intensywności pasm a tym samym zredukowanie powstałych zniekształceń. Specjalnego przygotowania (rozcieńczania) przed pomiarem nie wymagają natomiast próbki przeznaczone do analiz DRS/NIR, bowiem współczynniki absorpcji pasm są w tym zakresie są niemal rząd wielkości niższe niż w zakresie środkowej podczerwieni [74]. Technikę NIR/DRS częściej stosuje się w pomiarach ilościowych (np. czystych sproszkowanych polimerów), DRIFT natomiast w identyfikacji i charakterystyce materiałów.

Porównanie widma DRS danej substancji z widmem substancji nieabsorbującej (100% R) prowadzi do powstania skali R%. Zastosowanie (poprzez analogię do absorbancji, bowiem istnieje zależność pomiędzy głębokością próbki, z której pochodzi sygnał i absorpcją próbki w trakcie pomiaru) preferowanej dla NIR/DR rzędnej $\log_{10}(1/R)$ nie pozwala jednak na wyeliminowanie nieliniowości. W tym przypadku stosowana jest funkcja poprawkowa do danych widmowych wyprowadzona z zależności Kubelka-Munka (K-M), dla nieskończone grubości warstwy [73,93]:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (6)$$

gdzie: R- całkowite odbicie przez warstwę, K – współczynnik absorpcji, S – współczynnik rozpraszania.

Współczynnik odbicia (*R - reflectance*) dany jest jako stosunek dwu stałych, K i S. W analizie ilościowej stosowane jest równanie (7) [93]:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{(\ln 10)ac}{S} \quad (7)$$

gdzie: c – stężenie analitu, a – współczynnik absorpcji.

Parametrami, które mają wpływ na postać mierzonych widm DRIFT są rozmiar ziaren próbki, kąt padania wiązki i/lub wielkość sfery obejmującej promieniowanie rozproszone [57]. Uzyskanie widm DRIFT o dużym kontrastowaniu wymaga zatem subtelnego rozdrobnienia próbki (wielkość ziarna $< 2\mu\text{m}$). Dla próbek w postaci filmów i włókien oraz kompozytów (próbek złożonych) technika z warstwą nadścielającą proszku KBr umożliwia zarówno zminimalizowanie artefaktów odbicia Fresnela jak i wzmocnienie wpływu warstw powierzchniowych. Technika DRIFT okazała się konkurencyjną w stosunku do ATR w pomiarach piankowych polimerów niezależnie od stopnia ich elastyczności [94].

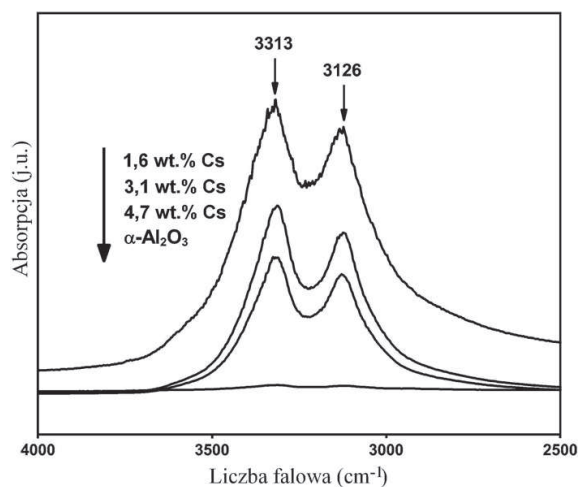
Spektroskopia DRIFT jest chętnie wykorzystywana w katalizie w ocenie oddziaływania prekursorów metaloorganicznych z powierzchnią tlenków nieorganicznych w kolejnych etapach

przygotowania katalizatora. Dobór prekursora jest niezwykle ważny w procesie preparatyki, bowiem determinuje podatność materiału na redukcję.

Obiektem badań Guzmána i współpracowników były katalizatory Au/MgO przygotowane z roztworów acetyloacetonianów złota $\text{Au}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$ [95]. Spektroskopia DRIFT w połączeniu ze spektrometrią mas umożliwiła ocenę charakteru oddziaływania kompleksów metalu z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni nośnika oraz produktów rozkładu powstających w podwyższonych temperaturach. Pozostałości acetyloacetonianów i grup hydroksylowych ulegają rozkładowi do CO_2 , ligandów octanowych oraz wody, bądź gdy zachodzi oddziaływanie form $\text{Au}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$ z grupami OH, do CH_4 oraz tlenku złota(III) zgrupowanego w formie klastrów. W badaniu kompleksów acetyloacetonianów w innych układach typu Co/SiO₂ [96], Co/Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ [97], Fe, Cr, Cu/MCM-48, SBA-15, MCF, MSU [98], Fe/ZrO₂ [99], Mo, Cu, V/SiO₂, Al₂O₃ [100], V/SiO₂ [101] wykorzystano oprócz spektroskopii DRIFT także UV-Vis-DR, FT-IR oraz FT-IR/PAS.

Katalizatory z fazą V₂O₅ na nośniku Al₂O₃-SiO₂ badano z wykorzystaniem technik ⁵¹V, ¹H MAS NMR oraz DRIFT [102]. Widma DRIFT potwierdziły obecność form wanadu w koordynacji tetraedrycznej (~940 cm⁻¹) zarówno przy niskiej jak i średniej zawartości fazy V₂O₅. Tworzenie aglomeratów V₂O₅ przy dużych zawartościach tlenku wanadu(V) znajduje odzwierciedlenie w postaci pasm drgań V=O na widmie DRIFT oraz przesunięć ⁵¹V na widmie NMR. Przeważający charakter kwasowy nośnika Al₂O₃-SiO₂ nad właściwościami redoks aktywnej fazy wanadowej ujawnił się w postaci dużej selektywności układów V/Al-Si w procesie odwodnienia eteru dimetylowego, produktu częściowego utlenienia metanolu.

Wpływ dodatku Cs na aktywność katalizatorów Ag/AlOOH udowodniono w badaniach DRIFT i mikrokalorymetrycznych pomiarach adsorpcji CO₂ i NH₃ [103]. Oddziaływanie jakie zachodzi pomiędzy Cs i nośnikiem ilustruje na widmie DRIFT zakres 3500-3000 cm⁻¹. Intensywność pasm drgań grup hydroksylowych (3313, 3126 cm⁻¹) wyraźnie maleje w miarę wzrostu ilości wprowadzanego Cs (rysunek 11). Dla porównania zestawiono także widmo α-Al₂O₃, który odznacza się dużą aktywnością w procesie epoksydowania i wykazuje pasma OH o bardzo niewielkiej intensywności. Pomiar mikrokalorymetryczny oraz DRIFT potwierdziły, że zobojętnianie silnych grup kwasowych na powierzchni boehmitu jest konieczne dla uzyskania aktywnego katalizatora procesu epoksydowania o ograniczonej dezaktywacji. Cs niewątpliwie wpływa na zobojętnienie grup OH o silnych właściwościach kwasowych i jest promotorem Ag osadzonego na nośniku AlOOH. Za najefektywniejszy sposób prowadzący do uzyskania zadowalającej dyspersji Cs na powierzchni Ag/AlOOH uznano procedurę sekwencyjną.



Rys. 11. Widmo DRIFT katalizatorów Cs/Ag/AlOOH w temperaturze 180°C [103].

uznano procedurę sekwencyjną.

Efektywność procesu usuwania koksu ze struktury zeolitów FAU, BEA, MOR w drodze regeneracji płynem nadkrytycznym (SFR - *supercritical fluid regeneration*) badano z wykorzystaniem spektroskopii rozproszonego odbicia w dwu zakresach; UV-Vis oraz IR [104]. Próbkę katalizatorów dezaktywowano w warunkach reakcji izobutan/buten potem traktowano w strumieniu nadkrytycznym izobutanu. W przypadku wszystkich badanych katalizatorów stwierdzono spadek aktywności w drodze powtarzanego cyklicznie procesu reakcja/SFR. Dzięki możliwości badania próbek bez uprzedniego przygotowania jaką daje spektroskopia odbiciowa, można było bez wątpli-

wości oznaczyć formy węglowodorów przy czym węglowodory nienasycone najefektywniej oznaczono w zakresie UV-Vis.

Zastosowanie techniki DRIFT w zakresie bliskiej podczerwieni okazało się trafne w oznaczeniach grup hydroksylowych amorficznych oraz krystalicznych glinokrzemianów w zakresach pasm drgań podstawowych ($\sim 3700\text{ cm}^{-1}$), kombinacyjnych ($\sim 4600\text{ cm}^{-1}$) oraz nadtonów ($\sim 7300\text{ cm}^{-1}$) [105]. Właściwości kwasowe grup SiOH w przypadku Al-MCM-41 znajdują się pod wpływem efektu indukcyjnego, pochodzącego od obecnych w strukturze atomów glinu, choć nie zaobserwowano zmiany częstości drgań grup silanolowych. Uznano, iż szczepienie atomów glinu w drodze modyfikacji po procesie syntezy materiału Si-MCM-41 ma istotny wpływ na tworzenie nowych miejsc Brønsteda (właściwości kwasowe).

