

Приборы и методики регистрации ИК-спектров

1. Источники излучения, оптические материалы и методы регистрации. ИК-спектр фиксирует поглощение инфракрасного излучения веществом, связанное с колебательными состояниями молекул. Обычно применяемая область длин волн – 2.5 – 25 мкм ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$), энергия кванта 0.5 – 0.05 эВ. В качестве источников излучения в ИК-спектроскопии используют раскаленные твердые тела. Наиболее распространенные источники ИК-излучения – *штифты Нернста*, изготовленные из смеси оксидов циркония, церия, тория и иттербия, и *глобары* – стержни из карбида кремния. Их нагревают до высоких температур электрическим током. Для штифтов Нернста рабочие температуры составляют около 1900°C , для глобаров – порядка 1350°C . Менее интенсивные, но более продолжительные в эксплуатации источники изготавливают из тугоплавких сплавов, например, хрома и никеля. Их нагревают до температуры порядка 800°C .

Все оптические материалы (линзы, кюветы, а ранее и призмы) должны быть прозрачны для ИК-излучения. *Стекло и кварц* для этой цели не годятся, поскольку они *не пропускают* инфракрасные лучи.

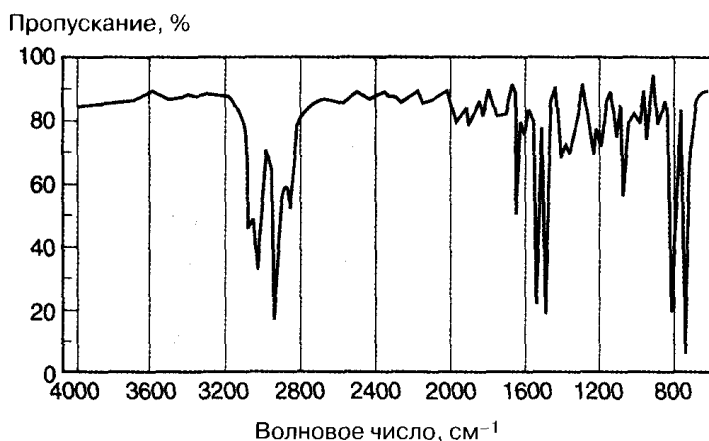
Таблица 1. Свойства оптических материалов

Материал	Область пропускания (50%)		Примечания
	мкм	см^{-1}	
Кварцевое стекло	0.25-3.3	40 000-3000	
LiF	0.12-7.0	83 000-1400	Мало растворим в воде
CaF ₂	0.13-11.0	77 000-900	Мало растворим в воде, устойчив к действию кислот и щелочей
NaCl	0.25-16	40 000-625	Растворим в воде и спирте, из-за невысокой цены широко применяется
AgCl AgBr	0.4-30 0.45-30	25 000-333 22 222-333	Нерастворим в воде, растворим в кислотах NH ₄ Cl, чувствителен к УФ излучению
KBr	0.23-25	43 500-400	Хорошо растворим в воде, спирте, глицерине, гигроскопичен
CsBr	0.24-40	41 666-250	Растворим в воде и кислотах, чрезвычайно гигроскопичен
ZnSe	0.5 -20	20000-500	Нерастворим в воде, устойчив к действию кислот и щелочей
Ge	2-18	5000-555	Нерастворим в воде, растворим в горячей серной кислоте и аммиаке
KRS-5 (TlBrI)	0.6-38	16666-263	Мало растворим в воде, растворим в щелочах, не гигроскопичен, высоко токсичен

Чаще всего используются монокристаллы щелочных галогенидов (NaCl, CaF₂, LiF, KBr, CsI). Со временем эти водорастворимые и гигроскопичные материалы в монохроматорах удалось заменить дифракционными решетками. Свойства некоторых оптических материалов, которые находят применение в ИК-спектроскопии, приведены в таблице 1.

