

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, кафедра органической химии

Б.Н.Тарасевич

Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье.

Подготовка проб в ИК спектроскопии.

**Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для
студентов-дипломников кафедры органической химии.**

Москва 2012

Введение.

Как известно, основное назначение ИК спектрофотометров заключается в получении колебательного спектра исследуемого соединения. К концу 20 века были разработаны различные конструкции спектральных приборов. ИК спектрофотометры, в которых информация о поочередно, вырезаемых щелью спектральных интервалах регистрируется последовательно во времени, называют сканирующими. По мере сканирования каждого такого спектрального интервала, ширина которого определяется спектральной шириной щели, энергия излучения воспринимается одноканальным приемником. Приборы с пространственным разделением, использующие многоканальные приемники, в средней ИК – области, в отличие от видимой, практически не применяются. Примером многоканального прибора для видимой области служит спектрограф, регистрирующий спектр излучения на фотопластинку. Многоканальные спектрометры - это такие приборы, в которых приемник одновременно получает много сигналов, соответствующих различным участкам спектра. Эти сигналы дешифруются таким образом, что дают информацию о каждом отдельном спектральном элементе. Так как ИК области присуща низкая энергия, то конструирование ИК – спектрофотометров направлено на максимальное увеличение проходящей через прибор и попадающей на приёмник энергии. Со своей стороны пользователь должен помнить об этом ограничении и выбирать, особенно, при количественных измерениях оптимальные с точки зрения энергетики режимы работы и методы пробоподготовки.

В ходе классического спектроскопического эксперимента входящее в призмный или решеточный монохроматор полихроматическое излучение (белый свет) разделяется на бесконечное число монохроматических пучков. Спектр получается путем *пространственного* разделения выходящих из призмы пучков с различными длинами волн. Дифракционная решетка работает подобным же образом, за исключением того, что число пучков равно числу штрихов решетки и для каждой длины волны на выходе получается больше одного максимума. Различные порядки спектра, которые перекрываются, необходимо разделять. Разрешение, достигаемое в спектрометре, определяется шириной щели, задающей полосу длин волн, которая попадает на фотоприемник и порядком спектра. В 1970-е годы классические сканирующие спектрометры начали вытесняться приборами нового поколения - на основе интерферометров с использованием преобразования Фурье, и к настоящему времени этот процесс завершился.

Данное пособие адресовано студентам-дипломникам кафедры органической химии для подготовки к выполнению спецпрактикума по физико-химическим методам.

Физические основы спектроскопии с преобразованием Фурье.

Все ИК – спектрофотометры независимо от конструкции имеют общие элементы: источник излучения, оптическую систему, приемник, систему усиления сигнала.

Источники излучения. Идеальным источником для ИК – спектроскопии был бы монохроматический излучатель высокой интенсивности, непрерывно перестраиваемый в широком частотном интервале. Несмотря на то, что существуют лазеры с перестраиваемой частотой, в настоящее время наиболее распространенными являются нагреваемые до температуры 1200 – 1400 К источники с широкой областью излучения: глобар (карбид кремния), штифт Нернста (оксиды циркония, тория, иттрия), нихромовая спираль, платиновая проволока с керамическим покрытием. В дальней ИК области используется излучение стенок ртутной лампы низкого давления. Излучательная способность тепловых источников подчиняется закону Планка для излучения абсолютно черного тела. Ведутся исследования по применению терагерцового излучения (субмиллиметровый диапазон) в спектроскопии.

Оптические системы. Назначение оптической системы – направлять излучение источника по нужному пути с минимальными потерями. Использование отражательных зеркал с наружным покрытием (напыленный алюминий, просветляющие покрытия) позволяет избежать хроматической аберрации. Отражательная оптика может иметь плоские, сферические, параболические, эллиптические или тороидальные поверхности. Разработано большое число типов оптических систем спектрофотометров. Классические схемы спектральных приборов рассмотрены в специальной литературе

Приемники излучения. Приемники ИК излучения делятся на две группы: тепловые и фотозлектронные. Первая группа включает термоэлементы (термопары), болометры (сопротивления с большим температурным коэффициентом), пневматические приемники, пироэлектрические приёмники. Пироэлектрические детекторы (на основе триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3$, H_2SO_4) используются в интерферометрах из-за их высокой чувствительности в широкой ИК области.

В основе работы фотозлектронных полупроводниковых приемников, к которым относятся фоторезисторы и фотодиоды, лежит явление внутреннего фотоэффекта. В ближнем ИК диапазоне наиболее распространены фотодиоды на основе германия и твёрдого раствора InGaAs. В среднем ИК диапазоне применяются охлаждаемые жидким азотом фотодиоды на основе твёрдого раствора HgCdTe (МСТ Mercury-Cadmium-Tellurium). Полупроводниковые детекторы для работы в низкочастотной области требуют охлаждения до низких (азотных или гелиевых) температур. Ширина запрещённой зоны определяет длинноволновую границу чувствительности фотозлектронных приёмников.

Оптические материалы. Так как обычные оптические стёкла поглощают среднее и длинноволновое ИК излучение, то в качестве материалов для изготовления окон кювет и светоделителей используют монокристаллы различных солей. В спектроскопии внутреннего отражения применяют материалы с высокими показателями преломления. В табл.1 представлены сведения о свойствах некоторых распространённых материалов для ИК.

Таблица 1.

Свойства некоторых оптических материалов, применяемых в ИК области спектра.

Материал	Область прозрачности, мкм (см^{-1})	Показатель преломления	Примечания
LiF	0,11-7,0 (90910-1429)	1,39	Чувствителен к кислотам
Флюорит CaF_2	0,12-9,0 (83333-1111)	1,40	Нерастворим в воде. Чувствителен к солям NH_4^+
BaF_2	0,14-12,0 (71430-833)	1,45	Нерастворим в воде
NaCl	0,20-16,0 (50000-625)	1,52	Растворим в воде, слегка растворим в спиртах.
KBr	0,21-25,0 (47620-400)	1,53	Гигроскопичен, растворим в воде, спиртах, глицерине.
Si	От 1,5 мкм (6667-)	3,40	Растворим в щёлочи и HF, длинноволновая граница зависит от чистоты материала
ZnSe	0,5-20 (20000-50)	2,42	Водостойкий, раств. в сильных кислотах, разлагается в HNO_3 .
KRS-5, (TlI TlBr)	0,55-35,0 (18180-286)	2,38	Мягкий, раств. в тёплой воде, основаниях, спирте и HNO_3 . Токсичен!
Полиэтилен высокой плотности.	20,0-200,0 (500-50)	1,52	Мягкий, устойчив к большинству растворителей.

