

A DIFFUZ REFLEXIÓN ALAPULÓ INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSA AZ ÁT NEM VILÁGITHATÓ ANYAGOK FELÜLETI VÁLTOZÁSAINAK VIZSGÁLATÁNÁL

Dr. Tolvaj László
Fizika-elektrotechnika Tanszék

BEVEZETŐ

A spektroszkópia az egyik nélkülözhetetlen módszer az anyagok mikroszerkezetének, kémiai összetételének vizsgálatánál. A fényt áteresztő minták esetében a fényelnyelés mértékét az abszorpciós együttható adja meg a fény hullámhosszának függvényében. Ezt a függvényt abszorpciós színeképnak nevezzük. Nagyságát az

$$K(\lambda) = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{s_0}{s_d}$$

összefüggés adja meg (Mátrai T., 1963.), ahol:

- K : az abszorpciós együttható
- d : a rétegvastagság melyen a fény áthaladt,
- s_0 : a mintába belépő fényáramsűrűség,
- s_d : a „d” vastagságú mintából kilépő fényáram sűrűsége.

Ha a vizsgálandó minta a fény számára nem áthatolható, akkor a felületéről diffúz módon visszaverődő fény vizsgálatára van módunk. Mivel a felületről visszaverődő elektromágneses hullámok a visszaverődés során a hullámhossz nagyságrendjéig behatolnak a közegbe, és közben részben elnyelődnek, a reflektált fény intenzitása hordoz információkat a visszaverő közegről. Ez a módszer a fizikában már régóta ismert. Széleskörű elterjedése a fényszegény diffúz reflexió miatt nem volt lehetséges. Napjainkban az erős lézer-fényforrások alkalmazása kiküszöböli ezt a problémát, és megnyílt az út a diffúz reflexiós spektroszkópia széleskörű alkalmazása előtt. Ez a lehetőség különösen fontos faminták vizsgálatánál, hiszen a fa különböző szöveteinek fényelnyelő képessége igen erős. Nem készíthető olyan vékony faminta, melyet eredményesen át lehetne világítani. Így a diffúz reflexiós technika az egyetlen hatásos spektroszkópiai eszköz a faanyagok tanulmányozására. A minden irányban szóródó, visszavert fény teljes mértékben nem gyűjthető össze, így a felületre beeső és onnan visszaverődő fény intenzitásának viszonya (reflexiós színekép) az abszorpció mellett a szórás mértékét is tartalmazza. A Kubelka-Munk-elmélet szerint az abszorpciós együttható és a szórási együttható hányadosa meghatározható a reflexiós színeképből (Kubelka-Munk, 1931) az alábbi összefüggés segítségével:

$$\frac{K}{s}(\lambda) = \frac{(1-R(\lambda))^2}{2R(\lambda)}$$

ahol:

K : abszorpciós együttható,

s : szórási együttható

R(λ) : a kísérleti úton meghatározott reflexiós színekép.

Ezt az elméletet Kubelka és Munk festékbevonatokra vonatkozóan írta le. Később Kubelka kimutatta, hogy az elmélet poralakú anyagok optikai tulajdonságainak vizsgálatára is alkalmas. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az elmélet a fa-, illetve fatartalmú anyagok (pulp, papír) vizsgálatokor is eredményesen alkalmazható (Polcin J., 1962; Michell A.J., 1988, 1989; Faix O., 1989). A kísérletek szerint fa esetében a szórási együttható nem változik számottevően a hullámhossz függvényében, így a K-M függvény alakja az abszorpciós színekép alakjával megegyezik.

A számítógépek alkalmazása napjainkban már lehetővé teszi, hogy a nagyon bonyolult és összetett infravörös spektrumokon matematikai műveleteket végezzünk el. Így könnyedén hozzájuthatunk a különbségi színeképhez, melynek segítségével a természetes- és a mesterséges ráhatások okozta változások nyomon követhetők (Tolvaj L., 1990). Gondos mintakészítés esetén mód nyílik a fa különböző pásztaí kémiai szerkezete közötti eltérések tanulmányozására is.