Для определения интенсивности инфракрасного (теплового) излучения применяются способы, позволяющие быстро и с высокой чувствительностью проводить измерение температуры. В качестве детекторов в ИК-спектрометрах раньше использовали термоэлементы или ячейку Голя. Тепловое расширение газа, которым заполнена ячейка Голя, деформирует мембрану, и эта деформация фиксируется с помощью светового указателя. На сегодняшний день в качестве детекторов используются быстродействующие пироэлектрические приемники на основе полупроводников с малой шириной запрещенной зоны. Это могут быть сульфиды теллура с добавками, а также детекторы из InSb и HgCdTe. При наложении их друг на друга получают детектор сэндвич-структуры, покрывающий широкую спектральную область от 1 до 18 мкм.

Интенсивность поглощения измеряется, как правило, в процентах пропускания (прозрачности). В этом случае области поглощения проявляются в полученном спектре в виде минимума. На рис. 1 приведен в качестве примера ИК-спектр полистирола.



Положение полос указывается либо как длина волны λ (в мкм), либо как волновое число - $\bar{\nu}$ (см⁻¹). Они связаны соотношением: $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Из этих двух способов предпочтение отдается шкале волновых чисел, так как волновые числа, в отличие от длин волн, прямо пропорциональны энергии возбуждения соответствующих колебательных переходов. В этом случае одинаковые

интервалы в спектре соответствуют одинаковым разностям энергий. Таким образом, при использовании шкалы волновых чисел удается достаточно легко распознавать полосы поглощения, относящиеся к обертонам и составным колебаниям. Волновые числа в большинстве случаев не совсем точно называют частотами колебаний, хотя они отличаются от частот множителем $1/c$.

2. Традиционные ИК-спектрометры

Благодаря успехам в развитии спектрального приборостроения, в настоящее время имеются спектрометры различных конструкций, которые охватывают весь диапазон инфракрасного излучения. До внедрения ИК Фурье-спектроскопии самыми популярными были дисперсионные спектрометры с дифракционным монохроматором, сменившие, в свою очередь, приборы с призмными монохроматорами.

В традиционной ИК-спектроскопии излучение источника после взаимодействия с образцом разлагается в спектр с помощью одной либо нескольких дифракционных решеток и затем последовательно регистрируется при разных волновых числах. Однако прежде, чем попасть в кювету, лучу приходится преодолеть воздушное пространство, а в кювете он может поглощаться растворителем. Эта проблема решается с помощью двухлучевых

спектрометров, которого представлена на

схема
рис. 2.

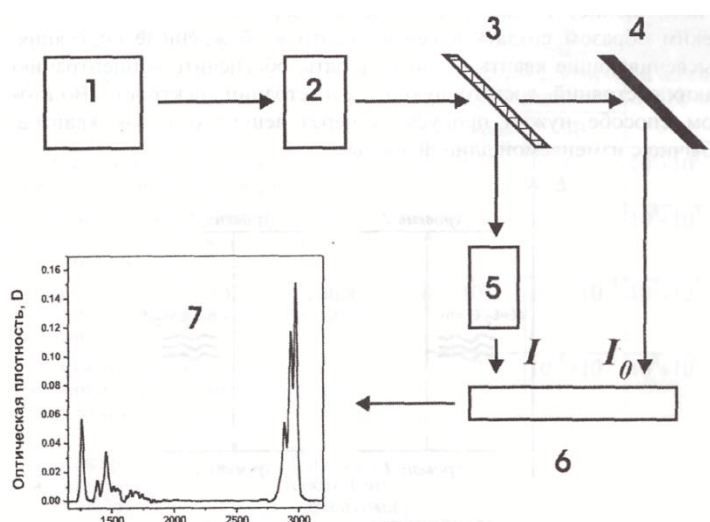


Рис. 2. Принципиальная схема двухлучевого спектрометра:

1 - источник излучения, **2** – монохроматор, **3** - делительное зеркало, **4** – обычное зеркало, **5** - измерительная ячейка с образцом, **6** – приемник излучения, **7** – регистратор спектра.