В основе оптической схемы типичного Фурье-спектрометра лежит схема интерферометра Майкельсона, разработаны и другие системы. Прежде, чем рассматривать работу спектрометра с преобразованием Фурье, рассмотрим интерферометр, созданный американским физиком Альбертом Абрахамом Майкельсоном (Нобелевская премия 1907 г.).

Явление интерференции световых волн наблюдал еще И.Ньютон. Интерференция наблюдается на когерентных лучах, т.е. таких, разность фаз колебаний которых не изменяется во времени. В оптике существуют разные способы создания когерентных пучков и наблюдения интерференции света. Интерференцией света объясняется радужная окраска тонких слоев масла или нефти на поверхности воды, цвета побежалости на закаленных металлах, необычная окраска некоторых минералов и перьев экзотических птиц.

Первый интерферометр был создан Физо в 1845 г. Кроме широко известного интерферометра А.Майкельсона (1880 г.), существуют интерферометры Жамена И., Фабри-Перо, И.Рэлея и другие. Майкельсон предложил различные полезные приложения своего интерферометра, в том числе и в качестве спектрометра. Г.Рубенс и Р.Вуд выполнили обратное Фурье-преобразование интерферограммы и получили первые спектры в дальней ИК области. В дальнейшем в работах П.Жакино (оценка светосилы, 1947 г.), П.Фелжетта (принцип мультиплексности, 1951 г.), Г.Гебби (Фурье-преобразование интерферограммы в спектр на ЭВМ, 1955 г.), Ж.Конн (1961 г.) и др. были заложены основы нового спектрального метода исследований. С середины 1960-х годов метод Фурье-спектроскопии получил распространение благодаря разработке алгоритма быстрого Фурье-преобразования Кули-Тьюки, применение которого позволило резко увеличить скорость обработки данных, что привело к появлению коммерческих Фурье-спектрометров для средней и ближней области. В СССР первый ИК спектрометр с преобразованием Фурье ИТ-69 был создан в 1965 г. Фурье-спектрометр высокого разрешения для видимой области появился в 1976 году. Развитие технологии изготовления оптических элементов, совершенствование вычислительной техники и эволюция регистрирующих систем определяют дальнейшее развитие спектрометров данного типа.

Принципиальная схема интерферометра Майкельсона показана на рис.1. Ниже кратко описана его работа.

Свет, идущий от источника излучения 1 (I_0), разделяется полупрозрачным плоскопараллельным зеркалом – светоделителем 2 на два когерентных пучка. Материалы, из которых изготавливают светоделитель (и компенсирующую пластинку 5), подбирают в зависимости от исследуемой области спектра. Один пучок направляется к неподвижному плоскому зеркалу 3 и отражается от него на светоделитель, другой идет к плоскому зеркалу 4 и также возвращается, на светоделителе они соединяются. Эти два *когерентных* пучка интерферируют между собой, в результате чего они могут либо усиливать, либо ослаблять друг друга в зависимости от разности хода между ними. В фокальной плоскости объектива возникают интерференционные полосы, которые можно наблюдать визуально или регистрировать каким-либо способом (детектор 7). Зеркало 4 совершает возвратно-поступательное перемещение вдоль луча. Смещение этого зеркала происходит относительно нулевого положения, в котором оптическая разность хода в плечах интерферометра равна нулю. Наибольшие смещения зеркала составляют $\pm l_m$. При смещении подвижного зеркала 4 на четверть длины волны светлые полосы в интерферограмме заменяются на темные и наоборот.

Детектор 7 регистрирует интерферограмму – зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от оптической разности хода, которая может быть различной –

от сантиметров до метров. В интерферограмме содержится полная информация о спектральном составе излучения, идущего от источника.

Интерферограмма является результатом рабочего цикла интерферометра – сканирования (“скана”) по оси l от 0 до l_m – одностороннее сканирование, или от $-l_m$ до $+l_m$ – двухстороннее сканирование. По мере движения зеркала 4 на приемник попадает световой пучок, интенсивность

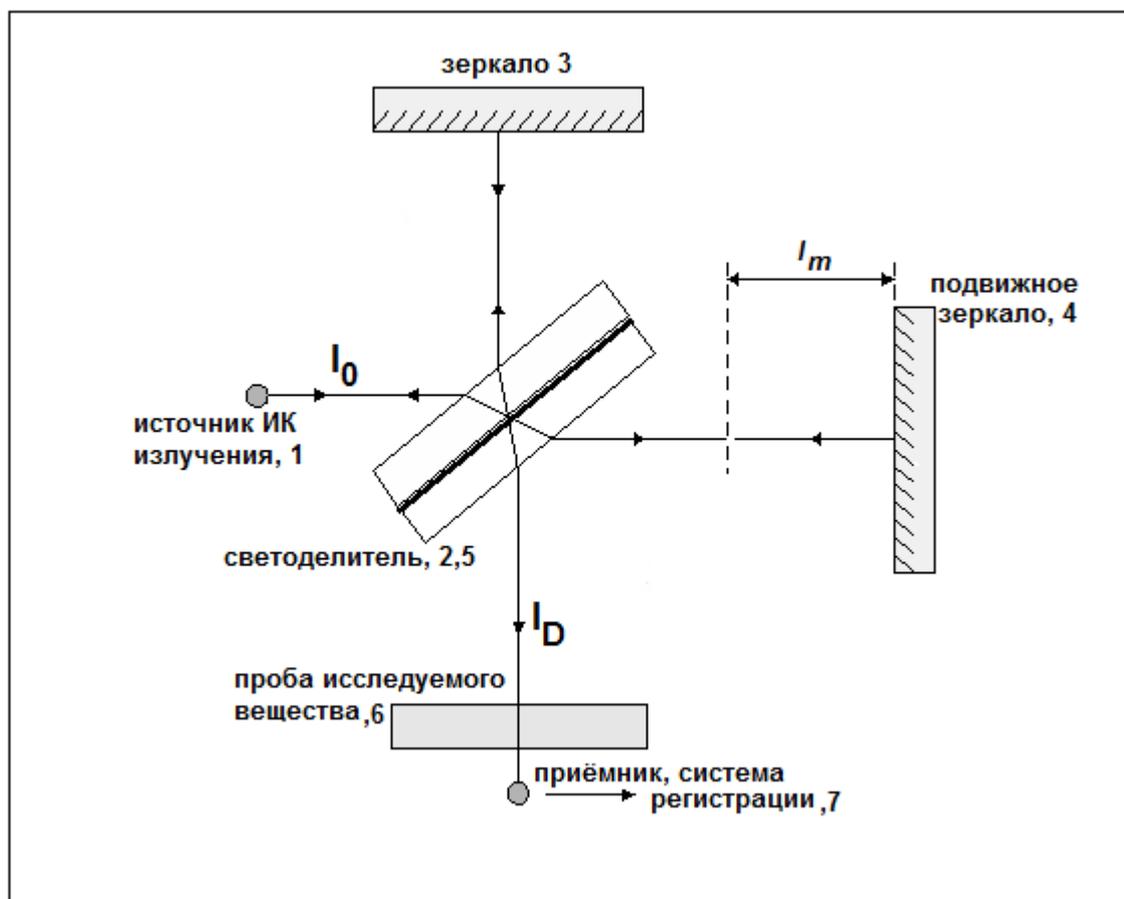


Рис. 1. Схема интерферометра Майкельсона.