A felületen változást előidéző hatások közül azok vizsgálhatók eredményesen, melyeknek hatása legalább fény-hullámhossz mélységig okoz változást a közegben. Faminták esetén az ultraibolya sugárzás 80 μ m-nél nem hatol mélyebbre az erős abszorpció miatt (Hon D.N.-S., 1984). Ez a mélység már elegendő, hogy a diffúz reflexióban megjelenjen az abszorpció mértéke.

A diffúz reflexión alapuló infravörös spektroszkópia nagy előnye a káliumbromid tablettába préselt mintával szemben, hogy az eredeti minta vizsgálható. Tablettába préselés esetén ugyanis a mintát porítani kell, és ez a drasztikus beavatkozás sok esetben nagyobb változást eredményez a kémiai szerkezetben mint a vizsgált kezelés. A felület vékony rétegében bekövetkező változás esetén szinte megoldhatatlan feladat, hogy csak olyan vékony réteget távolítsunk el és törjünk porrá, melyben a változás végbement.

Ezen publikáció célja, hogy a fent vázolt módszer széleskörű alkalmazhatóságának egy részét, a faminták kezelésének (fény- és hő besugárzás) hatására bekövetkező változások vizsgálatát bemutassa.

A KISÉRLETEK LEIRÁSA

Az élőnedves famintákat vákuumos szárítás után laboratóriumi hőmérséklet- és páráviszonyok között sötétben tároltuk. A vizsgálatokat mindig közvetlenül a kezelés

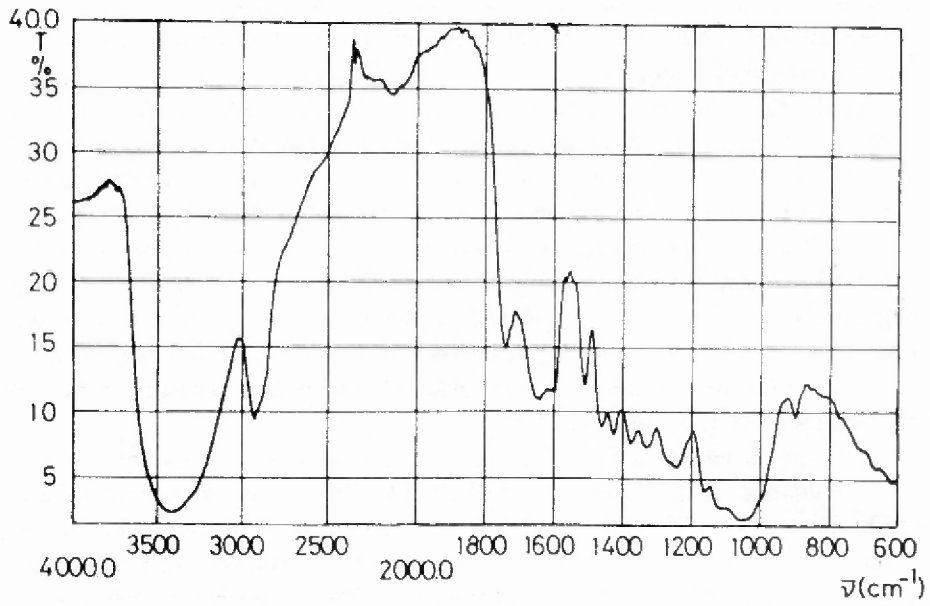
előtt kialakított mintafelületeken végeztük. A vizsgálni kívánt pászttát kiválasztva a próbatest felszínét éles késsel simára faragtuk. A KBr-tabletta elkészítéséhez a felszíni réteget reszelővel távolítottuk el, és mozsárban porrá őröltük.

Az ultraibolya fénnel végzett kezelés egy XENOTEST 150S típusú öregítő szekrényben történt. A sugárforrás felületegységre jutó teljesítménye a besugárzandó minta helyén 1250 W/m^2 volt a teljes emissziós színekép figyelembevételével. A kezelés során a fényforrás és a minta közé egy ultraibolya szűrőt helyeztünk. A szűrő a 250 nm és 380 nm közötti fénysugarakat engedte át. Tekintetbe véve az égő emissziós színeképét is, a próbatestet ért sugárzás hullámhossza 280 nm és 380 nm között volt. Termoelemmel mértük a próbatest felszínének hőmérsékletét. A felszín hőmérsékleteként azt az értéket fogadtuk el, melyet a termoelem a tartós besugárzást követő fényforrás-kikapcsolás utáni másodpercekben mért. A minták hősugarakkal történő besugárzását egy szárítószekrényben végeztük 98°C -on, teljes sötétben.