Как видим, излучение от источника направляется с помощью зеркал **3** и **4** по двум каналам: в одном канале размещается исследуемый образец **5**, в другом – образец сравнения. В качестве образца сравнения часто выступает обычный воздух. Затем оба луча попадают в приемник излучения **6**, которое сравнивает интенсивности излучений. Таким образом, луч, испускаемый нагретым стержнем-глобаром, разделяется на два луча, один из которых проходит сквозь кювету с образцом, а другой - через кювету с растворителем или пластинкой из КВг без пробы вещества. Это позволяет получать *«разностные»* спектры, где сигналы углекислого газа и паров воды из воздуха и сигналы растворителя вычитаются из спектра исследуемого образца.

Приборы с дифракционными решетками позволяют получать вполне приемлемые для исследовательских целей ИК-спектры в диапазоне от 5000 см^{-1} (2 мкм) до 200 см^{-1} (50 мкм), но при этом чувствительность, характеристика шумов и фотометрическая точность не всегда отвечают предъявляемым требованиям. Для калибровки волновых чисел часто прибегают к записи спектра пленки полистирола, частоты колебаний которого хорошо известны, и по ним можно проверить воспроизводимость шкалы волновых чисел.

3. ИК Фурье-спектрометры

В обычных спектрометрах с непрерывной разверткой исследователь постепенно сканирует весь диапазон частот, по очереди возбуждая различные колебания в молекуле. Время измерения одного спектра составляет несколько минут. В Фурье-спектрометрах одновременно возбуждаются все колебания в молекуле, а далее путем математической обработки (Фурье-преобразование) высчитывается ИК-спектр. Время на запись одного спектра составляет доли секунды. Для выделения слабых сигналов возможно так называемое накопление, когда сканирование повторяют многократно, при этом шумы взаимно компенсируются.

Принципиальным отличием ИК-Фурье спектрометров является наличие анализаторов частоты модуляционного типа, т.е. они не производят физического разделения световых потоков. Оптическая часть анализатора служит лишь преобразователем излучения, а разложение на монохроматические составляющие осуществляется численными методами при помощи компьютера. Фурье-преобразование является сложной вычислительной процедурой, однако, интенсивное развитие вычислительной техники привело к созданию небольших по размерам быстродействующих компьютеров, встроенных в спектрометр, которые позволяют за короткое время получить спектр и провести его обработку.

В основе действия Фурье-спектрометров лежит явление интерференции излучения. На рис. 3 представлена принципиальная схема Фурье-спектрометра. Для изготовления этих приборов используют интерферометры разных типов. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона. Важными элементами конструкции интерферометра являются неподвижное и подвижное зеркала и светоделитель. Светоделитель расщепляет поступающее от источника излучение на две равные части, которые направляются в разные стороны. Одна часть света попадает на неподвижное зеркало, другая - на подвижное (сканер). После отражения зеркалами обе части излучения вновь объединяются тем же самым светоделителем. На оптическом пути между светоделителем, образцом и детектором оказывается излучение из обоих плеч интерферометра.

