

FT-IR Spectrometer

1. IR 분석의 기초

적외선 분광기기(IR Spectrometer)는 sample 이 적외 복사선(radiation)을 흡수한 위치 주파수(frequencies)는 sample 의 “화학적 구조와 성질에 따라 결정됩니다. 이것은 분자내 화학적 관능기(functional groups)들이 특정 주파수(frequencies)의 빛 에너지만 흡수하기 때문입니다.

sample 의 구성 성분을 밝히는 것이 정성분석(qualitative analysis)이고, 이것은 IR Spectrometers 의 두 가지 중요한 응용 중의 하나입니다.

다른 응용은 정량분석(quantitative analysis)입니다. 흡수세기는 구성성분의 농도와 관계가 있습니다. spectrometer 는 농도의 변화에 따라 흡수량이 변하므로 검량(calibration)한 후에, 미지 sample 의 “농도 계산”에 사용할 수 있습니다.

sample 주파수(frequency)는 흡수 세기와 스펙트럼(spectrum)이라 불리는 2 차원의 선형으로 묘사됩니다. 일반적으로 세기(intensities)는 sample 에 의해 흡수된 흡광도 (absorbance)와 sample 을 통과한(투과한) 빛의 양인 %T 로 표현됩니다. 그리고 주파수 (frequency)는 일반적으로 파수(wavenumber(cm^{-1}))로 기록됩니다.

미지 sample 을 구성하고 있는 것, 그리고 각 성분이 얼마나 많이 그 sample 속에 존재하는가는 중요한 정보입니다. 이와 같은 정보는 새로운 제품의 연구·개발, 제조상품의 품질개선, 환경 testing 등에 많이 응용되어 사용됩니다.

- Michelson 간섭계(Interferometer)

source 에서 발생하는 IR beam 은 FT-IR Spectrometry 의 주요 부분의 Michelson 간섭계 (interferometer)로 들어갑니다. 간섭계(interferometer)는 서로 다른 주파수(frequencies)의 IR 의 각 파장을 조절(modulate)합니다.

간섭계 광선(light beam)은 빔분리기(beamsplitter)에 부딪힙니다. 빛의 약 반은 beamsplitter 로부터 반사되고 fixed mirror 로 갑니다. 나머지 빛은 beamsplitter 를 투과하여 moving mirror 에 도달되고 반사됩니다. 두 beam 이 재결합(recombine)했을 때 형성되는 보강(constructive) 혹은 상쇄(destructive) 간섭은 fixed mirror 에 대한 moving mirror 의 position 에 따라 나타납니다.

두개의 mirrors 가 beamsplitter 로부터 같은 거리에 있을 때, 두개의 반사광은 정확히 같은 pathlength 를 통해 통과하므로 둘다 같은 위상(phase)(거리 $BC=BD$)을 가집니다. 결과적으로 signal 세기는 둘다 최대치이며, 그대의 점(point)을 Zero Path Difference(ZPD)라고 합니다.

간섭계에서 조절(modulation)된 IR beam 을 sample 에 주사되며, sample 은 특정주파수의 빛만을 흡수하고 나머지는 투과시킵니다. sample 을 투과한 IR beam 은 빛에너지를 전기적 signal 로 전환시키는 검출기(detector)에 도달됩니다.

source, 간섭계(interferometer)에 의해 조절된 cosine wave 는 mirror position 에 따른 interferogram 으로서 검출기(detector)에 나타납니다. interferogram 은 모두 파장의 IR 빛 (light)의 주파수 총합입니다.

검출기로 부터의 signal 은 컴퓨터로 보내지고, Fourier Transform (FT)라 불리는 수학적 공식을 통해 IR Spectrum 으로 변환됩니다. 이 식은 각각의 구성

signals 의 크기를 계산하며, 크기(amplitude)는 빛의 각 파장에 대한 세기를 알려줍니다.

FT-IR Spectrometer 의 장점

FT-IR Spectrometer 만의 많은 특징들은 이전의 분산형(dispersive) 기기들에 비해 두드러진 장점을 갖습니다. 여기에 FT-IR 기기의 장점을 요약하여 보도록 하겠습니다.

1. Mechanical Simplicity (one moving part)

FT-IR System 에서 움직이는 부분은 단지 moving mirror 하나입니다. 따라서 system 의 마모(wear)가 거의 없고 system 의 신뢰도(reliability)가 좋아집니다.