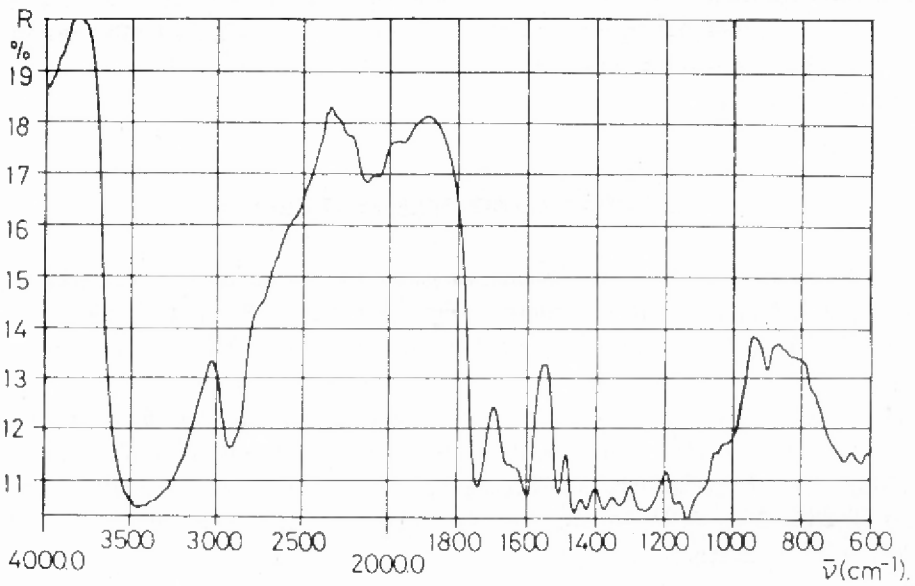
A kezelések hatását a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia segítségével detektáltuk. A méréseket egy PERKIN-ELMER 1710-es spektrofotométerrel végeztük, melyet egy SPECTRA-TECH. INC. gyártmányú reflexiós feltéttel szereltünk fel. Valamennyi spektrumot 8 cm^{-1} -es tartományonként mérve, húsz mérés átlagaként állítottuk elő. A különbségi színekép előállításához a reflexiós színeképeket 2910 cm^{-1} -nél párhuzamos eltolással fedésbe hoztuk. Elvégeztük a K-M-transzformációt, majd a kezelt minta K-M-függvényéből a kezeletlen minta K-M-függvényét kivontuk. A párhuzamos eltolásra az alapvonalbeli eltérések megszüntetése miatt volt szükség. Az eltoláshoz belső vonatkozási pontként azért választottuk a 2910 cm^{-1} helyet, mert a tapasztalat szerint sem a fotodegradáció sem a hő-degradáció nem okoz változást a CH csoportok 2910 cm^{-1} -es hullámszámú abszorpciós sávjában (Ostmeyer, 1989). A kapott különbség függvényénél a pozitív értékek az abszorpció növekedését – a negatív értékek az abszorpció csökkenését mutatják.

AMÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A fa szöveti kémiai szerkezetének vizsgálatát korábban más lehetőség hiányában porrá őrölt és tablettába préselt mintákon végezték el (Chow S.-Z., 1972; Hon D.N.-S., 1984). Ez a módszer nehézkes és pontatlan, ha a felszín változásait akarjuk vizsgálni. Nem biztosítható, hogy csak a változást szenvedett réteget választjuk le a mintakészítés céljára, és így a változás mértéke nem mérhető pontosan. A KBr pasztillás módszer és a diffúz reflexiós vizsgálat összehasonlítása érdekében megmértük nyár (*Populus Euramericana* CV I-214) faminta korai pászttája esetében a transzmissziós és a reflexiós színeképet (1. ábra, 2. ábra). Jól látható, hogy a két függvény alakja között nincs számottevő eltérés. Egészen minimális eltérések mutatkoznak a belső arányokban. Mivel a kezelések hatására bekövetkező változásokat vizsgáltuk, eredményeinket ezek a belső aránybeli eltérések nem befolyásolták. Megállapítható, hogy a reflexiós színekép tartalmaz minden olyan információt, melyet a transzmissziós színekép felvételével megkapunk átvilágítható minták esetében.