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Источник ИК-излучения, | 5. Компенсатор, |
| 2. Светоделитель, | 6. Проба исследуемого вещества, |
| 3. Неподвижное зеркало, | 7. Детектор ИК-излучения. |
| 4. Подвижное зеркало, | |

которого в случае монохроматического источника меняется по косинусоидальному закону. Если $I(x)$ интенсивность света, попадающего на приемник, x – смещение зеркала 4 в сантиметрах, $B(\nu)$ – интенсивность источника как функция волнового числа ν в см^{-1} , то интенсивность сигнала для монохроматического источника ν_1 изменяется по закону:

$$I(x) = B(\nu_1)\cos(2\pi\nu_1x).$$

В случае “классического” сканирующего спектрометра спектр будет состоять из единственной полосы с максимумом ν_1 . (Рис.2).

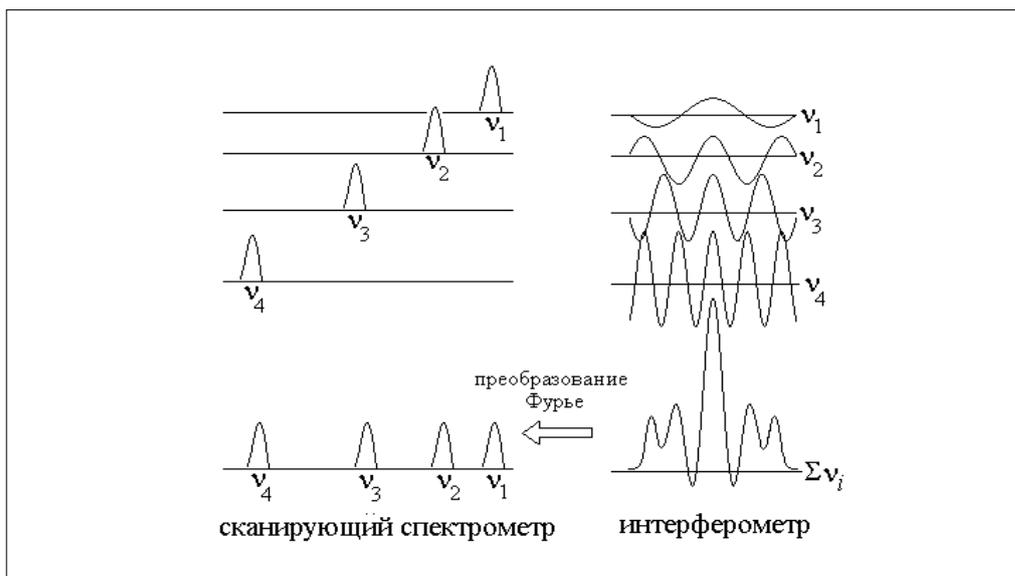


Рис.2. Сравнение сигналов, получаемых с помощью сканирующего спектрометра и интерферометра.

В классическом спектрометре (рис.2, слева внизу), в процессе сканирования измеряется интенсивность на отдельных волновых числах (ось абсцисс) последовательно во времени. Сканирование – это непрерывное поэлементное просматривание пространства, объекта или, как в данном случае, интервала волновых чисел. Сумма вкладов от всех волновых чисел (длин волн) образует спектр. В интерферометре (справа) сумма колебаний (со своими амплитудами), соответствующая всем волновым числам, представленная внизу справа, образует интерферограмму.

Если в источник излучения добавить вторую частоту ν_2 , то результирующая зависимость в координатах “положение зеркала – интенсивность” будет представляться в виде суммы двух косинусоидальных волн:

$$I(x) = B(\nu_1)\cos(2\pi\nu_1x) + B(\nu_2)\cos(2\pi\nu_2x).$$

Если добавлять третью, четвертую и т. д. до бесконечного числа частот (т. е. рассматривать полихроматические источники, какими являются лампа накаливания или тепловой источник - глобар, то в приемнике возникает сигнал от суммы косинусоидальных волн – интерферограмма (1):

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)\cos(2\pi\nu x)d\nu \quad (1)$$

Реальная интерферограмма типичного спектра, показана на рис.3. В интерферограмме в закодированном виде содержится вся спектральная информация о попадающем в интерферометр излучении.

Максимальная амплитуда интерферограммы соответствует одинаковому удалению обоих зеркал от светоделительной пластинки. В этой точке колебания с частотами для всех длин волн находятся в фазе и взаимно усиливают друг друга, образуя наиболее интенсивную полосу интерференции. Это место на интерферограмме называется положением нулевого порядка интерференции, или же положением стационарной фазы колебаний (рис.3).

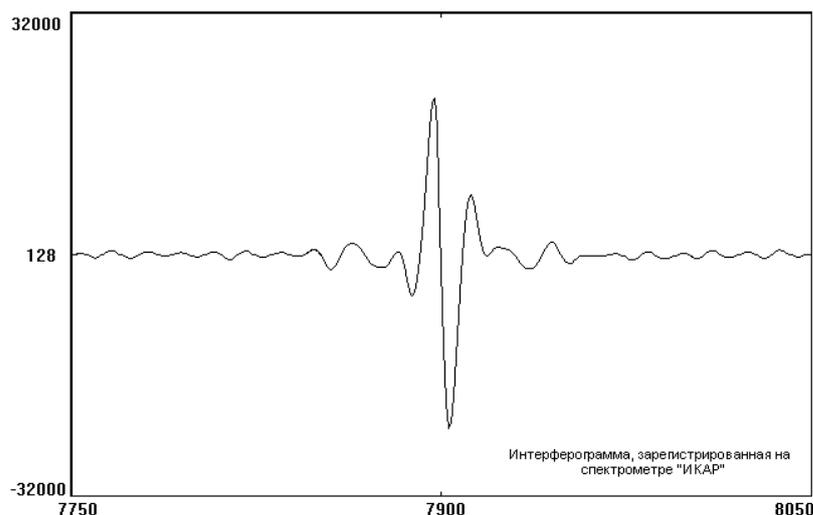


Рис.3. Типичная интерферограмма.

