

## Az infravörös spektroszkópia alkalmazása talajtani vizsgálatoknál

Az infravörös spektroszkópia az utóbbi években az automatizált műszerek kifejlesztésével az elméleti kutatások mellett egyre szélesebb körben elterjedt a gyakorlati analitikai módszerek között. Két főben bevált a szerkezet vizsgálatok mellett a szerves vegyületek analitikája és szervetlen vegyületek vizsgálata terén speciális feladatok megoldására. Előnye a többi módszerrel szemben, hogy egyaránt felvehető a spektrum, gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú minták esetén. A talajtani vizsgálatok területén a röntgendiffrakciós vizsgálatok kiegészítő módszereként foghatjuk fel, mivel a röntgendiffrakcióval nem mérhető szerkezeti tulajdonságok meghatározására is lehetőséget nyújt. Így pl. röntgenvizsgálatokkal a hidrogén rácsbeli elhelyezkedése nem tisztázható, míg az infravörös módszer a hidrogén kötésre jellegzetes spektrumot mutat.

Az infravörös spektroszkópiában a 2,5–25  $\mu$  tartományba eső infravörös sugárak abszorpcióját vizsgálják a kérdéses anyagban. A spektrum kiértékelését a jellemző abszorpciós sávok alapján végezhetjük. A spektrumsávok helyzetét a hullámszám ( $\nu$ ) és hullámhossz ( $\mu$ ) határozzák meg.

$$\nu = \frac{10^4}{\mu}$$

$\nu$  = hullámszám,  $\text{cm}^{-1}$   
 $\mu$  = hullámhossz, mikron

Az infravörös spektroszkópia több általános analitikai eljárással szemben a következő előnyökkel jár:

- az anyag összetétele nem változik meg
- a vizsgált anyag a mérés után újból felhasználható
- az eljárás gyors.

### *Az infra-spektrométerek felépítése*

A fényforrás szilíciumkarbid rúd. A modulált fénynyaláb a mintán keresztül haladva és NaCl, vagy KBr, vagy CaF<sub>2</sub>

prizmán felbontva az érzékelő egységbe jut (bolométer). majd megfelelő elektromos segédberendezések útján megkapjuk a kérdéses spektrumot, amelyben az abszorpciós sávok helyzete a vizsgált anyagra jellemző. A készülékek alapfelépítése általában megegyező. Egysugaras készülékeknel először felvesszük az alapgörbét vagy az oldószer spektrumát és a minta spektrumához hasonlítva kapjuk meg a jellemző sávokat. A kétsugaras készülékeknel az alapgörbe és a minta spektrumának különbségét egy mérésrel kapjuk meg. Az utóbbi időben elsősorban a kétsugaras spektrométerek használatát javasolják, mivel pontosabb eredményeket szolgáltatnak.

### *A spektrum kiértékelése*

Az abszorpciós sávok helyzete jellemző a vizsgált anyagra és megfelelő spektrumkatalógusok segítségével elvégezhetjük a sávok azonosítását. A több komponensű minta spektruma az alkotóelemek spektrumából tevődik össze. A kvantitatív meghatározás az abszorpciós sávok százalékos abszorpciósértékének alapján történik. Ismert összetételű, mennyiségű standard minták analízise a rutin mérések kiértékelését megkönnyíti.

A talajtani alkalmazások kezdetben, főleg a talaj humuszanyagainak, milyenségének, képződésének és átalakulásának meghatározására irányultak.

### *Mintaelőkészítés*

Talajok vizsgálatánál általában a 0,5–10  $\mu$  közötti frakciót használják fel az infravörös mérésekhez.

A bemért talajból először ülepítő módszerrel elválasztjuk a mérésekhez szükséges frakciót, majd 110 °C-on kiszárítjuk a mintát, hogy a nedvességtartalom a mérést ne zavarja.

Az infratechnikában folyadék és szilárd halmazállapotú minták mérése fordul elő a talajtani alkalmazás során. Az oldószeres mérések folyadékküvetében történnek, de alkalmazásuk kevésbé elterjedt a talajok vizsgálatánál. A folyadékküvetében vé-

gezve a mérést, paraffin olajjal szuszpenziót készítünk és 0,01 mm rétegvastagságú mintával vesszük fel az infravörös spektrumot.

Filmtechnika: a talajfrakcióból illékony oldószerrel szuszpenziót készítünk, majd vékony rétegben NaCl-lemezre visszük fel és az oldószer elpárolgása után a talajszemcsék egyenletes eloszlást adnak a lemez felületén.