2. Increased speed and sensitivity (Felgett Advantage)

검출기가 동시에 모든 주파수를 관측(observe)하기 때문에, interferogram signal 을 "multiplexed"라고 명명(term)합니다. 그결과, 가장 느린 mirror 속도에서조차 moving mirror 의 standard resolution scan 은 단지 약 1 초 정도만 소요됩니다. 단 한번의 주사로(single scan) 측정된 FT-IR spectrometer 의 감도(sensitivity)는 분산형(dispersive) 기기와 동일하지만 분산형(dispersive)의 기기는 약 15 분정도 소요되는 반면 FT-IR spectrometer 는 약 1 초가 걸립니다.

그러므로, Felgett advantage 는 일반적인 throughput 의 "speed"면에서 장점(advantage)이 되기 때문에, 매우 빠르게 고감도의 실험이 수행될 수 있습니다.

다음은 두가지 면에서의 장점입니다.

- 첫째, 단위 시간당 더 많은 sample 을 측정할 수 있음
- 둘째, kinetic process 을 실시간(real time)에서 측정할 수 있는 화학 반응 혹은 curing process 를 짧은 시간에 측정할 수 있음

게다가 FT-IR 기기로 kinetic process 를 측정하면 생성물질(product)의 완전한 IR spectrum 을 얻을 수 있는데 반해 분산형(dispersive) 기기는 단지 single band 만 측정합니다.

Felgett advantage 는 또한 감도상의 장점을 갖습니다. 각 scan 이 collect 하는데 필요한 시간이 짧으므로 반복측정이 가능하고 signal-averaging process 의 장점을 가지게 됩니다. 측정 감도는 신호-대-잡음비(the signal to noise ratio, or S/N)에 의해 결정됩니다. 측정에 대한 S/N 을 정의(define)하기 위해서, noise 정도(magnitude)에 대한 sample signal size 의 비율을 가져옵니다. 감도(sensitivity)라는 것은 측정된 noise 와 가장 작은 signal 을 구별할 수 있는 능력을 말합니다.

분석된 물질(material)의 주어진 양에 대해, signal(S)은 일정한 파장과 크기(size)를 형성하지만 noise 는 일정치 않습니다. 몇 번의 scans 을 coadding 함으로써, 불규칙한(Random) noise 는 평균화가 됩니다. (signal 은 일정함에 비해 noise 는 감소하고, 신호-대-잡음비(S/N)은 증가) 이런 방법으로, noise 가 감소함으로써 "pulled out"되어질 것입니다.

S/N 비율(ration)은 scan 전체 수의 제곱근에 비례합니다. 따라서 4 scan measurements 는 single scan measurement 보다 2 배(4 의 제곱근)정도 민감

합니다. 16scans 은 4scan 보다 2 배 민감합니다. 이것은 만약 분산형 (dispersive)기기로 하나의 signal 를 측정하기 위해 요구되는 10~15 분의 시간을 가지고 FT-IR spectrometer 로 signal 를 측정한다면 분산형(dispersive)기기로 측정한 것보다 좋은 감도의 signal 을 얻을 수 있습니다. 이런 sensitivity 장점은 FT-IR 기기가 10-9g 까지 측정하여 정성분석이 가능한 반면, 분산형 (dispersive) 기기의 한계는 10-6g 입니다.

Felgett(or multiplex) advantage 는 2 가지 방법으로 보여진다.

- 첫째, 분산형(dispersive) 기기와 같은 S/N 비율을 한번 scan 에서 얻을 수 있음
- 둘째, 전형적인 분산형 기기(dispersive unit)와 같은 측정시간이 주어졌을때 scan 횟수는 증가함으로써 더 좋은 감도(sensitivity)를 얻을 수 있음

3. Greater optical throughput (Jaquinot advantage)

분해능(resolution)을 정의내리기 위한 또는, 검출기(detector)에 도달하는 에너지의 양을 제한하기위해 사용되는 slits 이 간섭계(interferometer)에는 없습니다. FT-IR system 은 slits 를 필요로하지 않습니다. 대신에, FT-IR 분광계는 optical 조리개(aperture)를 사용합니다. 이상적인 resolution 을 얻기 위해서는 적당한 크기(지름)의 조리개(aperture)를 사용합니다.

FT-IR system 의 beam area 는 전형적인 분산형(dispersive) system 의 slit 폭보다 75~100 배 큼니다. 예를 들어, resolution 에 있어서, FT-IR 기기의 조리개(aperture) (직경이 1 인치보다 큼) 는 분산형(dispersive) system(일반적으로 10-1mm)의 slit 보다 큼니다. 따라서 더 많은 에너지를 Interferometer 에 보내 주므로, 더 좋은 감도(sensitivity)를 얻을 수 있습니다.