На практике идеального полихроматического источника излучения не существует, так как имеется собственный спектр излучения материала, из которого изготовлен источник. Это приводит к появлению в области крыльев интерферограммы источника дополнительных затухающих колебаний.

Для получения спектра излучения источника нужно выражение (1) подвергнуть преобразованию Фурье по косинусам. Восстановленный спектр описывается уравнением следующего вида (2):

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) определяют взаимосвязь между интерферограммой и спектром.

Если в один из каналов интерферометра помещена поглощающая проба 6 (рис. 1), то используются сходные рассуждения. При этом из полихроматического излучения источника вычитается ряд волновых чисел, соответствующих полосам поглощения пробы. Результирующая интерферограмма пробы образуется всеми волновыми числами, за исключением тех, что поглощены.

Преобразование интерферограммы в спектр, требует большого объема вычислительной работы. Например, чтобы получить спектр в стандартной области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} требуется произвести вычисления для 3600 точек. При этом необходимо произвести $2P^2$ математических операций, где P – число точек, т.е. около 26×10^6 операций. Преобразование интерферограммы в спектр производится на ЭВМ с использованием специального алгоритма быстрого Фурье - преобразования Кули и Тьюки (1965 г.). Число операций при вычислениях по этому алгоритму равно $3P \log_2 P$, что для рассмотренного примера составит 12760, т.е. время вычислений сокращается примерно в 200 раз. Для расчета спектра в том же интервале с более высоким разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ время вычислений при использовании указанного алгоритма сокращается уже в 700 раз.

Преобразования Фурье представляют собой взаимно обратные интегральные преобразования. В этом смысле можно сказать, что спектр есть Фурье - образ интерферограммы по косинусам, а интерферограмма есть Фурье - образ спектра по косинусам.

Регистрация спектров.

Для получения спектра пробы необходимо зарегистрировать при одинаковых условиях эталонную интерферограмму (сравнение) $B_{ref}(\nu)$ и интерферограмму с пробой $B_{sample}(\nu)$, отношение их Фурье-образов даст спектр пропускания (T) пробы:

$$T = \frac{B_{sample}(\nu)}{B_{ref}(\nu)}$$

Регистрируемый в отсутствие пробы спектр называется эталонным или спектром сравнения (*reference*) (рис.4, 1-верхний). Здесь необходимо обратить внимание на то, что Фурье – спектрометр является однолучевым прибором. По этой причине спектр сравнения представляет собой спектр излучения теплового источника, на который наложен спектр поглощения паров атмосферной воды ($\sim 3700, 1500-1700 \text{ см}^{-1}$), углекислого газа ($\sim 2350 \text{ см}^{-1}$) и других веществ, возможно находящихся в атмосфере. Те же полосы регистрируются и в спектре пробы - полистирола (рис.4, 2-средний), однако, при делении одного спектра на другой в результирующем спектре остаётся только поглощение пробы (рис.4, 3-нижний), представляющее в данном случае

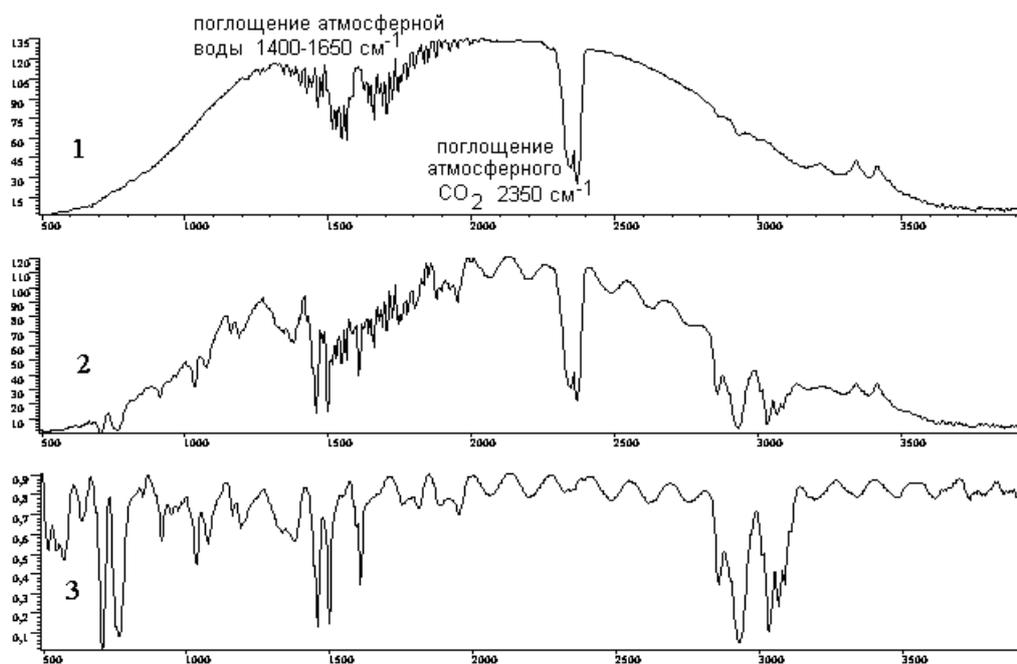


Рис.4.
1 – эталонный (референтный) спектр,
2 - спектр пробы,
3 - спектр пропускания пробы.

обычный спектр поглощения полистирола. Можно также получить спектр поглощения пробы в

координатах оптическая плотность (*absorbance*) – волновое число, что важно при проведении количественных измерений. Для выполнения указанных преобразований разработано стандартное программное обеспечение.

Первые спектры (в далекой инфракрасной области) с использованием Фурье - преобразования интерферограммы получили Рубенс и Вуд еще в 1910 г. Вначале метод применялся при решении астрономических задач, так как именно здесь приходится иметь дело со слабыми источниками, исследование спектров которых представляет несомненный интерес даже при низком разрешении. Стронг и его сотрудники применили Фурье-спектроскопию для измерения спектра излучения Солнца в области от 300 до 1000 мкм с пределом разрешения $0,2 \text{ см}^{-1}$ и точно установили положение окон прозрачности земной атмосферы.

В настоящее время производятся Фурье – спектрометры с быстрым сканированием, точное положение оптических узлов (скорость перемещения, положение подвижного зеркала и оптическая разность хода) контролируется в них с помощью гелий-неонового лазера (632,8 нм), а применение современных технологий позволило их сделать компактными и сравнительно дешевыми. Возможности этих приборов гораздо шире, чем возможности “классических” приборов.