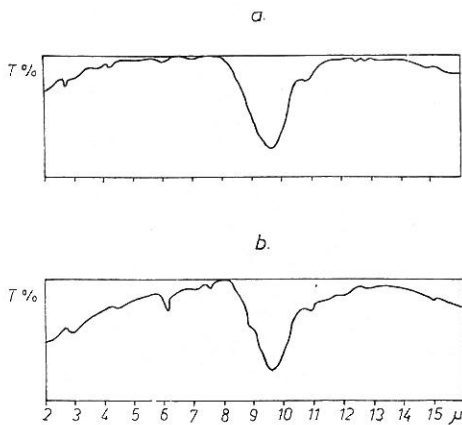
KBr-pasztillázás: a talajok infravörös spektroszkópiájánál a leggyakoribb mintaelőkészítési módszer. A talajfrakciót szárítás után spektroszkópiai tisztaságú KBr-al keverjük össze, majd nagy nyomáson pasztillát préselünk. Ügyelni kell, hogy a zárványképződést elkerüljük

**Agyagásványok infravörös spektroszkópiai vizsgálata**

Az agyagásványok infravörös spektrumi jellegzetes képet mutatnak. A legjelentősebb abszorpciós sáv a Si—O kötésnek megfelelő 1000  $\text{cm}^{-1}$ —1130  $\text{cm}^{-1}$  (9—10,5  $\mu$ ) frekvenciatartományban jelentkezik.

Hazai talajokban leggyakrabban előforduló agyagásványok, az illit és a montmorillonit spektrumát az 1. sz. ábra mutatja.

A montmorillonit és az illit spektruma hasonló, de a megkülönböztetés lehetséges, mivel az Si—O kötésnek megfelelő abszorpciós csúcs a montmorillonit esetében 9,6  $\mu$ -nál, illit esetében 9,7  $\mu$ -nál van. Különbséget találunk még a 6,1  $\mu$ -nál tapasztalt abszorpciós csúcs erősségében is,



1. ábra

Illit és montmorillonit infravörös spektruma. a) Illit. b) Montmorillonit.

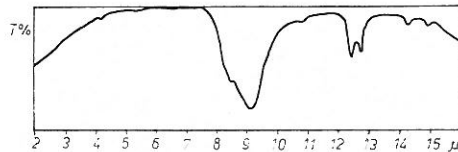
ez a csúcs az illitnél kisebb mértékben jelentkezik.

A 3  $\mu$  körüli abszorpciós sávok különös jelentőséggel bírnak az agyagásványok infravörös vizsgálatánál, mivel itt található az OH kötésre jellemző abszorpciós sávok. A sáv szélessége változik és bizonyos hullámszám eltolódást mutat, ami a rácspan levő OH kötésekben beálló változásra enged következtetni. A rácspan között levő kötött víz mennyiségére is a 2,7—3,2  $\mu$  közötti abszorpciós sávok értékei alapján következtethetünk.

A kvantitatív meghatározás a jellemző abszorpciós sávok kiértékelésével válik lehetővé, standard mérési körülmények és összehasonlító mérések alapján. [7,3]

Az agyagásványok vizsgálatánál az összehasonlító mérések során nagy figyelmet kell fordítani arra, hogy a mérésekhez felhasznált minta részecske-mérete közel azonos legyen. [12] Általában a 2  $\mu$  körüli részecske-méret a legmegfelelőbb az infravörös mérésekhez. A nagyobb méretű részecskék az abszorpciós csúcsot kissé elnyújthatják és ezáltal nehezebben meghatározható az abszorpciós maximum hullámszáma. A kisebb részecske-méret minden esetben jobban definiált abszorpciós csúcsot ad.

Az agyagásványokhoz hasonló infravörös spektrumot ad a kvare is. (2. ábra).



2. ábra

Kvare: SiO<sub>2</sub> infravörös spektruma

Különösen jellemző a 12,5  $\mu$  körüli tartományban jelentkező kettős csúcs. A kvare jelenléte agyagásványok mellett egyértelműen eldönthető és a kvantitatív meghatározás is lehetővé válik.