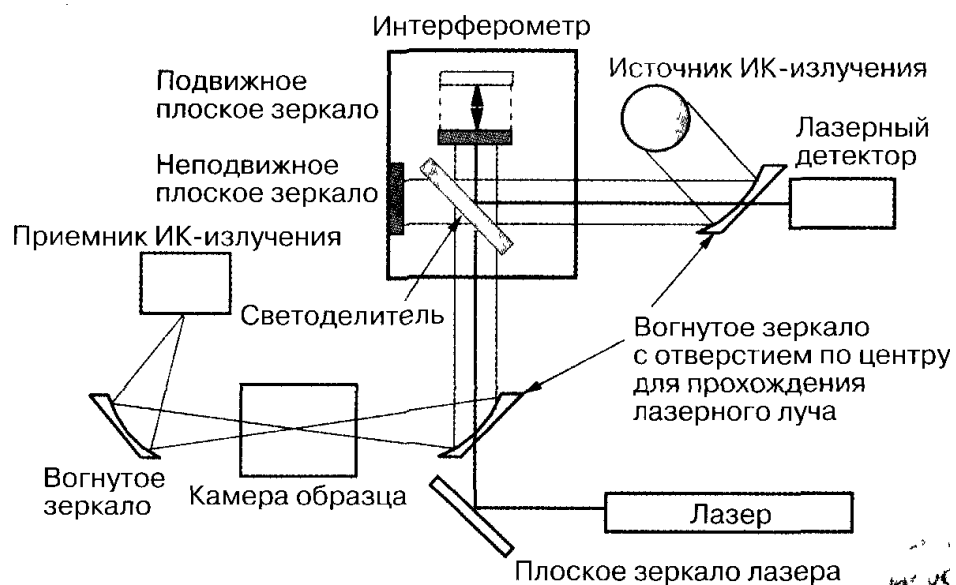


Рис. 3. Принципиальная схема ИК Фурье-спектрометра

Если расстояния обоих зеркал от светоделителя равны, то, независимо от длины волны, возникает интерференционный максимум (конструктивная интерференция). В таком положении наблюдается максимальный сигнал (позиция белого света). Если зеркало отклоняется от равновесного положения, то в результате деструктивной интерференции сигнал быстро затухает. Результатом измерения является функция зависимости интенсивности излучения от изменения длины пути Δs подвижного зеркала. Эта функция называется интерферограммой.

Запись интерферограммы осуществляется в результате перемещения подвижного зеркала в прямом и обратном направлениях. Соответствующее положение этого зеркала точно определяется с помощью лазера. Интерферограмма пересчитывается в собственно ИК-спектр с помощью Фурье-преобразования. Весь процесс, включающий в себя два этапа: запись интерферограммы и преобразование Фурье, занимает, в зависимости от возможностей прибора и производительности используемого компьютера, всего доли секунды.

Большинство Фурье-спектрометров - однолучевые приборы, поэтому оптическая компенсация атмосферных помех (CO_2 и вода) здесь невозможна. Используя преимущество быстрой регистрации спектров, записывают сначала спектр «сравнения», то есть без пробы, сохраняют его в памяти ПК и затем

вычитают из измеренного спектра пробы. Тем не менее, рекомендуется все же продувать сухим азотом камеру образца или удалять из нее воздух с помощью вакуумного насоса.

Основные достоинства ИК Фурье-спектроскопии:

- мультиплексность: все длины волн одновременно регистрируются детектором;
- высокая светосила: во много раз больший световой поток поступает от источника излучения через пробу к детектору;
- лазер как эталон: все длины волн автоматически соотносятся с He-Ne-лазером как внутренним стандартом, что обеспечивает высокую точность определения волновых чисел и высокое разрешение;
- накопление спектров: благодаря экспрессной записи интерферограмм можно за счет аккумуляции значительно улучшить отношение сигнал/шум;
- быстроедействие, современный уровень техники ИК Фурье-спектроскопии позволяет регистрировать до 50 спектров всего за одну секунду.

Современная ИК-спектроскопия уже представляется нераздельно связанной с принципом преобразования Фурье. Благодаря лучшим (на порядок!) пределам обнаружения и скорости регистрации спектров, в сочетании с возможностями ПК, были открыты области применения, абсолютно недоступные для дисперсионного оборудования.