Некоторые особенности и преимущества спектроскопии с преобразованием Фурье .

В классических спектрофотометрах регистрация спектра производится во времени при *последовательном* движении выходящего из монохроматора спектра по выходной щели. Этот процесс называется сканированием по волновым числам. Спектрометры с преобразованием Фурье принадлежат к типу многоканальных приборов, что приводит к значительному снижению энергетических потерь.

Фелжетт и Жакино независимо друг от друга показали, что восстановление спектра с помощью Фурье-преобразования интерферограммы имеет большое преимущество перед последовательной, поэлементной регистрацией того же самого спектра. Используя один приемник, можно исследовать все спектральные элементы *одновременно*, подобно тому, как это делается в случае фотографической регистрации спектров. В связи с этим Фелжетт и назвал метод “мультиплексспектрометрией”.

Термин мультиплексный (многоканальный) заимствован из теории связи, где он означает систему передачи многих потоков информации одновременно по одному каналу. Многоканальные спектрометры привлекательны своей способностью использовать энергию ИК излучения гораздо эффективнее.

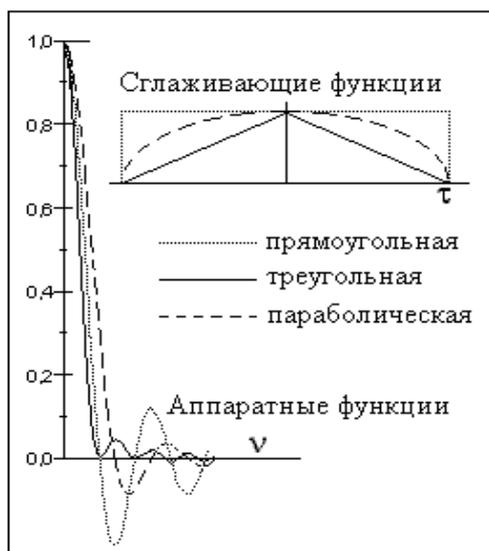
Если на сканирующем спектрометре измеряется M спектральных элементов за время T , то каждый элемент наблюдается в течение времени T/M , а при использовании “мультиплексспектрометра” (или спектрографа) каждый элемент наблюдается в течение всего времени измерения интерферограммы T . Приблизительно уровень случайных шумов пропорционален корню квадратному из времени измерения $T^{1/2}$. Поэтому величина выигрыша в чувствительности

будет порядка $M^{1/2}$ (**выигрыш Фэлжетта**). В инфракрасной области метод Фурье-спектроскопии оказывается весьма действенным независимо от требуемой разрешающей силы и становится тем выгоднее, чем больше спектральных элементов содержит искомый спектр. Этот выигрыш в чувствительности можно использовать по-разному:

- 1) если время измерений T такое же, как и в классическом методе, то в $M^{1/2}$ раз увеличивается отношение сигнала к шуму;
- 2) при одном и том же отношении сигнала к шуму в M раз сокращается время измерения спектра;
- 3) при заданном отношении сигнала к шуму и заданном времени измерения можно увеличить разрешающую силу и, таким образом, решать задачи, недоступные для решения другими методами.

Для стандартного участка ИК спектра $4000 - 400 = 3600 \text{ см}^{-1}$, зарегистрированного с разрешением 1 см^{-1} , теоретическое улучшение отношения сигнала к шуму составит $(3600)^{1/2} = 60$ раз. В характеризующемся случайным шумом экспериментальном измерении отношение сигнал/шум можно повысить, проводя измерения N раз (увеличивая число сканов – проходов подвижного зеркала). Полезный сигнал при этом увеличивается в N раз, а уровень случайного шума в $N^{1/2}$ раз.

Дополнительный выигрыш в энергии в интерферометре возникает за счет более высокого геометрического фактора - коэффициента, называемого выигрышем Жакино (по имени французского исследователя). Его появление объясняется тем, что входное отверстие интерферометра имеет круглую, а не щелеобразную форму. Это обеспечивает дополнительный выигрыш в энергии от 80 до 200 раз.



Протяженность реальной интерферограммы не может быть от $-\infty$ до $+\infty$, т.к. перемещение подвижного зеркала имеет пределы, ее ограничивают, используя подходящую преобразующую математическую функцию. В случае прямоугольной функции, после Фурье-преобразования получается косинусоидальная волна, а результирующая функция имеет вид, показанный на рис.5. Боковые сигналы могут быть подавлены умножением интерферограммы на так называемую “аподизирующую” функцию, такую, как треугольная (рис.5). Используются и другие аподизирующие функции, от выбора которых зависят отчасти разрешение, контур полос и фотометрическая точность.

Рис. 5. Влияние вида функций аподизации на аппаратную функцию интерферометра.

Разрешающая способность является важнейшей характеристикой как классических так и Фурье-спектрофотометров. Разрешающая способность обычного сканирующего спектрометра определяется шириной щели и дифракцией на ней световых волн. В интерферометре предел разрешения равен обратной величине максимальной разности хода в интерферограмме. Этот вопрос подробно рассматривается в книгах по оптике. Интерферограмма измеряется от нулевой разности хода до некоторого максимального значения x_l , на котором она обрывается.

Гармонический анализ позволяет вычислять все частоты, для которых на интервале от $-x_l$ до $+x_l$ укладывается целое число периодов. Если спектр рассматривается в шкале волновых чисел, то предел разрешения интерферометра в см^{-1} можно считать равным $1/2 x_l$, где x_l – разность хода выражена в сантиметрах. Ж.Конн использовала в своем интерферометре разность хода до 200 см и добилась разрешения $0,006 \text{ см}^{-1}$, что на два порядка превосходит возможности лучших классических спектрофотометров с дифракционными решетками. В случае серийных Фурье-спектрометров для рутинных измерений спектров газов приемлемым является разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$. В отличие от дисперсионных спектральных приборов разрешение постоянно по всему спектральному диапазону, и его легко менять, изменяя величину хода зеркала.

Высокая точность определения частот. Фурье-спектрометры не нуждаются во внешних стандартах для градуировки шкалы волновых чисел. В них используется внутренний стандарт, обычно одночастотный газовый лазер (для гелий-неонового лазера $\lambda_l = 632,8 \text{ нм}$ $\nu_l = 15804 \text{ см}^{-1}$) для калибровки разности хода по счету интерференционных полос во время регистрации интерферограммы. При этом достигается очень высокая точность определения волновых чисел. Так, в Фурье-спектрометре с криптоновым стандартом была достигнута точность определения волновых чисел до 10^{-4} см^{-1} , т. е. более чем на порядок лучше, чем у самых точных дифракционных приборов.