**Izomorf helyettesítés vizsgálata**

Szilikátokban a tetraéder kötésben levő szilíciumot sokszor alumínium helyettesíti vagy más kationok, főleg Mg<sup>\*\*</sup>, Fe<sup>\*\*</sup> és Fe<sup>\*\*\*</sup>. Az infravörös spektroszkópiával az Al—Si helyettesítési száma meghatározható. A helyettesítési számot Y-nal jelöljük. [13]

Tetraédes kötésben az  $Y$  helyettesítési szám 0–2 érték között van. Az  $Y$  helyettesítési számmal változik a szilikátok spektrumában a 9–11  $\mu$  közötti abszorpciós sáv helyzete. A 10,2  $\mu$ -tól 10,1  $\mu$  felé csökken az abszorpciós sáv maximuma az  $Y$  szám csökkenésével és ezzel együtt az abszorpciós sáv még szélesedik is. [15]

A szilikátoknál a helyettesítési vizsgálatok szempontjából fontosabb abszorpciós sávok helyzetét az 1. táblázat mutatja.

### 1. táblázat

#### A fontosabb abszorpciós sávok szilikátok vizsgálatánál

980–1050 $\text{cm}^{-1}$	(Si—O) Al
990–1020	(Si—O) Mg
1090	Si—O
938	OH—Al $^{3+}$
910	OH—Fe $^{3+}$
900–920	OH—Al
750	Si—Al
560	Si—O—Al
480	Si—O—Mg

Az  $\text{Fe}^{***}$  tartalom meghatározása lehetővé válik kalibrációs görbe alapján az abszorpciós sáv eltolódásából 10–10,1  $\mu$  között.

#### Amorf szilikátok vizsgálata

A felületaktivitás szempontjából fontosak az amorf anyagok. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálat sok hasznos információt nyújt az amorf-kristályos rendszerek átalakulásának vizsgálatában. [8] Az infravörös spektroszkópia ezen a területen a röntgendiffrakciós vizsgálatoknál nagyobb szerepet kapott.

A röntgenvizsgálatok során kis mennyiségű kristályos anyag kimutatása nem megoldható, az infraszpektroszkópia kis változást kimutat az amorf-kristályos rendszerben. Az amorf alumíniumhidroxid kristályosodása nyomon követhető talajok vizsgálatánál. [14]

Az amorf anyagok felületének meghatározása történhet az anyagok infravörös spektrumának vizsgálatára alapján. A megfelelő abszorpciós sávok kiértékelésével az abszorbeált víz mennyisége meghatározható és ebből számítható a felület.

Az amorf anyagok kioldása 0,5 N NaOH-val történik, 2,5 perces főzéssel, vagy 2%-os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldattal történő kezelés útján. Nagy Al-tartalomnál dithionit oldatot használunk az 1000  $\text{cm}^{-1}$  alatti abszorpciós sávok vizsgálatánál. A nagy Si tartalmú anyagoknál NaOH kivonó oldatot használunk.

Az alumíniumszilikátok vizsgálatánál elterjedt az infravörös spektroszkópia. Az Fe-oxidok, Fe-hidroxid, Al-oxid kvalitatíve meghatározhatók az abszorpciós sávok alapján. Az Si—O, Al—OH kötéseknek megfelelő abszorpciós sávok amorf anyagok esetében alacsonyabb hullámszámmal jelentkeznek, mint a kristályos anyagoknál. [10]

Az Si—O abszorpciós sáv helyzetének eltolódásából az Al tartalomra következtethetünk. A növekvő Al tartalom az Si—O kötés sávját 10–9  $\mu$  között lefelé változtatja.

Az 1400–1630  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező abszorpciós sávok 20%-nál nagyobb FeO tartalomra utalnak.

#### A kötött víz és a hidratáció vizsgálata

Az infravörös spektroszkópia a talajok, agyagásványok vizsgálatánál fontos adatokat ad a kötött víz, valamint a hidratáció mértékének meghatározásához. A spektrum 6,2  $\mu$  körüli abszorpciós sávjai a kötött víz mennyiségére engednek következtetni, ami a kristályvizet vagy a rács között levő vizet jelenti.

A 2,7–3,2  $\mu$  körüli, OH kötésekre jellemző abszorpciós sávok a kristályrácsban levő OH kötésekre jellemzők.