4. Методики подготовки образцов для регистрации ИК-спектров

При получении ИК-спектров поглощения вещества могут находиться во всех агрегатных состояниях вещества: твердом, жидком, газообразном и в любых консистенциях: в виде пленки или раствора. Измерение проводится обычно в проходящем свете. Это означает, что окна кюветы, в которую помещается вещество, должны быть прозрачны для инфракрасного излучения. Подходящими для этой цели материалами могут быть щелочные галогениды, например, NaCl, KBr и CsI. Общим свойством этих материалов является их гигроскопичность. Это делает их непригодными для анализа водных растворов, так как в контакте с водой окна становятся молочно-мутными. Для регистрации

спектров водных растворов кюветы изготавливают из негигроскопичных материалов: CaF_2 , ZnSe , Si , Ge . Необходимые для анализа количества вещества исчисляются в мг, т.к. наблюдается высокое молярное поглощение ИК-излучения. Естественно, в случае газов нужна достаточно большая толщина поглощающего слоя, а в случае чистых жидкостей и твердых материалов гораздо меньшая, так как плотность поглощающего вещества выше.

Газообразные образцы исследуют в специальных газовых кюветах. Газовая кювета представляет собой цилиндр длиной от 10 до 25 см с прозрачными в инфракрасной области спектра окнами из KBr или CaF_2 на торцах и вакуумными кранами для наполнения исследуемым газом и его откачки. Для определения следов загрязнений в газах длину оптического пути излучения в кювете приходится увеличивать до 1 метра и более. С этой целью используют многоходовые газовые кюветы. В таких устройствах траектория инфракрасного излучения увеличивается в результате многократных отражений с помощью системы зеркал внутри кюветы.

Чистые жидкости исследуют в виде тонких пленок, получаемых сдавливанием капли жидкости между двумя пластинками, изготовленными из галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов (LiF , CaF_2 , KBr). Толщина поглощающего слоя обычно устанавливается от 0.005 до 0.1 мм. Иногда поглощение чистой жидкости очень велико. В этом случае, а также, если необходимо исключить межмолекулярные взаимодействия, используют растворы жидкостей.

Растворы жидкостей. Исследуемый раствор помещают в кюветы (рис. 4). Обычно кювета состоит из двух пластинок с тефлоновой или свинцовой прокладкой между ними, задающей толщину поглощающего слоя (0.01 – 1 мм). Растворы вводятся и извлекаются из кюветы через специальные отверстия. Существуют также кюветы регулируемой толщины. В таких кюветах прокладка отсутствует. Одно окно кюветы закреплено, а другое в поршневом уплотнении перемещается с помощью тщательно отградуированного микрометрического

винта, позволяющего плавно менять толщину поглощающего слоя от 0.01 до 1 мм и более.

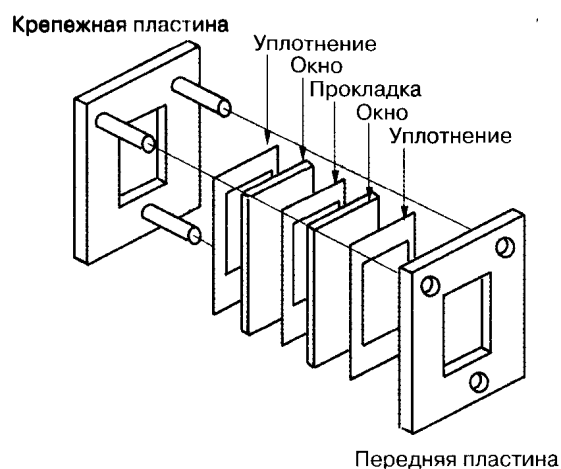


Рис. 4. Кювета для регистрации ИК-спектров жидкостей

Концентрация образца в растворе варьируется в пределах 0.01 – 1 М. В качестве растворителей применяют свободные от влаги жидкости, прозрачные в тех областях спектра, где ожидается появление спектральных полос. Чаще всего для записи ИК-спектров используют CCl_4 и CS_2 . Также могут быть использованы бензол, хлороформ, тетрахлорэтилен, ацетонитрил, диоксан (рис. 5).