Широкая область регистрации спектра. За один проход зеркала (один скан) получается интерферограмма, содержащая информацию о всем спектральном диапазоне для данного светоделиителя. Так, светоделиитель на основе пленки Ge, напыленной на КВг перекрывает область $5000 - 400 \text{ см}^{-1}$, т. е. всю среднюю ИК-область, в которой проявляются колебательные спектры органических соединений. Переход в длинноволновую область (менее 400 или 300 см^{-1}) достигается сменой светоделиителя, источника излучения и приёмника. Набор светоделиителей из пленок лавсана (майлара) разной толщины позволяет получать спектры в области до 10 см^{-1} . Низкая энергия источника в этой области может быть частично скомпенсирована увеличением числа сканирований, что, конечно, увеличивает время получения спектра. Однако, по сравнению с приборами классического типа получать длинноволновые ИК-спектры на Фурье-спектрометре значительно проще. Получение ИК спектров в этой области чрезвычайно важно, так как там располагаются частоты колебаний кристаллических решеток, связей металл-углерод, полупроводниковых структур, собственных колебаний водородных связей.

Малое время регистрации спектра. Фурье-спектрометр позволяет существенно сократить время регистрации спектра. Этот выигрыш тем более существен, чем выше необходимое разрешение. Иногда, особенно при использовании охлаждаемых до температуры жидкого азота детекторов, имеющих очень низкий уровень собственных шумов, можно получить спектры

хорошего качества от единственного хода зеркала, на что требуется около 1 с. При регистрации рутинных спектров с разрешением 4 см^{-1} время одного скана также составляет около 1 с.

Возможность регистрации слабых сигналов. Высокое пропускание энергии и возможность улучшения соотношения сигнал/шум путем накопления интерферограмм позволяет получать спектры удовлетворительного качества в условиях, когда получение спектра на дифракционном приборе вряд ли возможно. Например, при малых концентрациях пробы в таблетке из KBr или в случае сильно рассеивающих излучение образцов. Отношение сигнал/шум для Фурье-спектрометров имеет величину порядка десятков тысяч.

Отсутствие рассеянного света. Рассеянный свет в спектрометре очень сильно влияет на точность измерений в дисперсионных приборах. Устранение его представляет сложную задачу для конструкторов “классических” приборов. В Фурье-спектрометрах проблемы рассеянного не существует. Фотометрическая точность современных приборов не хуже 0,1%.

Наличие в приборе встроенной ЭВМ (или подключение к ПК), позволяет использовать ЭВМ не только для преобразования Фурье и для управления прибором. К настоящему времени выработан и реализован на практике минимальный набор требований к возможностям стандартного программного обеспечения Фурье-спектрометра для хранения и обработки спектров. Некоторые из них перечислены ниже.

1. Возможность создавать библиотеки спектров и базы данных, как на основе собственных результатов, так и с использованием каталогов. Например, фирма “Bruker” продает в комплекте с Фурье-спектрометрами каталоги спектров, включающие до 12000 спектров веществ в твердой и жидкой фазах в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ и 7300 спектров газов. Программы поиска позволяют использовать эти библиотеки в разных целях, например, отыскивать спектры, близкие к спектру неизвестного вещества, с целью идентификации, или отбирать спектры по какому-либо признаку или их совокупности. Существуют специализированные базы данных, например, нефтепродуктов, растворителей, лекарственных веществ и многие другие.

2. Возможность, регистрации спектров поглощения и отражения в любом желаемом виде (A, T%) и в разных форматах. Изменение масштабов шкал в сочетании с накоплением позволяет получать спектры в случае очень слабых сигналов.

3. Числовое сглаживание спектров уменьшает шумы, хотя вносит некоторые искажения в спектр и ухудшает эффективное разрешение. Операция может быть полезна, например, при воспроизведении спектров с сильной растяжкой по шкале ординат.

4. Сложение и вычитание спектров проводится в шкале оптических плотностей. Цифровое вычитание спектров резко расширило возможности дифференциальной спектроскопии. При вычитании, спектра растворителя из спектра раствора совсем не обязательно, чтобы спектры были записаны при одинаковой толщине слоя. Вычитание можно проводить, умножая спектр на любой

коэффициент. Возможно выполнение и других математических операций (дифференцирование, разложение сложных контуров полос на составляющие функции и др.).

б. Возможность программирования выполнения эксперимента. Статистическая обработка спектров и результатов количественных измерений.

В Фурье-спектрометрах используются прецизионные оптико-механические компоненты, например, наклон подвижного зеркала в процессе сканирования не должен изменяться больше чем на четверть длины волны. Спектральный интервал, хотя и достаточный для рутинной работы, ограничен средней областью ($400 - 4000 \text{ см}^{-1}$), из-за неравномерности излучения теплового источника, близкого к излучению абсолютно чёрного тела. Вблизи пределов этого интервала резко увеличиваются шумы (ухудшается отношение сигнал/шум). Длинноволновая (менее 400 или 300 см^{-1}) и ближняя (более 5000 см^{-1}) спектральные области требуют различных светоделителей, источников излучения и приёмников. Важно отметить, что для прецизионных работ необходимо вакуумирование или осушка прибора (что является одним из немногих недостатков Фурье-спектрометров).

Оптическая схема и работа ИК спектрофотометра “ИКАР”.

В настоящее время фирмы-производители выпускают на рынок множество типов Фурье-спектрометров с различными характеристиками в широком ценовом интервале. Ниже на рис. 6 в качестве примера представлена функциональная схема отечественного ИК спектрофотометра с Фурье-преобразованием “ИКАР”.

Основными узлами оптической системы прибора является источник ИК излучения, интерферометр, лазерный тракт, кюветное отделение, ИК - детектор. Во время работы прибора подвижное зеркало интерферометра совершает возратно-поступательное движение. При этом на приемник ИК излучения, расположенный на выходе интерферометра, поступает переменный световой поток.