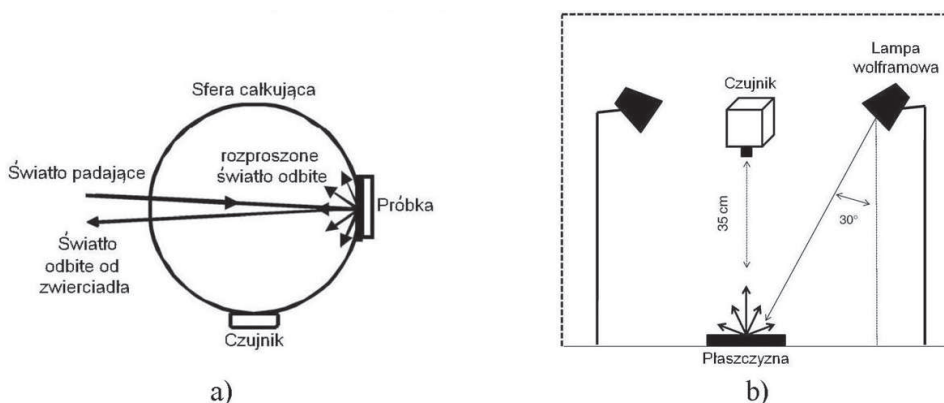
Wpływ modyfikacji chlorometylosilanów (trimetylochlorosilanami TMCS, dimetylochlorosilanami DMCS, metylochlorosilanami MTCS) oraz tetrachlorosilanu (SiCl_4) na właściwości krzemionki badano z zastosowaniem technik DRIFT, NMR oraz XPS [106]. Oddziaływanie pomiędzy krzemionką i modyfikatorami ilustruje na widmach DRIFT zakres $3000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, w którym najbardziej widoczne zmiany zaobserwowano w obrębie asymetrycznych pasm drgań grup metylowych ($\sim 2962\text{ cm}^{-1}$) oraz izolowanych grup OH ($\sim 3746\text{ cm}^{-1}$). Największą intensywnością charakteryzują się pasma $\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$ próbki modyfikowanej TMCS, w tym przypadku zauważono również zanik pasm drgań izolowanych grup OH. Wyniki przeprowadzonych badań pozostają w zgodności z badaniami reaktywności modyfikowanych materiałów, która przedstawia się następująco: TMCS > DCMS > MTCS > TCS.

Widma DRIFT grup hydroksylowych na powierzchni sproszkowanej krzemionki, tlenku glinu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), kwarcu i skalenia (próbek naturalnych i syntetycznych) badano przed i po usunięciu zaadsorbowanej fizycznie wody [107]. W przypadku spektroskopii FT-IR badanie grup hydroksylowych na granicy faz ciało stałe-roztwór stanowi spory problem, bowiem woda silnie absorbuje promieniowanie podczerwone. Pomiar DRIFT krzemianów pozwala natomiast uwzględnić wpływ kompleksowania na grupy hydroksylowe obecne na powierzchniach minerałów znajdujących się w roztworach wodnych. Porównanie wyników uzyskanych dla naturalnych i syntetycznych próbek skalenia i kwarcu potwierdziło obecność krańcowych grup SiOH na powierzchni ($3742\text{--}3745\text{ cm}^{-1}$). Brak na widmach pasm przypisywanych grupom AlOH_2^0 i Al-OH-Si nie pozwala jednak zupełnie wykluczyć ich obecności na powierzchni naturalnego skalenia. Odwoływanie się zatem do modelu grup hydroksylowych na powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ okazuje się być niewystarczające w określeniu specjacji wodoru w próbkach naturalnych.

Kalcyt, montmorylonit, palagonit i andezyt, materiały będące analogami składników gleby marsjańskiej, badano z wykorzystaniem spektroskopii odbiciowej w zakresie $400\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ [108]. Widma DRIFT badanych materiałów wykazują przesunięcia pasm p w zależności od zawartości Si (im większa zawartość tym pasmo położone przy niższych częstościach). Duża różnorodność składników andezytu (plagioklaz, biotyt, kwarc, hornblenda, piroksen, szkło) znajduje odzwierciedlenie w postaci licznych pasm. Pasma drgań Si-O widoczne na widmie transmisyjnym andezytu ($\sim 1010\text{ cm}^{-1}$) odpowiada pasmom *restrahlen* na widmach odbicia rozproszonego i zwierciadlanego przy 1040 cm^{-1} . Palagonit odznacza się mniejszą w stosunku do montmorylonitu i andezytu zawartością Si. Wyniki badań wskazują na konieczność ‘zmywania’ pyłu z ziaren próbki po zmieleniu, bowiem ‘zlepiające’ się ziarna są źródłem błędów i zafałszowań.

Oznaczenia niewielkich ilości getytu ($\alpha\text{-FeOOH}$) i hematytu (Fe_2O_3), minerałów występujących w glebach, przeprowadzono w zakresie Vis-NIR technikami DRS i BDRS (odbicia dwukierunkowego) odpowiednio z wykorzystaniem sfery całkującej oraz w przygotowanym laboratoryjnym układzie pomiarowym (rysunki 12a i 12b) [109]. Uzyskane z wykorzystaniem technik widma zawierały informacje dotyczące zarówno natury (np. koloru) jak i składu che-

micznego badanego materiału glebowego. W przypadku hematytu zawartości tlenku żelaza określone technikami spektroskopowymi korelowały z parametrami barwy Munsell'a.



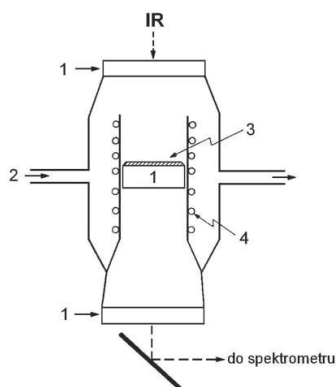
Rys. 12. Schemat ilustrujący: a) sferę całkującą DR oraz b) układ laboratoryjny do pomiaru odbicia dwukierunkowego (BDRS); linią przerywaną oznaczono odcięcie układu optycznego BDRS od wpływu światła zewnętrznego [109].

Analiza DRIFT nie wymaga specjalnego przygotowania próbki, które narażałoby badany materiał (jak w trakcie sporządzania pastylek z KBr) na zniekształcenie morfologii i przekryształizowanie wpływając niekorzystnie na wiarygodność uzyskanych wyników. Technikę można stosować z dobrym efektem w badaniach takich naturalnych materiałów jak klinoptylolit w próbkach skał zeolitowych czy próbkach FZ (naturalny klinoptylolit zawierający Fe^{2+}) [110,111].

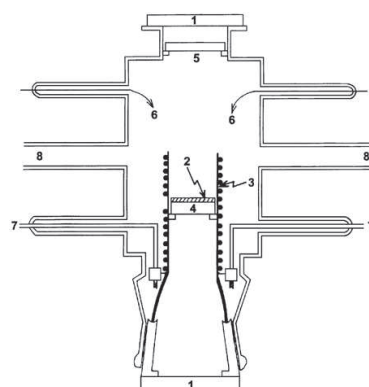
2.4. Badania in situ oraz technika operando

Już w latach 50-tych XX wieku Eischens i współpracownicy [112] badając efekt pokrycia powierzchni na widma chemisorbowanego CO zwrócili uwagę, że gwarancją efektywnych badań tego rodzaju jest opracowanie urządzeń (kamer, reaktorów) do badań in situ. Opracowanie pierwszych reaktorów do wspomnianych badań znacznie rozszerzyło możliwości badawcze w charakterystyce powierzchni ciał stałych [112,113]. W początkowym okresie, w literaturze naukowej ukazywało się wiele opisów różnych rozwiązań zestawów badawczych do badań in situ [114-118]. Obecnie coraz częściej w opisach publikacji pojawia się stwierdzenie o wykonaniu badań in situ bez opisu urządzenia/reaktora, w którym je wykonano.

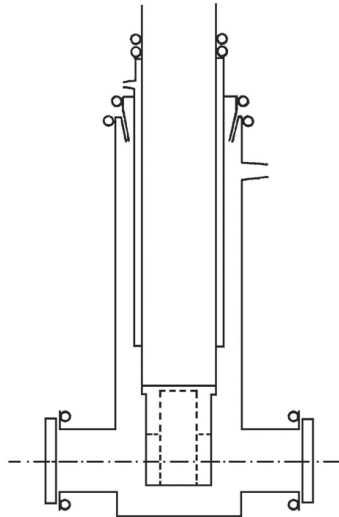
Na poniższych rysunkach (rys. 13-41) przedstawiono schematy wybranych reaktorów do badań w warunkach przeprowadzanej reakcji. Bliższe szczegóły dotyczące ich budowy oraz sposobu wykorzystania znajdują się w cytowanej literaturze [119-147].