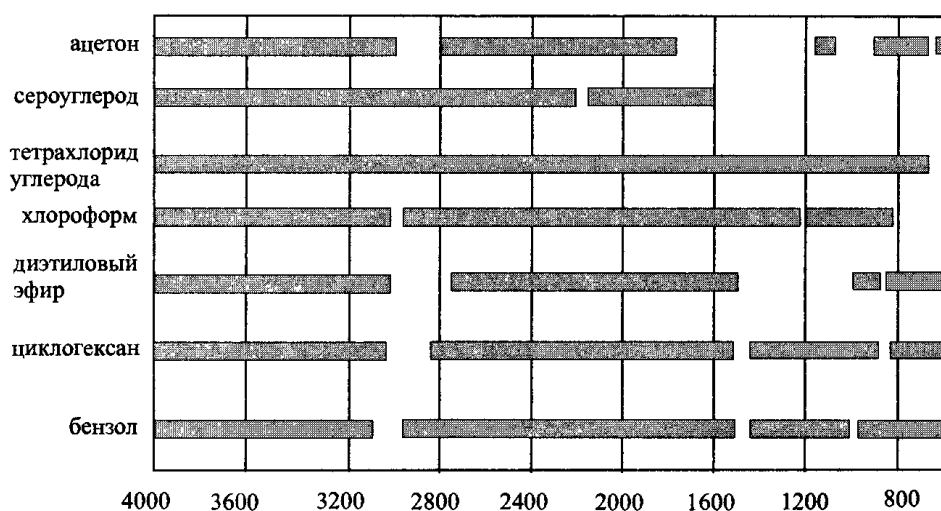


Рис. 5. Области прозрачности растворителей в ИК-диапазоне

Основные правила при подборе растворителя:

- используемые растворители должны быть сухими, так как вода интенсивно поглощает ИК-излучение, и кроме того, растворяет солевые окна, используемые для изготовления кювет;
- выбранный растворитель не должен иметь сильных полос поглощения в интересующей области спектра. Например, CCl_4 не позволяет определить тип замещения в бензольном кольце, так как имеет сильное поглощение в интервале $725 - 820 \text{ см}^{-1}$. CS_2 оставляет эту область открытой, но закрывает область проявления тройных связей ($2100 - 2200$) и двойных связей ($1420 - 1630$).
- растворимость исследуемого соединения должна быть такой, чтобы спектр получился достаточно интенсивным. Обычно для органических соединений используют концентрацию растворов, равную 5% весовых при толщине слоя 0.1 мм.
- предпочтительно регистрировать спектры растворов в неполярных растворителях, чтобы исключить возможность взаимодействия вещества с растворителем. Однако следует помнить, что смещение полос поглощения исследуемого вещества при изменении растворителя или фазового состояния могут оказаться полезными для отнесения этих полос.

Твердые вещества обычно исследуют либо в виде растворов, либо в виде суспензий, прессованных таблеток или осажденных пленок. Пастообразная суспензия готовится путем растирания исследуемого вещества в вазелиновом масле (нуйол - смесь жидких высокомолекулярных парафинов), перфторкеросине или гексахлорбутадиене до частиц размером менее 3 мк. Для регистрации спектра суспензия наносится в виде тонкой пленки между солевыми пластинками. Полосы поглощения парафина, которые относятся к колебаниям групп CH_2 и CH_3 , маскируют обнаружение этих же групп в образце, так как точная компенсация в большинстве случаев невозможна.