1. ábra. Nyár faminta korai pásztájának káliumbromid pasztillás eljárással készült infravörös transzmissziós színeke



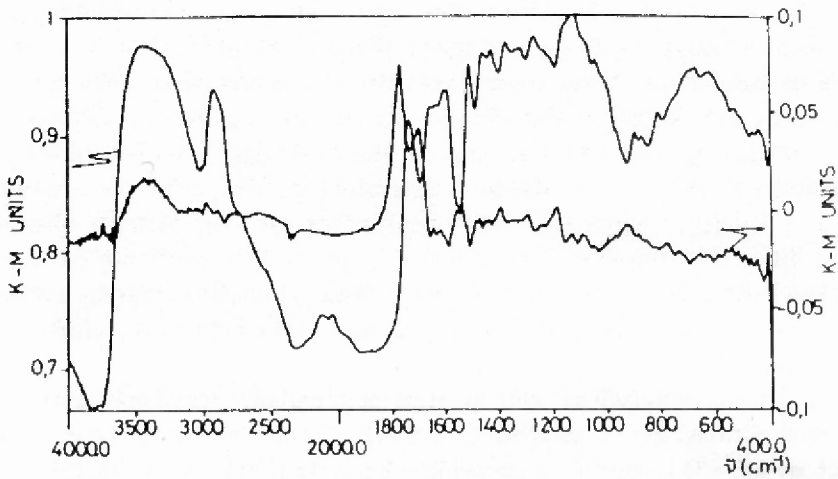
2. ábra. Nyár faminta korai pásztájának infravörös reflexiós színeke

Az ultraibolya sugárzás hatásának vizsgálatához egymásra másoltuk (3. ábra) a K-M-függvénnyel számított abszorpciós színeképet a kezeletlen minta esetében (baloldali skála), és a sugárzás hatására bekövetkezett változást mutató differencia-színeképet (jobboldali skála). Az ábra az erdefenyő (*Pinus silvestrus*) szijácsa, korai pásztyájának adatait tartalmazza. A két színekép egymásra illesztésével jól szemléltethető, hogy melyik abszorpciós sávban történt változás. Jól látható, hogy faminta esetében az abszorpciós színekép egymást átfedő abszorpciós sávok sokaságából áll. Különösen igaz ez a megállapítás az 1800 cm^{-1} – 400 cm^{-1} tartományban. Ezért nehéz a változásokról a kezelt és a kezeletlen minta abszorpciós színeképeinek egymásra illesztésével képet alkotni. A differencia-színekép (a kezelt minta abszorpciós színeképeinek értékeiből elveszszük a kezeletlen minta abszorpciós színeképeinek értékeit) pontosan mutatja a változásokat. Ez a kivonás csak a digitálisan rögzített színeképekkel végezhető el pontosan, számítógép segítségével.