A hidratáció–dehidratáció tanulmányozása infravörös spektroszkópiával sok értékes adatot szolgáltat. [4] A különböző hőfokon kezelt minták spektrumai a dehidratáció és dehidroxilizáció folyamatainak és mértékének vizsgálatát teszik lehetővé. A spektrum abszorpciós sávjainak a fent említett hullámhosszokon beálló abszorpciós értékeinek változásaiból megállapítást nyert, hogy a rács dehidroxilizációja előbb indul, mint a dehidratáció befejeződik. Egyes kísérletek szerint 400 °C-ig találtak vízmolekulákat a mérések alapján, ezek a vízmolekulák a rétegek között helyezkednek el. Az infravörös abszorpció csökkenése a dehidratáció függvényében más más lefutást mutat a különböző agyagásványoknál. Az abszorpció relatív csökkenése 90 °C-ra hevített kaolinitnél 15%-a, montmorillonitnál 80%-a az eredeti abszorpciós értéknek.

Az OH kötéseknek megfelelő sávok abszorpciós értéke a  $\text{H}_2\text{O}$  tartalomnak megfelelő sáv abszorpciós értékével egyenes arányban csökken. A görbemeredeksége különböző agyagásványoknál más értéket mutat.

Az OH kötésekre jellemző abszorpciós sávok egyik értéke 3750  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciánál van, a másik jellemző érték ennél 500  $\text{cm}^{-1}$ -l kisebb. A kettő közötti különbség

a dehidratáció folyamán a hőmérséklet emelkedésével csökken és az alacsonyabb frekvenciánál jelentkező sáv helyzete a magasabb frekvencia felé tolódik el. [5]

$$\Delta r = v_0 - v_x$$

ahol:  $v_0$  : 3750  $\text{cm}^{-1}$

$v_x$  : a mért abszorpciós sáv értéke a különböző hőmérsékleteken a dehidratáció folyamán

$\Delta r$  : 100 – 500  $\text{cm}^{-1}$  között változhat.

Röntgenvizsgálatokkal együtt végezve az infravörös abszorpciós sávok tanulmányozását, értékes adatokat szerezhetünk a dehidratáció során végbemenő változásokról.

A frekvenciaváltozás ( $\Delta v$ ) 100  $\text{cm}^{-1}$ -nél, egyes adatok szerint 250  $\text{cm}^{-1}$ -nél mindig nagyobb és ez azt jelenti, röntgenvizsgálati adatokkal alátámasztva, hogy az O—O kötéstávolság a rácso 3 Å-nál kisebb. Egy vízmolekula ugyanazon réteg molekulájához tartozik, horizontális kapcsolat jön létre. A dehidratáció folyamán a frekvenciaeltolódás csökken a hőmérséklet emelkedése során és az O—O kötés 2,7–2,8 Å értékre csökken és bi- vagy polimolekuláris rétegekkel számolhatunk, ami azt jelenti, hogy egy molekula két másik réteghez tartozik vertikális kölcsönhatásban.

A kristályrétegek közötti távolság ismeretében, amely röntgen diffraktométer segítségével meghatározható, összefüggést állapíthatunk meg az O—O kötéstávolság ( $d$ ) és a  $\lambda$  infravörösfrekvencia eltolódás között. A különböző kationokkal kezelt agyagásványminták infravörös frekvenciaeltolódás értékei a  $d$  változásával más más iránytangensű egyenest adnak. A dehidratációs hőmérséklet függvényében a röntgennel meghatározott rácestávolság értékek is csökkenő tendenciát mutatnak és a görbék a különböző kationkezeléseknél más-más lefutásúak. Ezek az adatok az infravörös abszorpciós mérési eredményekből levonható következtetéseket támasztják alá.

A dehidratációs vizsgálatok infravörös spektroszkópiával a rácso-defektusok létrejöttére engednek következtetni és ez okozza a maradék víz visszatartását. A különböző kationoknak más-más az affinitása a vízhez, ezért a kezelt agyagásványok dehidratációs folyamatai a kationok hidratációs energiájának megfelelően változnak

### Talajok infravörös spektroszkópiai vizsgálata

A talajok infravörös spektroszkópiás vizsgálata más módszerek kiegészítésére

alkalmas és további hasznos — más úton nem elérhető — adatokat szolgáltat. [1]

Az előkészítési műveletek különbözhetnek, de legnagyobb részben a filmtechnikát, 0,6–1,4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ -s rétegben, vagy a KBr-technikát alkalmazzák, ahol 2,5  $\text{mg}$  talajmintát adnak 1 gr KBr-hez és így készítjük a pasztillát.

A talaj szerves anyagának meghatározására számos eljárást dolgoztak ki. A talaj humusz-frakciójának infravörös spektrumát a 3. ábra mutatja.