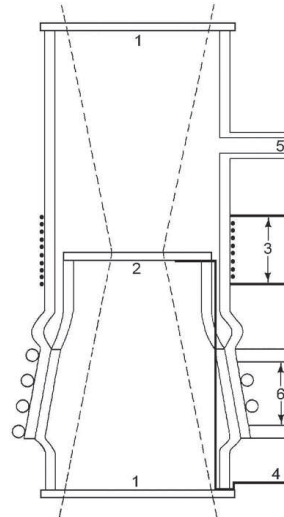
Rys. 13. Schemat reaktora do badania chemisorpcji gazów metodą IR: 1 – okienka z CaF_2 , 2 – gaz, 3 – próbka katalizatora, 4 – piec [119].



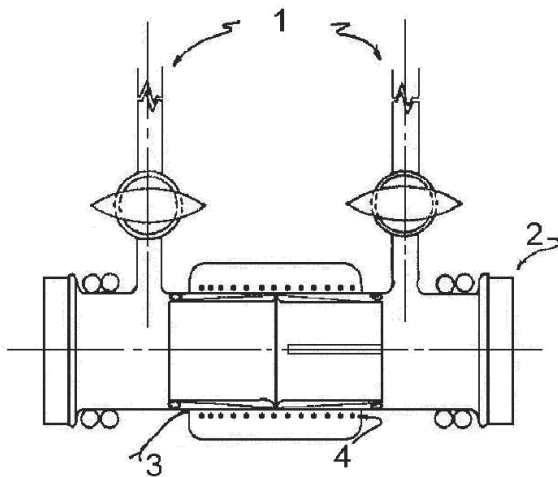
Rys. 14. Schemat reaktora do badań in situ: 1 – okienka z CaF_2 , 2 – próbka, 3 – piec, 4 – płytka z CaF_2 , 5 – gazowy wymiennik ciepła, 6 – termopara, 7 – drut grzejny, 8 – podłączenie do próżni [112,113].



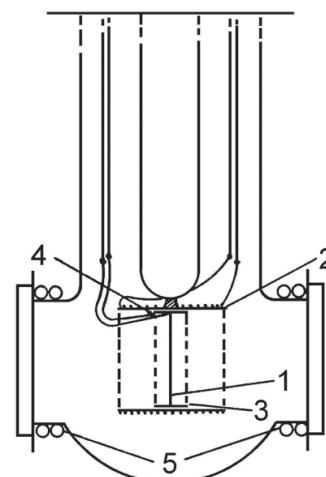
Rys. 15. Reaktor do badań IR w warunkach in situ [120].



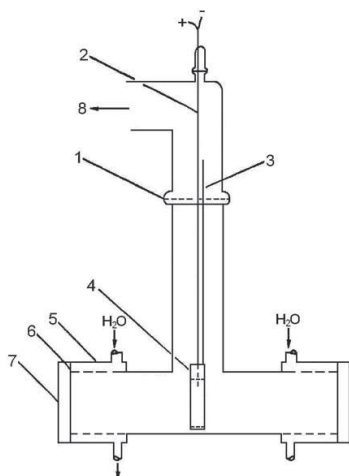
Rys. 16. Reaktor do badań chemisorpcji CO w zakresie IR: 1 – okienka z CaF_2 , 2 – płytka z CaF_2 , 3 – grzanie, 4 – termopara, 5 – złącze do próżni, 6 – chłodzenie [121].



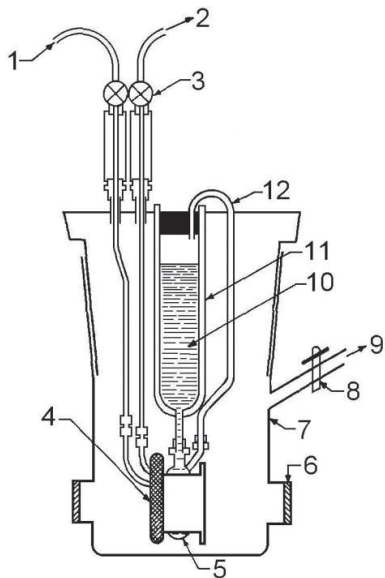
Rys. 17. Schemat reaktora szklanego do badań in situ: 1 – przyłączenie do próżni, 2 – okienko z NaCl , 3 – termopara, 4 – element grzewczy [122].



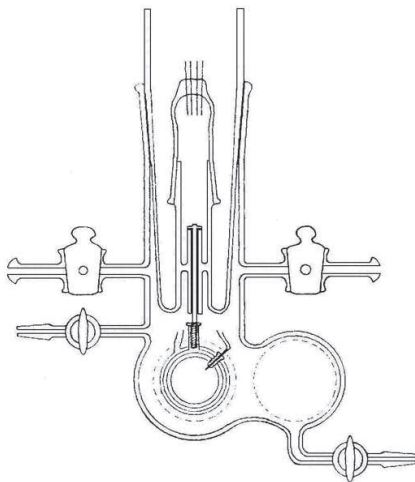
Rys. 18. Schemat reaktora do pomiarów transmisyjnych: 1 – pastylka, 2 – piec, 3 – sprężyna, 4 – termopara, 5 – chłodzenie [123].



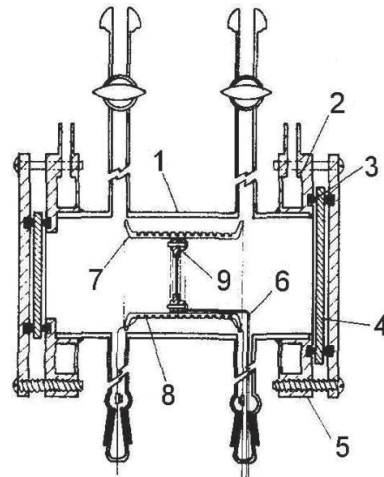
Rys. 19. Schemat reaktora do badań w wysokiej temperaturze: 1 – uszczelka, 2 – termopara, 3 – przewodnica próbki, 4 – uchwyt próbki, 5 – chłodzenie, 6 – uszczelnienie, 7 – okienko z KBr , 8 – złącze do dozowania gazów i podłączenia do próżni [124].



Rys. 20. Niskotemperaturowa kuweta cieczowa: 1 – doprowadzenie próbki, 2 – odprowadzenie próbki, 3 – zawory, 4 – kuweta metalowa z okienkami ZnS, 5 – chłodzenie, 6 – okienko z NaCl, 7 – korpus szklany, 8 – zawór, 9 – odprowadzenie do próżni, 10 – chłodziwo, 11 – naczynie Dewara, 12 – linia zwrotna chłodziwa [125].

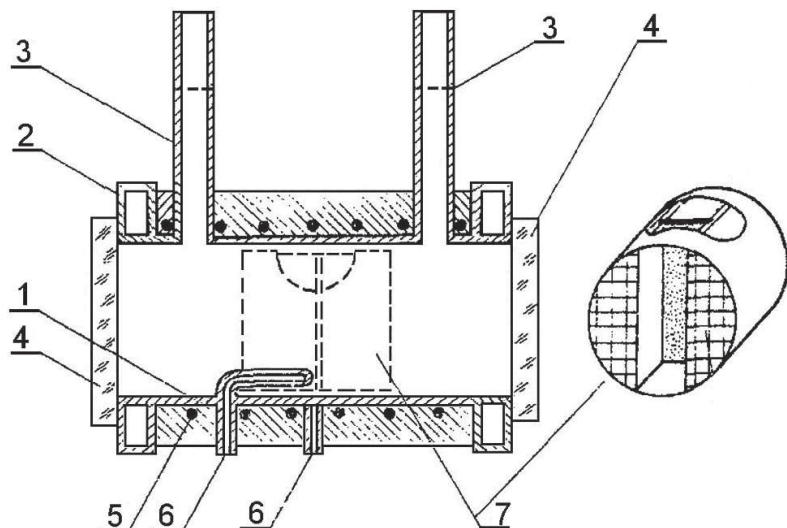


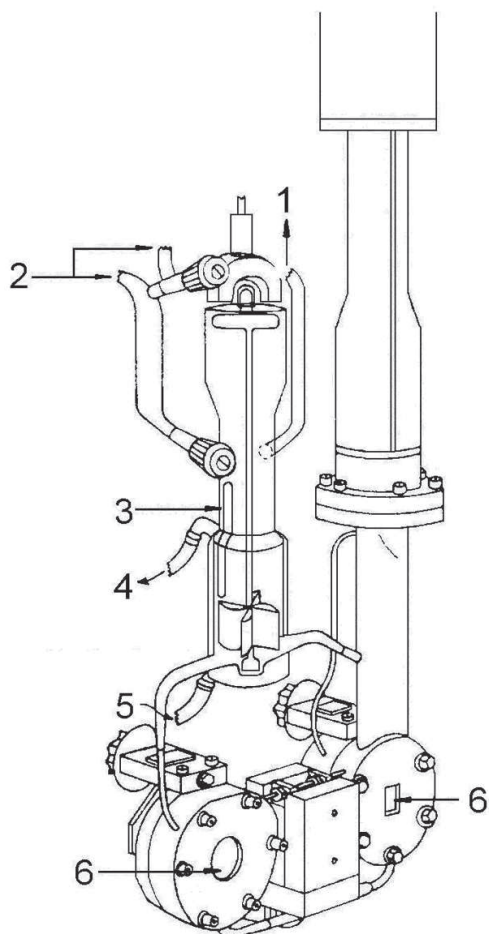
Rys. 21. Dwuwieżkowa kuweta do pomiarów adsorpcyjnych w zakresie podczerwieni [126].