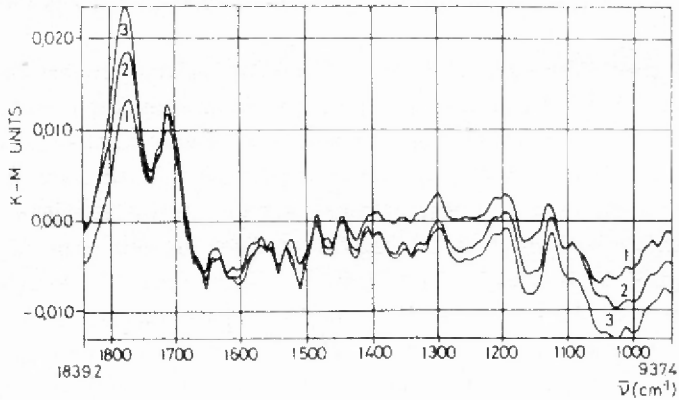
A differencia-színekép azt mutatja, hogy az ultraibolya fény hatására az abszorpcióképesség változása két sáv esetében jelentős (1772 cm^{-1} körül és 1711 cm^{-1} körül). Mindkét sáv a C = O csoportok abszorpciójának növekedését mutatja. Jelentős, hogy az 1772 cm^{-1} körüli sáv létezését az irodalomban eddig még nem közölték. Megvizsgálva 16 fafaj valamennyi pásztyáját ezt a sávot mindenütt megtaláltuk, és mindegyik esetben ez volt a legintenzívebb. Az ábrán jól látható, hogy ez a sáv az intenzív abszorpciós tartomány oldalán helyezkedik el. Annak oka, hogy eddig még nem fedezték fel ezt a változást az lehet, hogy a meredeken emelkedő egyenesek ordinátáinak eltérése lényegesen különbözik a szemmel érzékelhető két egyenes távolságától. Ez a sáv a hullámszám alapján a ν laktonok és/vagy az aromás anhidridek C = O csoportjának abszorpciójaként értelmezhető. Ezek a vegyületek az ultraibolya fény elnyelése következtében felszakadt ligninbeli aromás gyűrűk átalakulási termékei. Az aromás szerkezet felszakadását az 1600 cm^{-1} körüli és az 1510 cm^{-1} körüli abszorpció csökkenése mutatja (Michell A.J., 1988 b).

Az 1711 cm^{-1} környékén lévő sáv a -C(=O)-OH karboxil csoport abszorpciójának tulajdonítható. A differencia színekép azt mutatja, hogy ezen csoportok száma ultraibolya besugárzás hatására növekszik. Megvizsgálva a fent említett két sáv tulajdonságait kiderült, hogy azok két különböző folyamat eredményeként jönnek létre. Ezen állítást támasztja alá a 4. ábra, melyen az akác próbatest gesztje, korai pásztyájának abszorpció változását szemléltetjük az ultraibolya besugárzás idejének függvényében. Az 1-es görbe a 10 órás besugárzás-, a 2-es a 20 órás besugárzás- és a 3-as görbe a 30 órás besugárzás hatását mutatja. Megállapítható, hogy az 1772 cm^{-1} körüli sáv intenzitása a kezelés idejével arányosan növekszik, míg az 1712 cm^{-1} körüli sáv intenzitása telítettséget mutat, tehát a besugárzás kezdetekor erőteljesen növekszik és méréseink szerint 30 órás besugárzás után alig változik. A fent leírt tapasztalatokat valamennyi vizsgált fafaj esetében megfigyeltük.

Ultraibolya besugárzásos kezelésnél elkerülhetetlen a besugárzott felület felmelegedése. A vizsgálatok során a minta által elnyelt hőenergia mértékét a fényforrást körülvevő infravörös szűrővel – illetve a minta előtt lévő ultraibolya szűrővel – csökken-



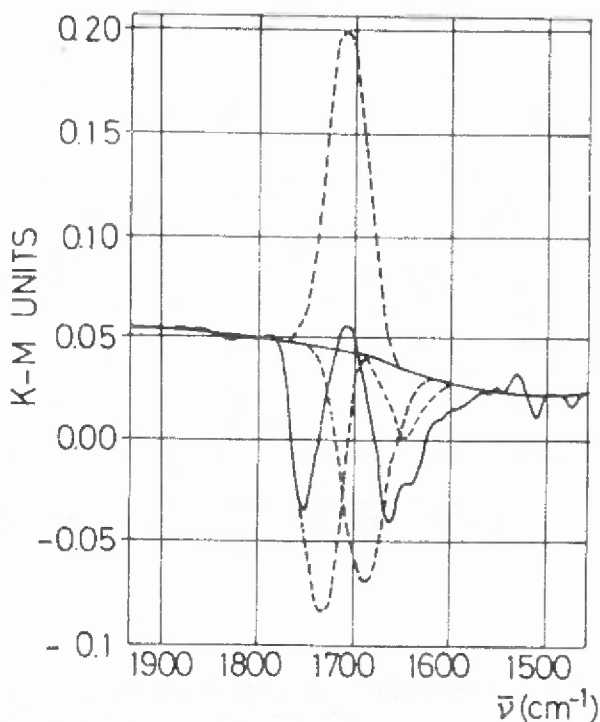
3. ábra. Az erdeifenyő szijácsa, korai pásztyájának abszorpciós szinképe (baloldali skála) és a húsz órás ultrabolya besugárzás hatását mutató differencia szinkép (jobb oldali skála)