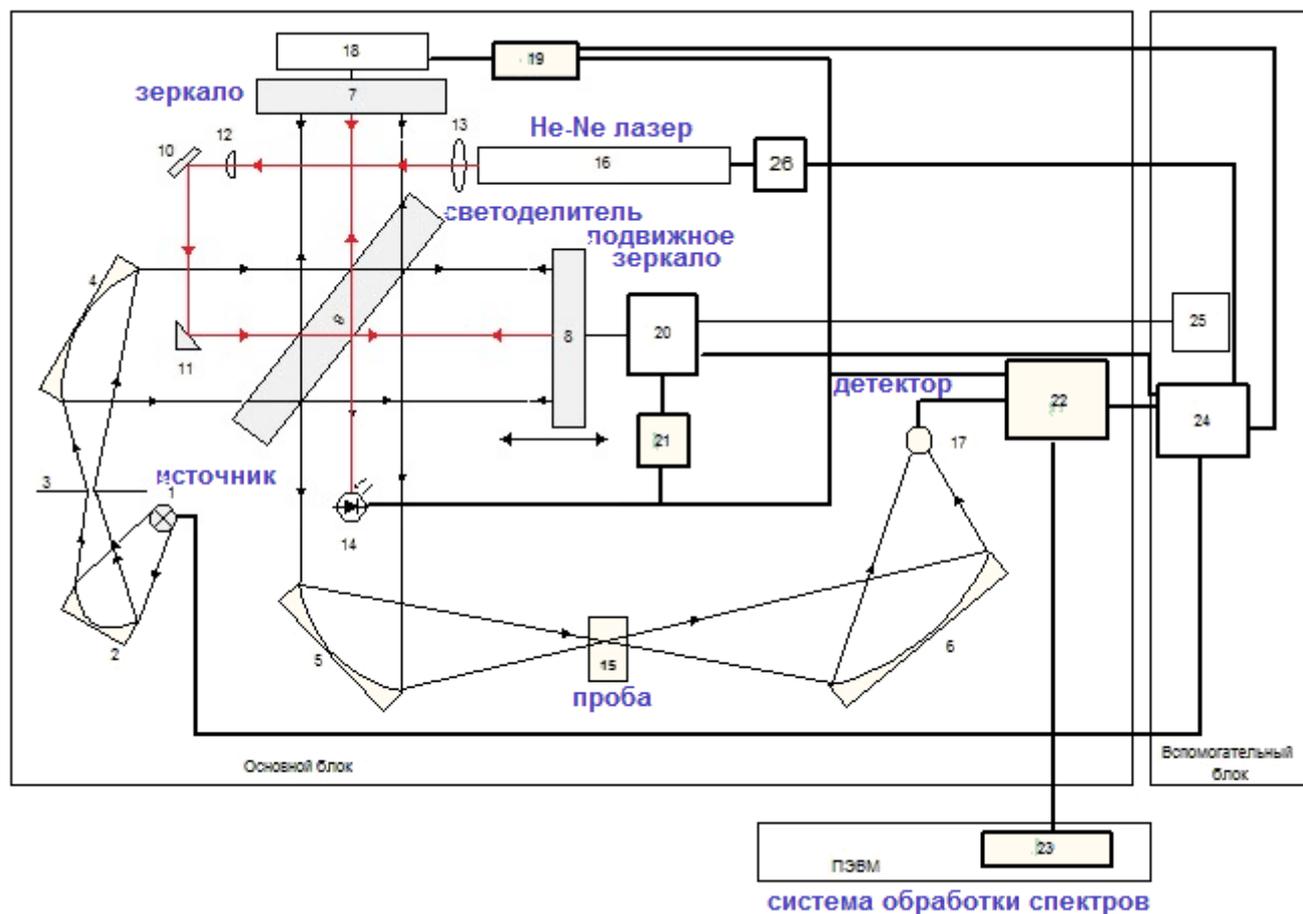
Все элементы конструкции смонтированы на массивном основании.

В качестве ИК-источника используется нихромово-керамический излучатель с размерами излучающей площадки $\varnothing 2,4 \text{ мм}$ и яркостной температурой $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве ИК-приемника используется пироэлектрический приемник, имеющий коэффициент преобразования около $7 \cdot 10^3 \text{ В/Вт}$, порог чувствительности не более $4 \cdot 10^{-10} \text{ Вт-Гц}^{1/2}$. Входное окно приемника просветлено многослойным напылением, что существенно расширяет его спектральный диапазон. Важнейшим элементом оптической системы, от которого зависит спектральное разрешение и стабильность работы спектрометра, является узел 20 подвижного зеркала 8. Каретка, на которой установлено зеркало, перемещается на газовом подшипнике с помощью привода, состоящего из катушки соленоида и постоянного магнита. Поддув газа обеспечивается компрессором 25.

Ввод излучения в кюветное отделение, в котором размещается исследуемый образец 34 осуществляется параболическим зеркалом 4, а вывод излучения из него – параболическим зеркалом 5. Образец располагается в фокусе зеркал 5 и 6. ИК-излучение, выводимое из кюветного отделения зеркалом 8 в виде параллельного пучка, падает на эллиптическое зеркало 6, которое фокусирует его на фоточувствительной площадке ИК-приёмника 17.

Светоделитель и компенсатор 9 установлены в оправе, закрепленной под углом 45° к оси светового пучка. В спектрометре используется светоделитель на подложке из бромистого калия с напылением из германия, что обеспечивает рабочий диапазон $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ ($25 \div 2,5 \text{ мкм}$). В одной оправе со светоделителем находится компенсатор — пластина из того же материала, что и светоделитель, предназначенная для компенсации оптической разности хода, вносимой материалом светоделителя, т.е. для обеспечения равенства оптических путей в обоих плечах интерферометра.

Предельный ход оптического зеркала интерферометра составляет 75 мм .



- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. Источник ИК излучения | 16. Гелий-неоновый лазер |
| 2. Поворотное сферическое зеркало | 17. Приемник ИК излучения |
| 3. Диафрагма | 18. Узел автоюстировки неподвижного зеркала |
| 4,5 Параболические зеркала | 19. Система управления автоюстировкой |
| 6. Эллиптическое зеркало | 20. Узел движения подвижного зеркала |
| 7. Неподвижное зеркало интерферометра | 21. Система управления движением подвижного зеркала |
| 8. Подвижное зеркало интерферометра | 22. Аналого-цифровой преобразователь |
| 9. Светоделитель и компенсатор | 23. Интерфейсная плата |
| 10,11 Зеркала | 24. Источник питания |
| 12, 13. Линзы | 25. Компрессор |
| 14. Приемник лазерного излучения | 26. Источник питания лазера |
| 15. Проба | |

Рис.6. Функциональная схема ИК Фурье-спектрометра «Икар». (Цветом выделен ход вспомогательного луча газового He-Ne лазера).

Кроме основного инфракрасного тракта в интерферометре предусмотрен еще один - оптический тракт гелий-неонового лазера для точного измерения волновых чисел.

В состав лазерного тракта входят гелий-неоновый лазер 16, линзы 12, 13, плоские поворотные зеркала 10, 11 и приёмник 14 (кремниевый 4-х секционный фотодиод), а также элементы интерферометра 7, 8, 9. Стабильное лазерное монохроматическое излучение даёт на выходе интерферометра интерферограмму в виде косинусоиды, которая образует точную лазерную шкалу значений – оптической разности хода. Это устройство обеспечивает высокую воспроизводимость измерений рабочих интерферограмм и точное определение волновых чисел.