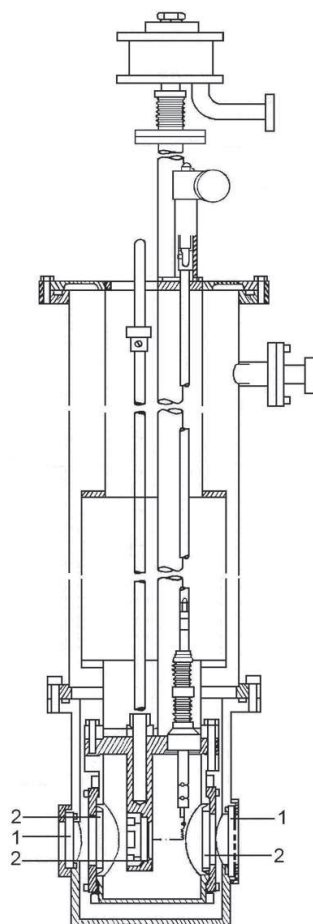
Rys. 22. Reaktor IR do badań adsorpcyjnych: 1 – korpus reaktora, 2 – chłodzenie, 3 – uszczelka, 4 – okienko, 5 – mocowanie okienka, 6 – termopara, 7 – strefa grzania, 8 – drut grzejny, 9 – uchwyt próbki [127].

Rys. 23. Schemat reaktora szklanego do badań IR: 1 – element konstrukcyjny, 2 – chłodzenie, 3 – doprowadzenie i odprowadzenie gazów oraz przyłączenie do próżni, 4 – okienka, 5 – grzałka, 6 – wejście dla termopary, 7 – uchwyt próbki [128].

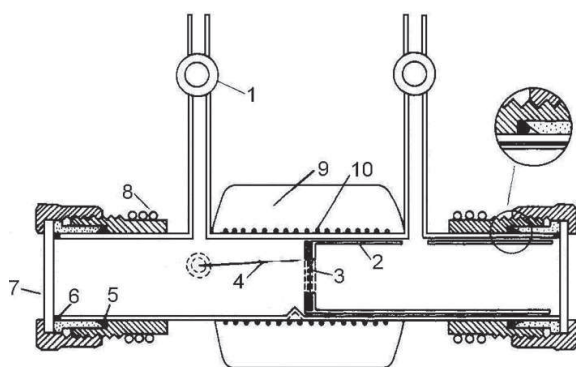




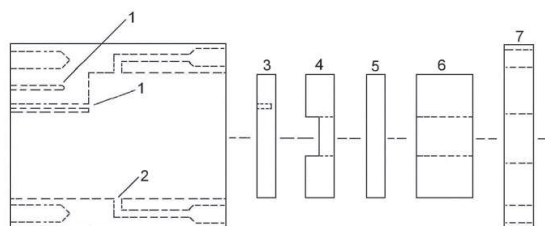
Rys. 24. Schemat kuwety do badań in situ w zakresie podczerwieni: 1 – odprowadzenie do próżni, 2 – doprowadzenie cieczy, 3 – termopara, 4 – odprowadzenie wody, 5 – doprowadzenie wody, 6 – okienka z CaF_2 [129].



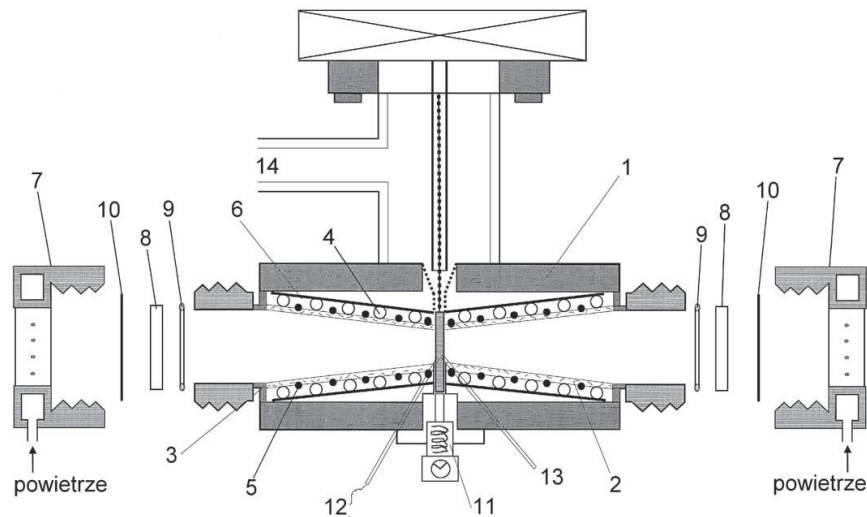
Rys. 25. Schemat kuwety do badań adsorpcyjnych: 1 – okienka z KBr, 2 – okienka z CsBr [130].



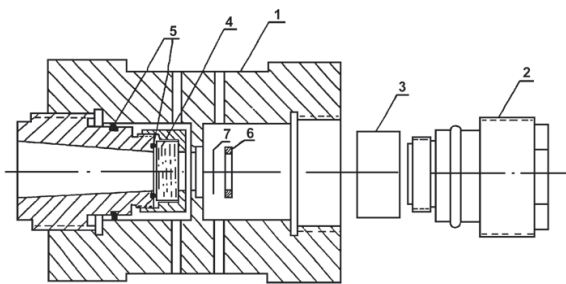
Rys. 26. Schemat ciśnieniowego reaktora do badań IR: 1 – zawór próżniowy, 2 – uchwyt próbki, 3 – pastylka katalizatora, 4 – termopara, 5, 6 – uszczelki witonowe, 7 – okienko z NaCl, 8 – chłodzenie, 9 – izolacja termiczna, 10 – drut grzejny [131].



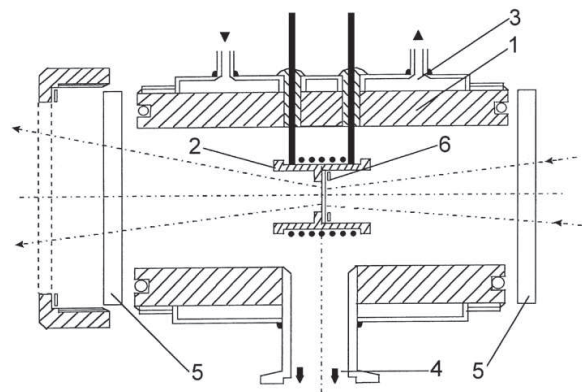
Rys. 27. Widok z boku na reaktor wysokotemperaturowy do badań IR: 1 – wejścia na termopary, 2 – kanały dla gazu przemywającego, 3 – „nośnik” próbki wykonany z KBr, 4, 6 – element dystansowy, 5 – okienko z KBr, 7 – element mocujący [132].



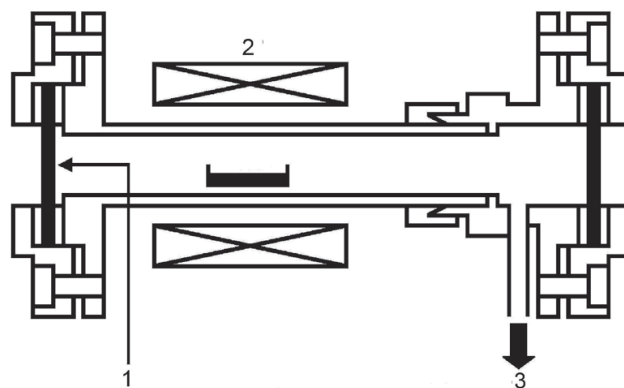
Rys. 28. Schemat reaktora IR do badań transmisyjnych: 1 – korpus metalowy, 2 – blok grzewczo/chłodzący, 3 – element ceramiczny, 4 – obieg ciepłego azotu, 5 – element grzewczy, 6 – powłoka grzewcza, 7 – nakrętki mocujące okienka, 8 – okienka z CaF_2 , 9 – uszczelki witonowe, 10 – przekładki teflonowe, 11 – element pozycjonujący próbkę, 12 – termopara, 13 – doprowadzenie gazu do próbki, 14 – złącze do gazów oraz do próżni [134].