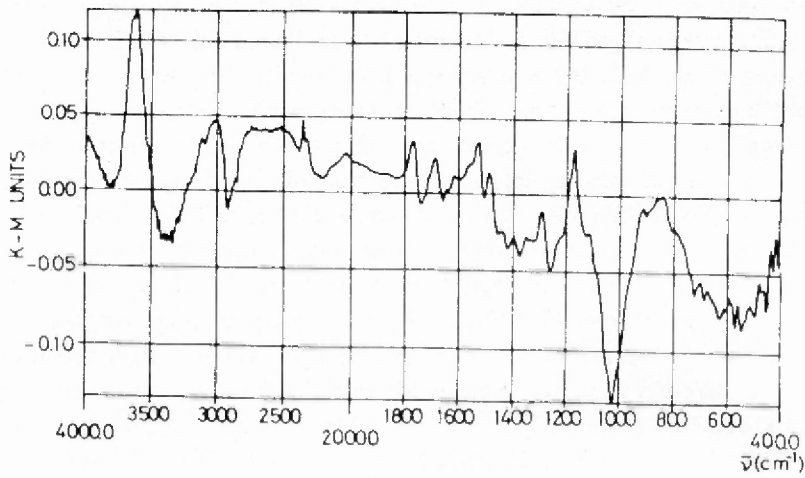


4. ábra. Az akác gesztje, korai pásztyájának differencia szinképei különböző ideig tartó ultrabolya kezelés hatására (1) 10 órás-, (2) 20 órás-, (3) 30 órás kezelés)

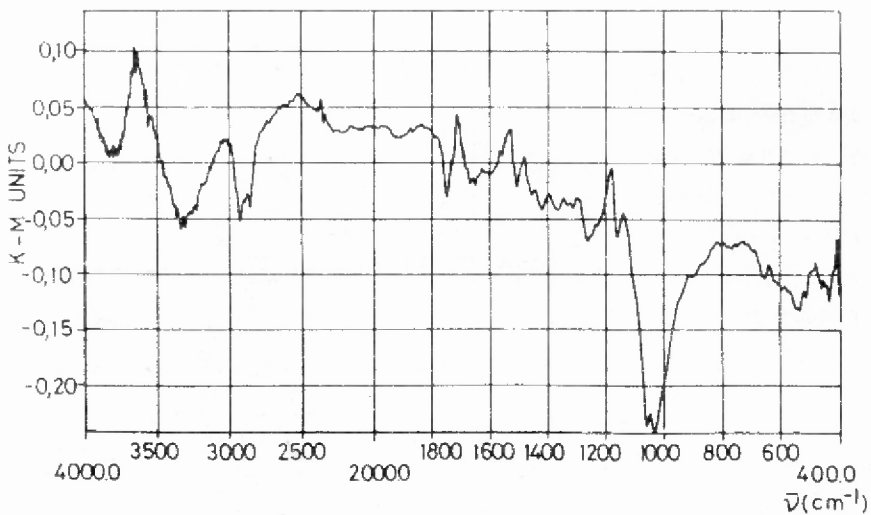
tettük. A felszín erőteljes felmelegedését intenzív légáramlással csökkentettük. Így elér-
tük, hogy a besugárzás során a faminták felszíni hőmérséklete nem emelkedett 42°C fö-
lé. Az inhomogén faminták esetében nem zárható ki, hogy a változó helyi hővezetési
viszonyok miatt egyes mikrofelületek hőmérséklete az általunk mért felületi hőmérsék-
letet lényegesen meghaladta. Így elképzelhető, hogy a mért ultraibolya fotodegradáció
mértéke tartalmazza a lokális felmelegedések miatt bekövetkező hő-degradációt is.
Ezért megvizsgáltuk a faminták károsodását hősugarak hatására teljes sötétben. Az 5. áb-
ra a 98°C -on történt 120 órás kezelés hatását mutatja erdeifenyő szíjácsának korai pásztá-
ja esetében. A különbségi színekép (folytonos vonal) több sávból tevődik össze. A szí-
kép tanúsága szerint abszorpció növekedés és abszorpció csökkenés is bekövetkezett, és
a sávok átfedik egymást (ellentétes előjelük miatt majdnem kioltják egymást), így a sá-
vok eredeti alakja alig érzékelhető. A függvény alakjából látható, hogy négy számottevő
intenzitású sávból áll. Rekonstruáltuk az eredeti abszorpció változásokat (szaggatott vo-
nal) melyeknek összege a regisztrált spektrumot adja. A három jelentős sáv maximumá-
nak helye a következő: 1688 cm^{-1} ; 1713 cm^{-1} ; 1733 cm^{-1} melyekhez rendre a követ-
kező abszorbeáló karbonil csoportok rendelhetők: Ar-C(=O) ; $-\text{C(=O)-OH}$; $-\text{C(=O)-H}$. Itt
is megtalálható az 1710 cm^{-1} körüli sáv, melyet az ultraibolya besugárzásnál is észlel-
tünk. Valószínű, hogy ezt a sávot a hő-hatás hozza létre mindkét esetben. Az 5. ábrán
nem találjuk meg az 1770 cm^{-1} környékén az ultraibolya kezelés hatására jelentkező
erős sávot. Ez azt jelenti, hogy a hő-hatásnak nincs köze a lignin aromás gyűrűjének