Техника прессования таблеток с KBr является одним из самых распространенных способов приготовления образцов твердых и порошкообразных веществ. Этот процесс занимает довольно много времени,

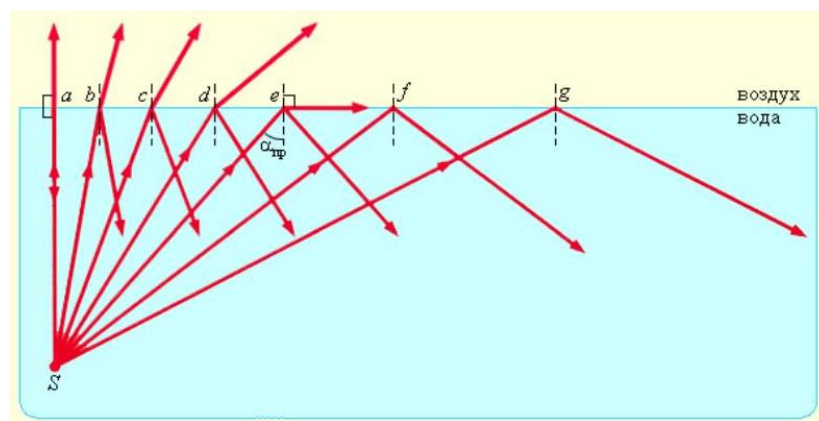
требует тщательного взвешивания и растирания материала, а также очистки пресс-формы. При подготовке пробы 1-2 мг исследуемого вещества тщательно растирают вместе с 200-300 мг сверхчистого и тщательно высушенного KBr вручную в агатовой ступке. Качественные спектры получают только при условии, что размер зерен подлежащего анализу вещества будет меньше длины волны излучения.

Образец, размолотый вместе с KBr, прессуется с помощью гидравлического пресса в брикет в виде таблетки. Для удаления следов влаги из материала таблетки, а также для откачки остаточного воздуха пресс-форму подключают к вакуумному насосу. Для получения прозрачных таблеток прессование должно проводиться под вакуумом (1 мм рт. ст.) с помощью пресса, обеспечивающего усилие 2-10 т/см². При таком усилии KBr становится пластичным и в результате из смеси получается «твердый раствор».

5. Метод НПВО-ИК-спектроскопии

Рассмотренные способы пробоподготовки не позволяют решить ряд важных аналитических задач. К ним, например, относится исследование растворов в тех растворителях, которые сильно поглощают в ИК-области. Это, в первую очередь, все водные растворы, в том числе биологические жидкости. Не все образцы, представляющие практический интерес, например, полимеры, волокнистые материалы, различные покрытия можно тонко измельчить и сформировать гомогенные таблетки на основе KBr. В таких случаях можно успешно применять специальный способ регистрации ИК-спектров, называемый ИК-спектроскопией с ***нарушенным полным внутренним отражением (НПВО)***.

Метод НПВО является разновидностью методов *спектроскопии отражения*. Он базируется на физических явлениях, которые возникают при отражениях света на границе двух сред с разной оптической плотностью.



Когда свет, проходя через среду с относительно высоким показателем преломления (кристалл НПВО) падает на границу раздела со средой с меньшим показателем преломления (образец) под углом падения больше критического, то излучение от этой граничной поверхности отражается почти полностью. Критический угол – угол падения, при котором угол преломления составляет 90° . Однако даже при полном отражении излучение все же проникает в граничащую с кристаллом среду на небольшую глубину, приблизительно на 5 мкм, и там поглощается в характеристических для образца участках длин волн. В результате отражение оказывается неполным, а «нарушенным полным внутренним отражением».

Глубина проникновения зависит от длины волны излучения, показателей преломления материала образца и призмы и от угла падения. Изменяя угол падения, можно в определенной степени проводить послойный анализ. Измерение интенсивности отраженного излучения при различных длинах волн позволяет получить спектр поглощения материала образца. Получаемый спектр НПВО очень похож на обычный ИК-спектр. Качество спектра можно улучшить, если использовать многократное отражение.