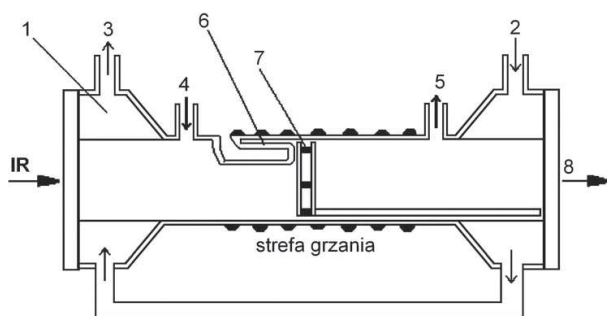
Rys. 29. Schemat reaktora do badań in situ: 1 – korpus reaktora, 2 – element konstrukcyjny, 3 – oprawa okienka, 4 – okienko z NaCl , 5 – uszczelka, 6 – pierścień mocujący, 7 – spastylikowana próbka [133].



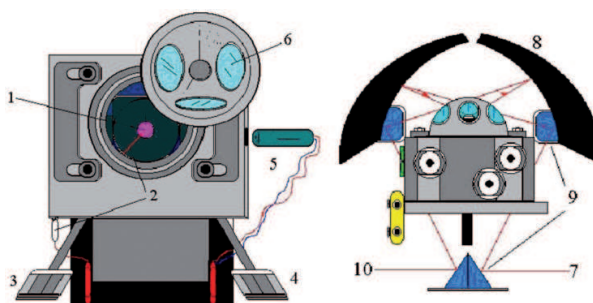
Rys. 30. Przekrój poprzeczny reaktora IR do badań in situ: 1 – korpus reaktora, 2 – piec, 3 – chłodzenie, 4 – złącze do próżni, 5 – okienko z KBr , 6 – uchwyt próbki [135].



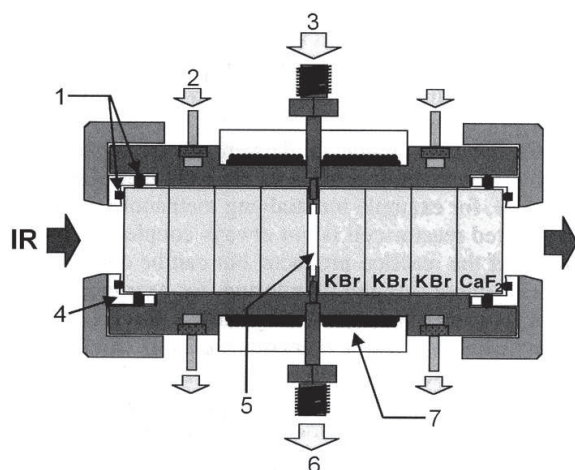
Rys. 31. Schemat reaktora do badań w podczerwieni: 1 – okienko z AgCl , 2 – piec, 3 – złącze do próżni [136].



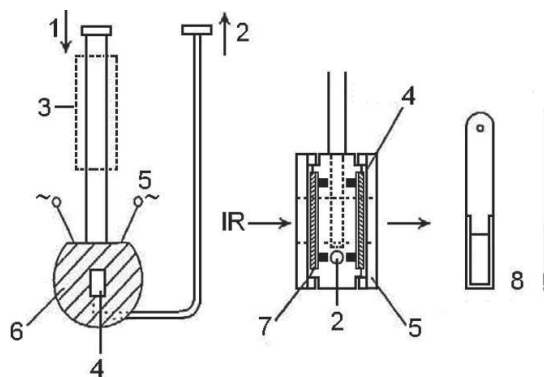
Rys. 32. Kuweta kwarcowa do bada in situ: 1 – strefa chłodzenia, 2 – doprowadzenie wody chłodzącej, 3 – odprowadzenie wody chłodzącej, 4 – doprowadzenie gazu, 5 – odprowadzenie gazu, 6 – wejście termopary, 7 – próbka, 8 – okienko z KBr [137].



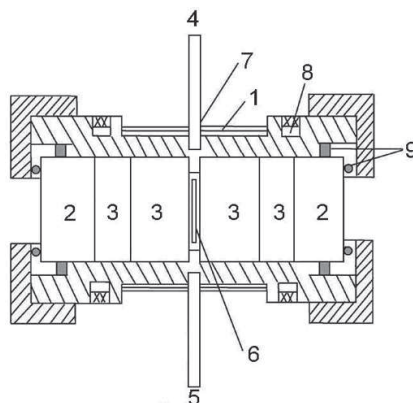
Rys. 33. Diagram reaktora do badań in situ (po lewej stronie) wraz z układem optycznym (po prawej stronie): 1 – katalizator, 2 – termopara, 3 – doprowadzenie gazu, 4 – odprowadzenie gazu, 5 – grzanie, 6 – okienko z KBr, 7 – wejście wiązki IR, 8 – lustra elipsoidalne, 9 – regulacja ustawienia lustrowiastych zwierciadeł, 10 – wyprowadzenie wiązki IR do detektora [138].



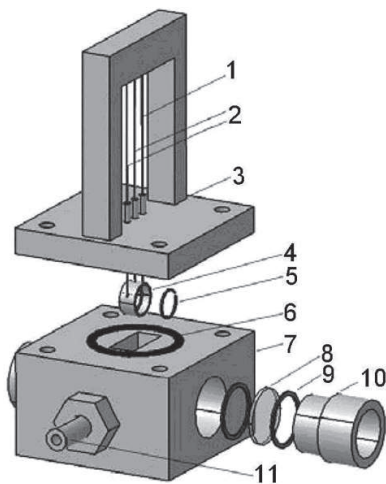
Rys. 34. Schemat reaktora do pomiarów transmisyjnych: 1 – uszczelka, 2 – chłodzenie powietrzem, 3 – doprowadzenie gazu, 4 – element teflonowy, 5 – pastylka próbki, 6 – odprowadzenie gazu, 7 – grzanie [139].



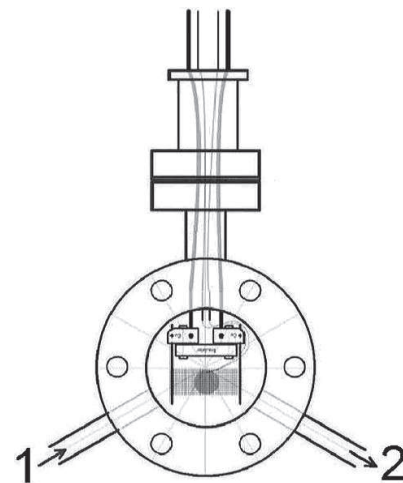
Rys. 35. Schemat reaktora przepływowego do badań in situ: 1 – doprowadzenie gazu, 2 – odprowadzenie gazu, 3 – piec, 4 – okienko, 5 – grzałka, 6 – termopara, 7 – uszczelka, 8 – uchwyt próbki [140].



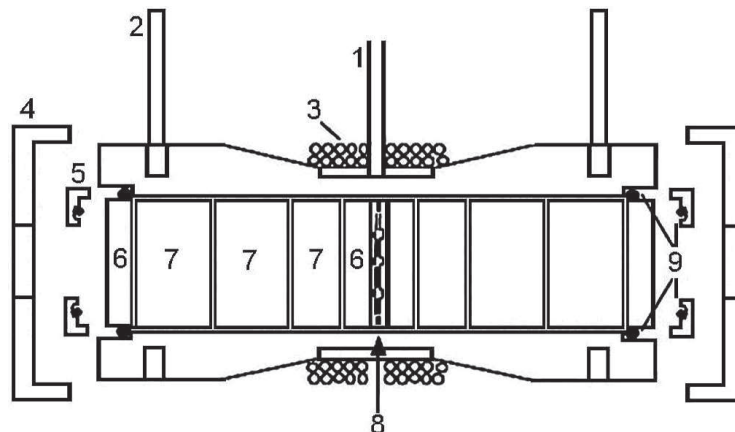
Rys. 36. Schemat reaktora IR do badania reakcji in situ w przepływie: 1 – grzałka, 2 – okienko z CaF_2 , 3 – okienko z KBr, 4 – doprowadzenie gazu, 5 – odprowadzenie gazu, 6 – uchwyt próbki, 7 – termopara, 8 – chłodzenie [141].