5. ábra. Erdeifenyő szíjácsa,
korai pásztájának differencia
színeképe 120 órás, 98°C -os
hőkezelés hatására (folyto-
nos vonal). Az elnyelési sá-
vokra bontott színekép
(szaggatott vonal)





6. ábra. A gesztesedés során fellépő változásokat mutató differencia-szinkép luciferin korai pásztaja esetében



7. ábra. A gesztesedés során fellépő változásokat mutató differencia-szinkép erdefenyő korai pásztaja esetében

felszakadásához. Ezek az eredmények megerősítik azt a korábbi megállapításunkat, hogy az 1770 cm^{-1} és 1710 cm^{-1} környéki abszorpciónövekedés két különböző folyamat eredménye.

A fent leírt vizsgálatoknál a kezelés előtt és után a mintának mindig ugyanazt a tartományát vizsgáltuk. Így a faminták nagyfokú inhomogenitását figyelmen kívül hagyhattuk. A vizsgálati módszer alkalmas arra, hogy gondos mintakészítés esetén ezt az inhomogenitást kimutassa. A 6. ábrán a gesztésedés folyamán bekövetkező kémiai változások eredményét láthatjuk lucfenyő korai pászttája esetében. A 7. ábra ugyanezeket az adatokat tartalmazza erdeifenyő korai pászttájára vonatkoztatva. A különbségi színeképeket úgy kaptuk, hogy a geszt abszorpciós színekéből kivontuk a szíjács abszorpciós színeképet. Megállapítható, hogy a differencia-színkép a két faj esetében a lényeges vonásokban megegyezik, csak a belső arányokban vannak eltérések. Ez a tapasztalat azt jelenti, hogy a két túlevelő faj esetében a gesztképződés azonos módon játszódik le. Számottevő pozitív eltérés az abszorpciós színeképben 3630 cm^{-1} és 1170 cm^{-1} környékén történt, negatív eltérés pedig 3370 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} és 1023 cm^{-1} környékén volt észlelhető. Megállapítható, hogy a gesztésedés során a 3630 cm^{-1} körül abszorbeáló hidroxil csoportok száma növekszik, viszont a 3370 cm^{-1} környékén abszorbeáló csoportok száma csökken, a CH_3 és CH_2 csoportok száma egyaránt csökken (2910 cm^{-1}). Az abszorbeáló C-O csoportok esetében az 1170 cm^{-1} környékén abszorbeáló C-O-C csoportok száma növekszik, míg az 1023 cm^{-1} környezetében abszorbeáló COH_3 csoportok száma jelentősen csökken. Ezen utóbbi változás a legjelentősebb valamennyi közül mindkét faj esetében.