Для техники НПВО наиболее удобны такие *высокопреломляющие* кристаллы, как *бромид йодид таллия, селенид цинка, германий, алмаз*. Выбор материала призмы связан с тем, что его показатель преломления должен быть больше, чем у материала пробы. В экспериментах НПВО используются кристаллы различной конфигурации для обеспечения необходимого числа отражений. Свет от источника излучения попадает в кристалл с плоскими

параллельными гранями. Угол падения выбирается таким образом, чтобы эффект НПВО возникал именно на этих гранях. После многократных отражений излучение выходит из кристалла и возвращается в прибор. При использовании кристаллов разной формы с углами падения 30, 45 и 60° получают и разное число отражений внутри кристалла. Чем меньше угол падения луча, тем больше отражений реализуется в кристалле. Увеличение числа отражений повышает чувствительность при соответственно меньших затратах энергии.

Обязательным условием нарушенного полного внутреннего отражения является *оптический контакт образца с кристаллом*. На рис. 6 показано, что кристалл и держатель образца выполнены таким образом, чтобы обеспечить как можно более тесный контакт с исследуемым материалом. С помощью прижимного устройства можно достаточно сильно придавить неровную или порошкообразную пробу к кристаллу.

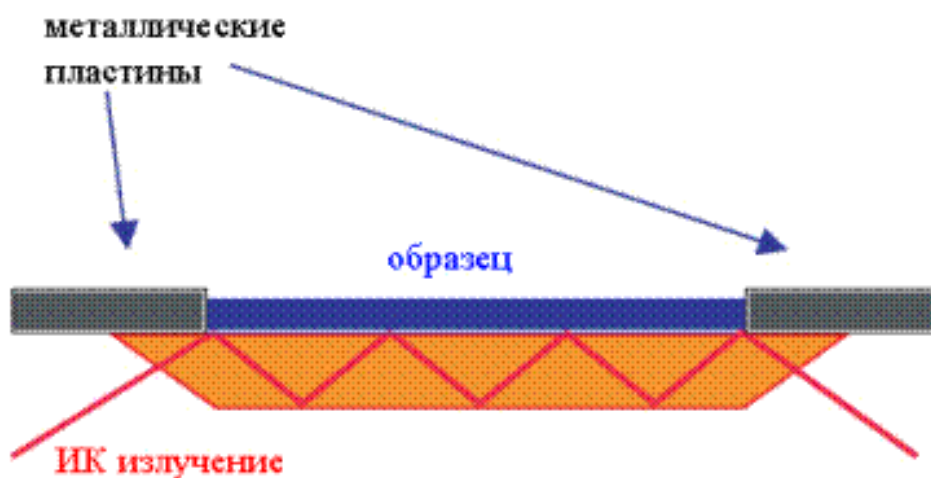


Рис. 6. Схема устройства приставки для НПВО

Одним из преимуществ НПВО-спектроскопии является то, что она не требует особой пробоподготовки. Если образец крупнодисперсный, может потребоваться его измельчение перед анализом. Образец в виде порошка помещают на алмазное окно в центре приставки. Прижимной винт подводят в положение над центром алмазного окна, затем медленным и равномерным вращением прижимного винта добиваются необходимого давления на образец.

После этого производится регистрация спектра. После завершения съемки, вещество образца со столика утилизируется или сохраняется для дальнейшего использования.

Появление Фурье-спектрометров стало важным этапом в расширении области применения метода НПВО и позволило проводить исследования даже таких образцов, о которых не могло быть и речи при использовании классической ИК-спектроскопии. Так, различные пасты, гели, лакокрасочные покрытия, любые жидкие пробы, порошковые материалы и полимеры, которые ранее требовали трудоемкой пробоподготовки, могут без всякой дополнительной обработки анализироваться методом НПВО. При использовании специальной ячейки возможен контакт с различными частями тела – кистью, предплечьем. Поэтому метод успешно работает при изучении действия на кожу косметических и фармацевтических средств, при наблюдении за впитыванием лекарственных препаратов или измерении содержания влаги и жиров.