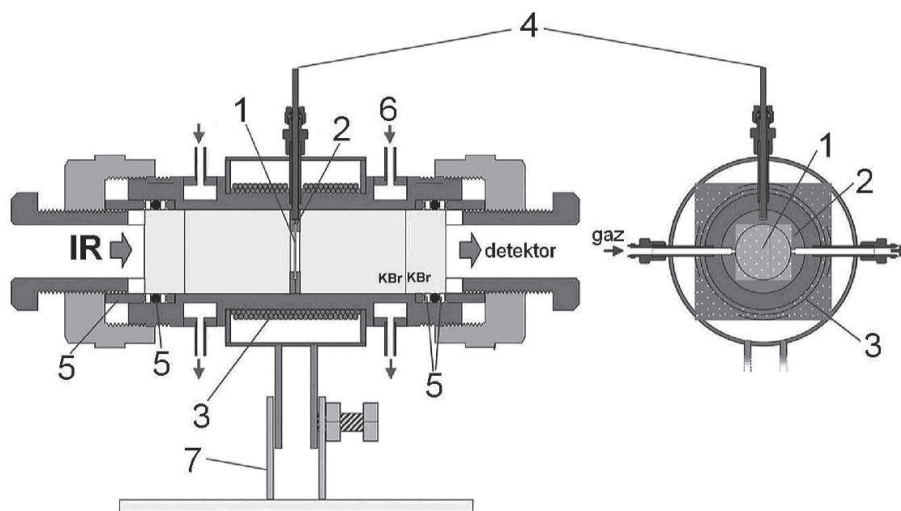
Rys. 37. Schemat reaktora przepływowego do badań IR: 1 – termopary, 2 – druty grzejne, 3 – pokrywa reaktora, 4 – uchwyt próbki, 5 – pierścień ze stali kwasoodpornej, 6 – uszczelka, 7 – korpus metalowy, 8 – okienko z CaF_2 , 9 – uszczelka teflonowa, 10 – śruba, 11 – doprowadzenie/odprowadzenie gazów [142].



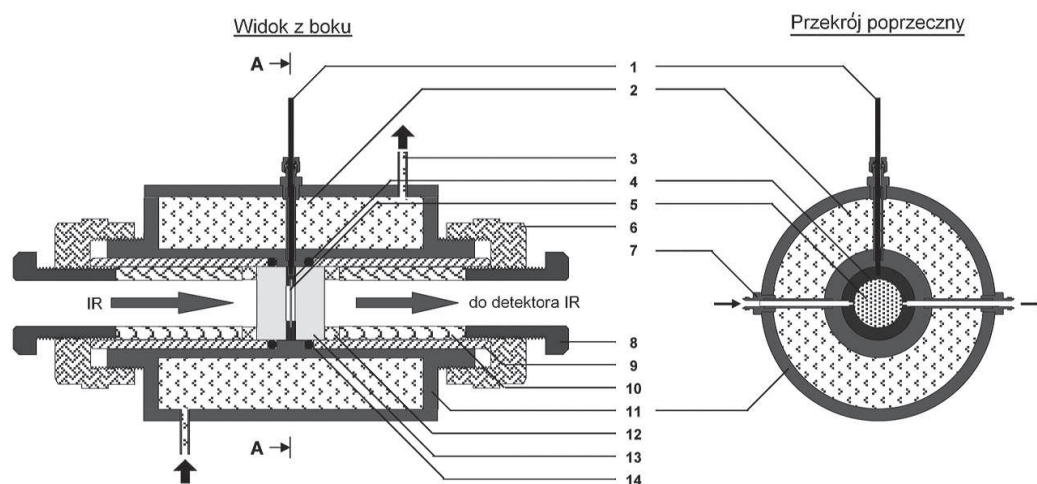
Rys. 38. Schemat reaktora do badań transmisyjnych: 1 – doprowadzenie gazów, 2 – odprowadzenie gazów [143].



Rys. 39. Schemat reaktora do badań in situ: 1 – wejście termopary, 2 – doprowadzenie wody chłodzącej, 3 – grzałka, 4 – element mocujący okienka, 5 – prowadnice teflonowe, 6 – okienka z CaF_2 , 7 – okienka z KCl , 8 – uchwyt próbki, 9 – uszczelki [144].



Rys. 40. Schemat reaktora do badań techniką operando: 1 – próbka, 2 – uchwyt próbki, 3 – grzanie, 4 – termopara, 5 – uszczelki, 6 – system chłodzenia powietrzem, 7 – uchwyt reaktora [146,147].



Rys. 41. Schemat reaktora do badań *in situ* i technika *operando*: 1 – termopara, 2 – zbiornik z olejem, 3 – połączenie do kriostatu, 4 – uchwyt próbki, 5 – próbka, 6 – nakrętka, 7 – doprowadzenie gazu, 8 – nakrętka do pozycjonowania okienka z KBr, 9 – pierścień ze stali kwasoodpornej, 10 – pierścień teflonowy, 11 – korpus reaktora ze stali kwasoodpornej, 12 – pierścień z polieteroetero ketonu, 13 – okienko z KBr, 14 – uszczelka [145].

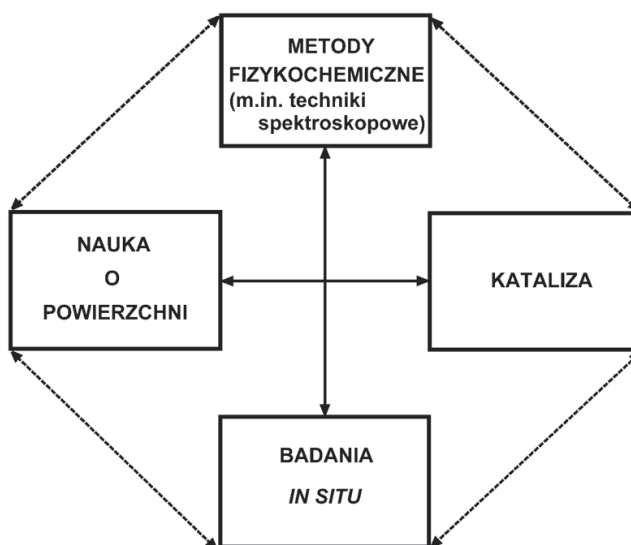
Choć klasyczne techniki spektroskopowe stwarzają możliwość badania danego materiału katalitycznego w kolejnych etapach jego preparatyki (przygotowanie, kalcynacja, redukcja, dezaktywacja), to jednak zdobyte w ten sposób informacje nie pozwalają na ocenę procesów fizykochemicznych przebiegających w aktywnym katalizatorze w czasie rzeczywistym w warunkach reakcji [78]. Dużym potencjałem w identyfikacji stanów przejściowych na drodze reakcji chemicznej oraz miejsc aktywnych w powiązaniu z aktywnością ‘pracującego’ katalizatora odznacza się spektroskopia *in situ* (łac. ‘na miejscu’ – pomiar odbywa się w tych samych warunkach, w których ‘traktowano’ próbkę). Metodologia tej techniki obejmuje [78,148]:

- *in situ* klasyczne, gdy widmo uzyskuje się w tym samym otoczeniu, w którym próbka została wstępnie przygotowana, zatem po obróbce termicznej próbkę przed pomiarem schładza się do temperatury pokojowej,
- *in situ* z jednoczesnym pomiarem widma w trakcie procedury przygotowania próbki
- *in situ* z zapisem widm TP (temperaturowo programowanych), gdy wszystkie przemiany jakim ulega próbka w trakcie temperaturowo programowanego procesu (redukcji, utleniania, reakcji powierzchniowej substancji adsorbowanej np. molekuly próbnej) rejestrowane są w postaci widm (w trakcie stopniowego ogrzewania rejestrowane są widma po każdej zmianie temperatury),
- *in situ* z pomiarem w warunkach odnoszących się do rzeczywistych warunków danej reakcji katalitycznej. Połączenie pomiaru spektroskopowego z analizą on-line (np. MS, GC) umożliwi kontrolę przebiegu procesu katalitycznego w trakcie pracy katalizatora uwiarygodniając tym samym uzyskiwane jednocześnie widma. Niekorzystnie na pomiar kinetyczny wpływać mogą duże objętości martwe komory *in situ* (duża absorpcja fazy gazowej powoduje interferencje absorpcji fazy aktywnej katalizatora) bądź problemy dyfuzyjne.
- *operando*, wówczas gdy pomiar odbywa się w rzeczywistych warunkach katalizowanego procesu z jednoczesnymi pomiarami on-line aktywności i/lub selektywności katalizatora. Termin *operando* pozwala na sprecyzowanie warunków doświadczalnych, w których powinien przebiegać pomiar by uzyskać informacje niezbędne do określenia zależności pomiędzy strukturą katalizatora i jego aktywnością. Połączenie technik spektroskopowych z aparaturą do pomiaru aktywności znajduje odzwierciedlenie w nomenklaturze np. w *operando* Raman-GC; pomiar widm Ramana odbywający się w trakcie procesu katalitycznego z jednoczesną analizą on-line gazowych produktów reakcji (chromatograf gazowy).