Egyedül a fent leírt mérési eredményekből a fa gesztésedésének kémiai folyamatait nem lehet pontosan nyomon követni. Ezen folyamatok megértése további és más irányú vizsgálatokat is követel. Vizsgálataink csupán részeredmények, de várhatóan jól felhasználhatók lesznek ezen összetett folyamat nyomon követéséhez. Mellette azt is mutatják, hogy a diffúz reflexión alapuló spektroszkópia milyen széles körben alkalmazható az át nem világítható anyagok vizsgálatakor.

IRODALOM

- Chow S.-Z.* (1972): Infrared Spectral Study of Woody Tissues from Four Conifers – Wood Science 5, 1, 27-33.
- Faix O., Schubert H.-L., Patt R.* (1989): Continous process control of pulping by TFIR spectroscopy – Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. (Atlanta) 1-8.
- Hon O.N. – S., Chang S. – T.* (1984): Surface Degradation of Wood by Ultraviolet Light – J.Polym.Sci.Polym.Chem. Ed. 22,2227-2241.
- Kubelka P., Munk F.* (1931): Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche-Zeitschrift für Technische Physik 593-601.
- Mátrai T.* (1963): Gyakorlati spektroszkópia – Műszaki K.

- Michell A.J.* (1988): Infra-red Spectroscopy Transformed – New Applications in Wood and Pulping Chemistry – *Appita Journal* 41,5, 375-480.
- Michell A.J.* (1988 b): Second derivative FTIR spectra of woods The Tenth Cellulose Conference Syracuse, New York 995-1009.
- Michell A.J., Garland C.P., Nelson P.J.* (1989): Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopic study of bleaching and yellowing of eucalypt cold soda pulp – *J.Wood Chem. Technol* 9 (1), 85-103.
- Ostmeyer J.G., Elder T.J., Winondy J.E.* (1989): Spectroscopic analysis of southern pine treated with chromated copper arsenate. II. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy – *J.Wood Chem. Technol.* 9 (1) 105-122.
- Polcin J., Rapson W.H.* (1969): Spectrophotometric Study of Wood Chromophores in Situ – *TAPPI* 58,10, 1960-1970.
- Tolvaj L.* (1990): Contribution to clarify the photodegradation of wood: Investigation of the effect of the surface temperature and the difference in degradation of earlywood and latewood – *Acta Facultatis Ligniensis* 11-17.
- Wienhaus O., Niemz P., Fabian J.* (1988): Untersuchungen zur Holzertendifferenzierung mit Hilfe der Infrarotspektroskopie – *Holzforschung und Holzverwertung* 40,6, 120-125.

THE APPLICATION OF THE IR DIFFUSE REFLECTION TECHNIQUE
IN THE INVESTIGATION OF THE SURFACE CHANGE OF NON-TRANSPARENT
MATERIALS

Dr.László Tolvaj
Department of Physics and Electrotechnics
research worker

Summary

The author is putting down the possibilities of application of diffuse reflection infrared technique in case of timber. Changes measurable by spectroscoy due to ultraviolet rays and heat treatment are being detailed. The author proves the applicability of this method in the examination of wood-hear ting process.

ANWENDUNG DER IR DIFFUSEN REFLEXIONSTECHNIK ZUR UNTERSUCHUNG DER
OBERFLÄCHENVERÄNDERUNGEN DER NICHT ZU DURCHLEUCHTENDEN STOFFE

Dr.László Tolvaj
Lehrstuhl für Physik und Elektrotechnik
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Zusammenfassung

Verfasser erörtert die Anwendungsmöglichkeiten der diffusen reflektierenden Infrarot-technik beim Holz. Es werden eingehend die spektroskopisch meßbaren Änderungen dargestellt, die durch ultraviolette Strahlung und Wärmebehandlung entstehen. Es wird ferner auf die Anwendbarkeit dieser Methode bei der Untersuchung der Kernholzbildung hingewiesen.