만약 sample 그리고/혹은 sample accessory 가 optical throughput 을 제한한다면, Jaquinot 장점(advantage)은 중요합니다. 종이와 같은 두꺼운 samples 들은 에너지를 제한합니다. ATR (Attenuated Total Reflectance) accessories 도 또한 에너지를 제한합니다. 그들은 전형적으로 system 을 통해 나올 전체 에너지의 최고 25%를 허용합니다. 초기에 system 이 더 많은 에너지를 가지고 있다면 FT-IR spectrometer 에서의 검출기(detector) 반응은 더 높아 집니다. 그 결과 감도(sensitivity)도 증가 합니다. 여기서, Jaquinot's advantage 는 FT-IR spectroscopy 의 다른 sensitivity advantage 입니다.

4. Internal laser reference. (Connes Advantage)

모든 Nicolet FT-IR spectrometers 는 scan 함에 있어서 moving mirror 의 위치(position)를 감지하기 위하여 내부에 있는 HeNe laser 를 사용합니다.(이것은 interferogram sampling 부분에서 자세하게 논의됨) HeNe laser 의 파장(wavelength)이 정확하게 알려져 있기 때문에, laser 또한 파 장측정에 있어서 표준이 됩니다.

측정된 데이터 point 는 0.01cm⁻¹ 이내에서 정확하게 정밀한 system 이 자동적으로 보정합니다. 이러한 정확도는 예를 들어, 스펙트럼 공제(spectral subtraction) 혹은 library searching 에서 2 개의 spectrum 을 비교하는데 매우 중요한게 사용되어 집니다. FT-IR system 의 정확도는 2 개의 spectrum 사이에서 발견되는 어떠한 편차들이 실제적인 차이점인지를 보장(guarantee)하여 줍니다.

단지 각각의 data point 들이 이런 정확도에 의해 보장된다는 것을 강조할 필요가 있습니다. 만약 낮은 resolution 에서 sharp 한 bands 를 측정코자 한다면, 각각의 band 를 나타내기에 충분한 data point 를 가질 수 없을 것입니다. 데이터 point 들이 band 의 peak 에 정확하게 있을 수 없습니다. 만약 이런 경우가 생긴다면, 그것은 일직선상에서 데이터 point 사이에 컴퓨터에 의한 point 삽입에 의한 것이므로 최대 peak 보다 작은 문제점이 발생할 수 있습니다.

spectral data 의 가장 정확한 해석을 위해, sample spectrum 에서 요구하는 항목(detail)을 보여줄 수 있을 충분한 resolution 을 선택하여야 합니다.

요약해서, FT-IR spectrometer 는 매우 정확한 internal reference system 을 제공하므로, 외부적으로 보정해 줄 필요가 없습니다.

5. Eliminate stray light

FT-IR system 에서, 각각의 적외선(IR) 주파수는 간섭계에서만 조절이 됩니다. 게다가 산란되는 빛(stray light)이 없습니다. 그 결과 측정된 흡수량(absorbance)값과 sample 농도 사이의 양적 선형관계(quantitative linear relationship)는 강하게 흡수하는 bands(흡수차가 3을 넘거나 혹은 0.1%T)에서조차도 같습니다. 이런 장점으로 인해 많은 양의 sample 준비(preparation)나 정량분석(quantitative analysis)을 위한 재준비를 할 필요가 없습니다.

6. Less sample heat-up

FT-IR system 에서, sample 은 가열에 의한 손실문제를 만드는 source 로부터 멀리 떨어져 있습니다. 게다가 간섭계(interferometer)는 단지 약 50%정도의 source energy 를 사용합니다. (beam 의 일부가 source 로 되돌아감)

7. No sample emission contributions

FT-IR system 에서, 검출기(detector)는 audio frequencies 에 반응합니다. 이것은 그들이 간섭계(interferometer)를 투과함으로써 조절(modulate)되는 적외선 주파수(infrared frequencies)로 부터의 결과입니다. sample 은 전형적으로 간섭계(interferometer)뒤, 검출기(detector)앞에 위치 합니다. 따라서 sample 에 의해 방출된 적외선 주파수(infrared frequencies)의 복사선(radiation)은 interferometer 를 거치지 않으므로 결과적으로 검출되지 않습니다. 그 결과, spectrum 상에 emission 에 의한 band 가 나타나지 않으므로 spectrum 해석을 쉽게 할 수 있습니다.