Badania spektroskopowe *in situ* obejmują cały arsenał technik spektroskopowych; IR, Ramana, XAS (*X-ray absorption spectroscopy*), NMR, spektroskopię elektronową w zakresie UV-VIS, paramagnetyczny rezonans elektronowy EPR (*electron paramagnetic resonance*), SFG (*sum-frequency generation*), spektroskopię Mössbauera.

3. Podsumowanie

W badaniach adsorbentów i katalizatorów istotne są obserwacje zaliczane do tak zwanych badań podstawowych. Wyniki badań fizykochemicznych dostarczają niezbędnych danych (np. powierzchnia aktywna, dyspersja, kwasowość) o testowanych obiektach. Na rysunku 42 w sposób poglądowy przedstawiono wzajemne relacje pomiędzy podmiotem badań i metodami służącymi do jego charakterystyki.



Rys. 42. Schemat wzajemnych korelacji w badaniach katalitycznych [149].

Wśród stosowanych metod fizykochemicznych na szczególną uwagę zasługują techniki spektroskopowe, które obok zastosowań klasycznych stwarzają możliwości badawcze w warunkach *in situ*. Jedną z najczęściej wykorzystywanych technik spektroskopowych do badań katalitycznych jest spektroskopia w zakresie podczerwieni [5,53]. Jej powszechna dostępność oraz duża uniwersalność sprawia, że badania IR (*infrared*) należy zaliczyć do standardowych analiz fizykochemicznych stosowanych w badaniach katalitycznych [116-118].

4. Literatura

- [1] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- [2] J. Ryczkowski, *Laboratoria Aparatura Badania (LAB)*, 6 (2007) 6.
- [3] Y.B. Band, *Light and matter. Electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2006, pp 1-11.
- [4] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [5] A. Davydov, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., Chichester 2003.
- [6] A. Rajca, W. Zieliński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 2000.
- [7] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1996.
- [8] J.M. Hollas, *High resolution spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1998.
- [9] R.L. Carter, *Molecular symmetry and group theory*, John Wiley and Sons, Inc. 1998.

- [10] R.D. Hudson, Jr., *Infrared system engineering*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006.
- [11] *The Aldrich library of FT-IR spectra*, 2nd Ed., Vol. 1-3, Sigma-Aldrich Co 1997.
- [12] B. Schrader, *Raman/infrared atlas of organic compounds*, 2nd ed., VCH, Weinheim 1989.
- [13] *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes, Eds.), Vol. 1-3, Academic Press, London 2000.
- [14] *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2002.
- [15] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1980.
- [16] D.W. Vidrine, *Applications to chemical systems*, in: *Fourier transform infrared spectroscopy* (J.R. Ferraro, L.J. Basile, Eds.), Vol. 3, Academic Press, New York 1982, Chap. 4, pp 125-148.
- [17] *Practical sampling techniques for infrared analysis* (P.B. Coleman, Ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton 1993.
- [18] N.P.G. Roeges, *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1994.
- [19] *Infrared and Raman spectroscopy* (B. Schrader, Ed.), VCH, Weinheim 1995.
- [20] W. Suetaka, *Surface infrared and Raman spectroscopy. Methods and applications*, Plenum Press, New York 1995.
- [21] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton 1996.
- [22] S.E. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1996.
- [23] J.M. Chalmers and G. Dent, *Industrial analysis with vibrational spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
- [24] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5th ed. J. Wiley and Sons, New York 1997.
- [25] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, C.L. Putzig, *The handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*, Academic Press, San Diego 1997.
- [26] E.W. Ciurczak, *Molecular spectroscopy workbench. Advances, applications and practical advice on modern spectroscopic analysis*, John Wiley and Sons, Inc. 1998.
- [27] B. Stuart, B. George, P. McIntyre, *Modern infrared spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester 1998.
- [28] F.M. Mirabella, *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1998.
- [29] J. Workman, Jr., A.W. Springsteen, *Applied spectroscopy. A compact reference for practitioners*, Academic Press, San Diego 1998.
- [30] B. Smith, *Infrared spectral interpretation. A systematic approach*, CRC Press, Boca Raton 1999.
- [31] D. Whittaker, *Interpreting organic spectra*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
- [32] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Chichester 2001.
- [33] H. Gunzler, H.-U. Gremlich, *IR spectroscopy. An introduction*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [34] R.J. Anderson, D.J. Bendell, P.W. Groundwater, *Organic spectroscopic analysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2004.
- [35] D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2004.
- [36] J.G. Sole, L.E. Bausa, D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2005.
- [37] Y.-C. Ning, *Structural identification of organic compounds with spectroscopic techniques*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [38] W. Schmidt, *Optical spectroscopy in chemistry and life sciences. An introduction*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [39] T.J. Bruno, P.D.N. Svoronos, *CRC handbook of fundamental spectroscopic correlation charts*, CRC Press, Boca Raton 2006.
- [40] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
- [41] *Infrared and Raman spectroscopic imaging* (R. Salzer, H.W. Siesler, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim 2009.

- [42] K.H. Michaelian, *Photoacoustic IR spectroscopy. Instrumentation, applications and data analysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim 2010.
- [43] *Vibrational spectroscopy of biological and polymeric materials* (V.G. Gregoriou, M.S. Braiman, Eds.), CRC Press, Boca Raton 2006.
- [44] *Vibrational spectroscopy of polymers: principles and practice* (N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2007.
- [45] *Near-infrared spectroscopy in food science and technology* (Y. Ozaki, W.F. McClure, A.A. Christy, Eds.), John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
- [46] *Applications of vibrational spectroscopy in pharmaceutical research and development* (D.E. Pivonka, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2007.
- [47] *Applications of vibrational spectroscopy in food science* (E.C.Y. Li-Chan, P.R. Griffiths, J.M. Chalmers, Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 2010.
- [48] B. Hendersom, G.F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [49] M.L. Hair, *Infrared spectroscopy in surface chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.
- [50] J.R. Ferraro, in D.R. Rossington, R.A. Condrate, R.L. Snyder (Eds.), *Advances in materials characterization*, Plenum Publishing Corp. 1983, pp 171-198.
- [51] E.M. Eyring, S.M. Risemann, F.E. Massoth, in: *Catalytic materials: relationship between structure and reactivity* (T.E. Whyte, Jr., R.A. Dalla Betta, E.G. Derouane, R.T.K. Baker, Eds.), American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 248, 1984, Chap. 20, pp 399-410.
- [52] J.B. Benziger, S.J. McGovern, B.S.H. Royce, in: *Catalyst characterization science* (M.L. Deviney, J.L. Gland, Eds.), American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 288, 1985, Chapt. 38, pp 449-463.
- [53] A.A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester 1990.
- [54] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and spectral interpretation*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [55] *In-situ spectroscopy of catalysts* (B.M. Weckhuysen, Ed.), American Scientific Publishers, California 2004.
- [56] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis*, 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [57] M. Handke, Cz. Paluszkiwicz, *Metody i Techniki Pomiarowe w Spektroskopii Oscylacyjnej*, Wydawnictwo 'Akapit', Kraków 1998.
- [58] M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [59] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester 2004.
- [60] P. Borowski, *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2001.
- [61] N. Sheppard, *The historical development of experimental techniques in vibrational spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1-33.
- [62] R.S. Jackson, *Continuous scanning interferometers for mid-infrared spectrometry*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 264-283.
- [63] C.J. Manning, *Instrumentation for step-scan FT-IR modulation spectrometry*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 283-298.
- [64] P.M. Federicks, *Depth profiling by microspectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester, 2002 pp 1493-1533.
- [65] S. Ekgasit, H. Ishida, *Depth profiling by ATR*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1508-1521.
- [66] M. Urban, *Depth profiling by photoacoustic spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1521-1533.
- [67] E.Y. Jiang, *Advanced FT-IR spectroscopy*, Thermo Electron Corporation 2003.
- [68] C. Rödig, F. Siebert, *Instrumental aspects of time-resolved spectra generated using step-scan interferometers*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002 pp 641-655.