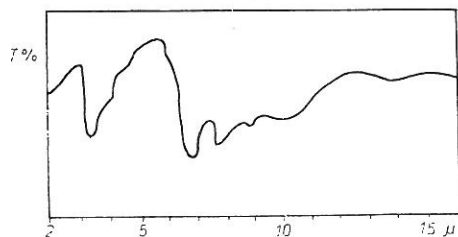
A talajok infravörös spektrumából a humusztartalom az agyagásványok, kvarc, karbonátok meghatározható. [2, 9, 11] A vizsgálatok kiértékelésénél az abszorpciós sávok transzmittancia-értékei alapján hasonlítjuk össze a standard és a minta spektrumát. Ha a transzmittancia-érték 25%-nál kisebb, erős vonal, 25–75% között közepes, 75%-nál nagyobb értékűn gyenge a vizsgált spektrumsáv.

A talajtani vizsgálatoknál a leggyakrabban vizsgált spektrumsávok a következők:

3 $\mu$	OH abszorpciós sávok
6,1	kötött víz
6,5–7,5	karbonátok
9–11	agyagásványok
15	szulfátok
12,5	kvarc

A kvantitatív meghatározás megfelelő standard minták mérésével 5% körüli relatív hibával a fent említett alkotókra elvégezhető. [6]

Az infravörös spektroszkópia a talajtani vizsgálatoknál más módszerek kiegészítésül szolgálhat, a különböző vizsgálatok eredményeinek mélyebb értelmezését teszi lehetővé, valamint új módszerként a talajtani kutatásokban a talajok szerkezeti anyagainak, alkotórészeinek, azok változásainak részletesebb megismerését teszi lehetővé.



3. ábra

A talaj humuszfrakciójának infravörös spektruma

## Irodalom

- [1] DE, S. K.: Infrared spectra of Indian soils. Infrared spectra of a hill soil profile Indian J. Agric. Chem. **2**. 102–106 1970.
- [2] DURIE, P. A. & MURRAY A.: A study of the infrared absorption spectra of soils. Aust. J. Appl. Sci. **8**. 335–338 1957.
- [3] FARMER, W. C.: Infrared spectroscopy in clay mineral studies. Clay Minerals **7**. 373–387. 1968.
- [4] FRIPIAT, J. J., CHAUSSIDON, J. & TOILLAUX, R.: Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy. J. Phys. Chem. **64**. 1234–1241. 1960.
- [5] FRIPIAT, J. J. & VYTERHOEVEN, J.: Hydroxyl content in silicagel, aerosil. J. Phys. Chem. **66**. 800–805. 1962.
- [6] HUNT, J. M., WISHERD, M. P. & BANHOM, L. C.: Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds. Anal. Chem. **25**. 1169–1174. 1953.
- [7] HUNT, J. M. & TURNER, D. S.: Determination of mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy. Anal. Chem. **22**. 293–295. 1950.
- [8] JOE, L. W.: Applications of infrared spectroscopy to the study of bauxite and bauxite constituents. ICSBAO (International Committee of Studies of Bauxites and Aluminium Oxides, Hydroxides) Kongresszus. Budapest. 1969.
- [9] KASATOCKIN, V. I. & KONONOVA, M. M.: Poglusenie infrakrasznava szpektra guminovými veseztvami pocsvü. Dokl. AN. SSSR. **119**. 785–788. 1969.
- [10] LEONARD, A. & SUZUKI, S.: Structure and properties of amorphous silico-aluminas. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. J. Phys. Chem. **68**. 2608–2617. 1964.
- [11] MILLER, F. A. & WILKINS, C. H.: Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. Anal. Chem. **24**. 1253–1294. 1952.
- [12] TUDDENHAM, W. M. & LYON, R. J. P.: Infrared techniques in the identification and measurement of minerals. Anal. Chem. **32**. 1630–1634. 1960.
- [13] TUDDENHAM, W. M. & LYON, R. J. P.: Relation of infrared spectra and chemical analysis for some chlorites and related minerals. Anal. Chem. **31**. 377–380. 1959.
- [14] WADA, K. & GREENLAND, D. J.: Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of amorphous constituents in soil clays. Clay Minerals **8**. 241–254. 1970.
- [15] WEISMILLER, R. A. & AHLRICH, J. L.: Infrared studies of hydroxy-aluminium interlayer material. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **31**. 459–463. 1967.

TÖRÖK ISTVÁN

Érkezett: 1971. november 16.