- [69] G.D. Smith, R.A. Palmer, *Fast time-resolved mid-infrared spectroscopy using an interferometer*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 611-625.
- [70] J.M. Chalmers, *Mid-infrared spectroscopy: anomalies, artifacts and common errors*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester 2002, pp 2320-2327.
- [71] G.D. Blyholder, B.H. Davis, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **105** (1995) 7.
- [72] J.F. Haw, *In-situ spectroscopy in heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [73] J. Coates, *Classical methods of quantitative analysis*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 3, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 2225-2235.
- [74] J.M. Chalmers, N.J. Everall, *Qualitative and quantitative analysis of plastics, polymers and rubbers by vibrational spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 4, Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 2389-2419.
- [75] R.W. Hannah, *Standard sampling techniques for infrared spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 933-953.
- [76] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky, *Handbook of ultrathin films*, John Wiley and Sons, New Jersey 2003.
- [77] D.W. Vidrine, *Optical materials for infrared spectroscopy*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 368-383.
- [78] K.H. Michaelian, *Photoacoustic Infrared spectroscopy*, John Wiley & Sons, New Jersey 2003.
- [79] D.A. Saucy, S.J. Simko, R.W. Linton, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 871-875.
- [80] B.R. Kilanda, M.W. Urbana, R.A. Ryntz, *Polymer*, **41** (2000) 1597.
- [81] B.D. Pennington, R.A. Ryntz, M.W. Urbana, *Polymer*, **40** (1999) 4795.
- [82] B.R. Kilanda, M.W. Urbana, R.A. Ryntz, *Polymer*, **42** (2001) 337.
- [83] A. Kumar, S. Commereuc, L. Gonon, V. Verney, *Polym. Deg. Stab.*, **75** (2002) 509.
- [84] J.M. Stegge, M.W. Urban, *Polymer*, **42** (2001) 5479.
- [85] M. Halttunen, J. Tenhunen, T. Saarinen, P. Stenius, *Vib. Spec.*, **19** (1999) 261.
- [86] M.T. Doménech-Carbó, *Anal. Chim. Acta*, **621** (2008) 109.
- [87] A. Mohamed, S.H. Gordon, G. Biresaw, *Polym. Deg. Stab.*, **92** (2007) 1177.
- [88] S. Wartewig, R.H.H. Neubert, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **57** (2005) 1144.
- [89] B. Gotter, W. Faubel, R.H.H. Neubert, *Skin Pharmacol. Physiol.*, **21** (2008) 156.
- [90] B.D. Hanha, R.H.H. Neubert, S. Wartewig, J. Lasch, *J. Con. Rel.*, **70** (2001) 393.
- [91] M.P. Fuller, P.R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **50** (1978) 1906.
- [92] K. Krivacsy, J. Hlavay, *J. Molec. Struct.*, **349** (1995) 289.
- [93] P.R. Griffiths, J.M. Olinger, *Continuum theories of diffuse reflection*, in: *Handbook of vibrational spectroscopy* (J.M. Chalmers, P.R. Griffiths), Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester 2002, pp 1125-1140.
- [94] S.G. Dmitrienko, O.A. Sviridova, L.N. Pyatkova, V.M. Senyavin, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374** (2002) 361.
- [95] J. Guzman, B.G. Anderson, C.P. Vinod, Kanaparthi Ramesh, J.W. Niemantsverdriet, B.C. Gates, *Langmuir*, **21** (2005) 3675.
- [96] L.B. Beckman, A. Rautiainen, A.O.I. Krause, M. Lindblad, *Catal. Today*, **43** (1998) 11.
- [97] L. Backman, *Rozprawa doktorska: supported cobalt catalysts – preparation, characterization and reaction studies*, Espoo 2009.
- [98] P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 11552.
- [99] P. Van De Voort, R. Welzenis, M. Ridder, H.H. Brongersma, M. Baltes, M. Mathieu, P.C. Ven, E.F. Vansant, *Langmuir*, **18** (2002) 4420.
- [100] M. Baltes, O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Langmuir*, **15** (1999) 5841.
- [101] M. Baltes, P. Van Der Voort, O. Collart, E.F. Vansant, *J. Porous Mater.*, **5** (1998) 317.
- [102] J.M. Miller, L.J. Lakshimi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **190** (2000) 197.
- [103] E.J. Doskocil, G.M. Mueller, *J. Catal.*, **234** (2005) 143.
- [104] L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, K.C. Burch, *J. Catal.*, **234** (2005), 328.
- [105] V.L. Zholobenko, D. Plant, A.J. Evans, S.M. Holmes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45** (2001) 793.
- [106] F. Garbassi, L. Balducci, P. Chiurlo, L. Deiana, *Appl. Surf. Sci.*, **84** (1995) 145.
- [107] C.M. Koretsky, D.A. Sverjensky, J.W. Salisbury, D.M. D'Aria, *Geochim Cosmochim. Acta*, **61** (1997) 2193.

- [108] E. Palomba, F. Esposito, L. Colangeli, A. Rotundi, E. Bussoletti, *Phys. Chem. Earth*, **24** (1999) 609.
- [109] V.M. Sellitto, R.B.A. Fernandes, V. Barron, C. Colombo, *Geoderma*, **149** (2009) 2.
- [110] Z. Krivacsy, J. Hlavay, *Zeolites*, **15** (1995) 551.
- [111] B. C. Rosabal, J. B. Era, G. R. Fuentes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38** (2000) 161.
- [112] R.P. Eischens, S.A. Francis, W.A. Pliskin, *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 194.
- [113] R.P. Eischens, W.A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **10** (1958) 1.
- [114] L.H. Little, *Infrared spectra of adsorbed species*, Academic Press Inc. (London Ltd) 1966.
- [115] A.V. Lygin, V.I. Kiselev, *Infrared spectra of surface compounds*, Wiley & Sons, New York 1975.
- [116] J. Ryzkowski, *Int. J. Vibr. Spectrosc.* [www.ijvs.com], **6** (2) (2002) 2.
- [117] J. Ryzkowski, *Catal. Today*, **68** (2001) 263.
- [118] J. Ryzkowski, *Przem. Chem.*, **82** (2003) 760.
- [119] R.P. Eischens, *Z. Elektrochem.*, **60** (1956) 782.
- [120] N. Sheppard, D.J.C. Yates, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **238** (1956) 69.
- [121] A.C. Yang, C.W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 1504.
- [122] G. Blyholder, L.D. Neff, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 1464.
- [123] H. Heyne, F.C. Tompkins, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **292** (1966) 460.
- [124] P.E. Eberly, Jr., *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 1717.
- [125] L.G. Spears, N. Hackerman, *Rev. Sci. Instrum.*, **39** (1968) 688.
- [126] R.P. Young, N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, **63** (1967) 2291.
- [127] A. Igarashi, Y. Ogino, S. Onodera, *Rev. Sci. Instrum.*, **44** (1973) 321.
- [128] Yu.M. Garmashev, A.I. Trokhimets, L.I. Vladyko, S.V. Markevich, L.V. Alkevich, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **24** (1976) 736.
- [129] A.D. Auckland, C.H. Rochester, D.-A. Trebilco, K. Wigfield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74** (1978) 2393.
- [130] D. Hanoch, M. Dolman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75** (1979) 1788.
- [131] S.H. Moon, H. Windawi, J.R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20** (1981) 396.
- [132] R.J. Karpowicz, *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (1990) 188.
- [133] Q. Sun, Ch.-W. Liu, W. Pan, Q.-M. Zhu, J.-F. Deng, *Appl. Catal. A: Gen.*, **171** (1998) 301.
- [134] R. Mariscal, H.R. Reinhoudt, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, *Vibr. Spectrosc.*, **16** (1998) 119.
- [135] H. Vigue, P. Quintard, T. Merle-Mejean, V. Lorenzelli, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18** (1998) 305.
- [136] Y. Sato, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **110** (2001) 31.
- [137] D. Liu, G.-H. Que, Z.-X. Wang, Z.-F. Yan, *Catal. Today*, **68** (2001) 155.
- [138] A.A. Fonseca, P. Gardner, R. Torbati, B.H. Sakakini, K.C. Waugh, *J. Catal.*, **221** (2004) 313.
- [139] J. Saussey, F. Thibault-Starzyk, *Infrared spectroscopy: classical methods*, in: *In-situ spectroscopy of catalysts* (B.M. Weckuysen, Ed.), Chapt. 2, American Scientific Publisher, Stevenson Ranch, California 2004, pp 15-31.
- [140] H.G. Karge, *C. R. Chimie*, **8** (2005) 303.
- [141] J.N. Kondo, S. Yang, Q. Zhu, S. Inagaki, K. Domen, *J. Catal.*, **248** (2007) 53.
- [142] Ch. He, K. Kohler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 898.
- [143] H. Tiznado, M. Bouman, B.-Ch. Kang, I. Lee, F. Zaera, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **281** (2008) 35.
- [144] X. Guo, C. Bartholomew, W. Hecker, L.L. Baxter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **92** (2009) 30.
- [145] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Dauturi, S. Verdier, V. Harle, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 10832.
- [146] T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Dauturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 4435.
- [147] I. Malpartida, E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, V. Blasin-Aube, O. Marie, M. Daturi, *Catal. Today*, **149** (2010) 295.
- [148] M.A. Bañares, *Catal. Today*, **100** (2005) 71.
- [149] J. Ryzkowski, *Rozprawa habilitacyjna*, UMCS, Lublin, 2004.