Для качественной работы интерферометра рабочие плоскости зеркал 7 и 8 должны быть параллельны фронтам плоских волн падающих на них. Это условие нарушается из-за погрешностей перемещения подвижного зеркала, вследствие внешних вибраций, температурных поводов и т.п., что приводит к ухудшению спектрального разрешения и ухудшению контраста получаемых интерферограмм.

Ручная юстировка обеспечивает правильное положение зеркал лишь на непродолжительное время. Поэтому используется система автоматического регулирования положения неподвижного зеркала 7 относительно зеркала 8.

Датчиком положения зеркала 7 служит 4-х квадрантный фотоприёмник 14. Он измеряет разность фаз в четырёх точках поперечного сечения лазерного пучка, в которых расположены квадрантные фотодиоды приёмника D_1 , D_2 , D_3 и D_4 . При оптимальной юстировке разность фаз по всему сечению пучка должна равняться нулю. Разность фаз сигналов диодов D_1 и D_3 свидетельствует о разъюстировке в горизонтальной плоскости, – сигнале диодов D_2 и D_4 – в вертикальной плоскости (рабочие поверхности подвижного и неподвижного зеркал и светоделителя лежат в вертикальных плоскостях). По этим сигналам электронная схема вырабатывает токовые сигналы, подаваемые на пьезокерамические приводы, которые поворачивают неподвижное зеркало в соответствующих плоскостях, до тех пор пока разностные фазовые сигналы не уменьшатся до приемлемо малых значений, т.е. пока неподвижное зеркало не будет установлено правильно относительно подвижного зеркала интерферометра. Линзы 12 и 13 служат для расширения лазерного пучка, чтобы обеспечить засветку 4-х квадрантного фотоприёмника 14.

Знакомство с методами и приемами подготовки проб в ИК спектроскопии.

Разнообразие приемов подготовки проб для съемки ИК-спектров почти беспредельно, и исследователь должен выбрать один из них, наилучшим образом подходящий для решения конкретной проблемы с учётом свойств исследуемого объекта. Здесь представлены некоторые основные приёмы пробоподготовки.

В связи с тем что физическое состояние образца может сильно влиять на его ИК-спектр, целесообразно заранее определить иерархию используемых приемов. Последовательность их применения определяется поставленными перед исследователем задачами. Например, в лаборатории, проводящей химические работы общего характера, спектры жидких нелетучих проб целесообразно снимать в виде жидких плёнок или раздавленных между солевыми пластинками капель. ИК спектры летучих жидкостей регистрируют в тонких кюветах или в виде растворов, если вещество растворимо, при этом необходимо учитывать собственное поглощение растворителя. Для органических порошкообразных веществ логична следующая последовательность: 1) суспензия в вазелиновом масле (или другом разбавителе), 2) таблетка с КВг или спектр диффузного отражения, 3) раствор, 4) пиролизат. Такие методы, как нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО), обычно оставляют для исследования специальных случаев (например, полимерных материалов).

Жидкие пробы.

Одним из простейших приемов приготовления образцов является метод жидкой пленки. Он применяется для получения качественных обзорных спектров нелетучих, нереакционноспособных, нерастворимых жидкостей. Капля вещества сжимается между двумя солевыми пластинками или помещается на плоскую стеклянную поверхность, а затем “вытирается” солевой пластинкой. Желательно, чтобы в пределах сечения светового луча спектрометра толщина образца была более или менее одинаковой, без воздушных пузырьков. Очевидно, что спектры, полученные таким путем, не очень воспроизводимы, и не пригодны для количественной обработки (толщина поглощающего слоя неизвестна). Для получения спектров растворимых в летучих растворителях смол или лаков тонкий слой соответствующего раствора, нанесенного на солевое окно, аккуратно

высушивают под тепловой лампой, феном или в вакуумном эксикаторе, добиваясь полного удаления растворителя.

В некоторых случаях исследователи предпочитают приготовление проб в виде растворов, хотя этот метод более трудоемок, чем другие, его преимущество заключается в высокой воспроизводимости и в возможности выполнять количественные измерения.

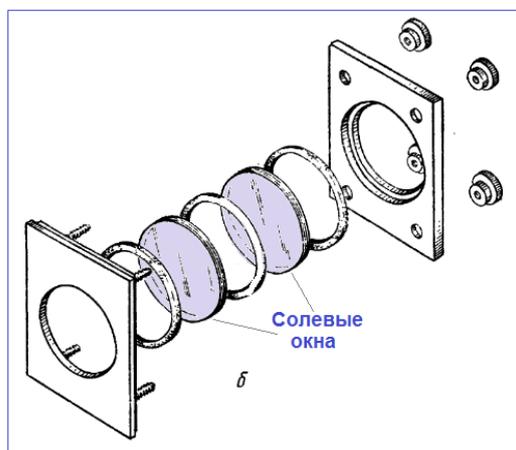


Рис.7. Разборная жидкостная кювета

Требования к растворителям. Выбор растворителя всегда является результатом компромисса. Так как все стандартные органические растворители имеют ИК спектры, то необходимо выбирать те из них, в которых вещество достаточно хорошо растворимо и которые имеют окна прозрачности в аналитических областях спектра. Растворитель должен быть химически инертным, поддаваться очистке и осушке. В тех областях спектра, где пропускание растворителя падает ниже 30%, чувствительность измерений будет понижена, а шумы и погрешности измерений будут возрастать.

Выбор концентрации. Большинство органических веществ дает приемлемые спектры в области $625 - 4000 \text{ см}^{-1}$ в кювете толщиной 0,1 мм при концентрациях около 1 г /10 мл. При работе ниже 600 см^{-1} могут понадобиться более высокие концентрации. В случае сильнопоглощающих фтор- или кремнийорганических соединений концентрация может быть снижена до 0,2 г /10 мл. Для содержащих полярные группы соединений нужно иметь ввиду возможность проявления в спектрах межмолекулярных взаимодействий (например, водородных связей).

Толщина поглощающего слоя. На выбор толщины кюветы может влиять количество имеющегося в распоряжении образца или его растворимость. Очень тонкие кюветы ($<0,05 \text{ мм}$) трудно изготавливать, заполнять и опорожнять, а в кюветах толщиной более 0,2 мм поглощение растворителя может оказаться слишком сильным. Удобными для работы являются кюветы толщиной 0,1 мм. В специальных случаях для анализа следовых количеств в узких областях высокой прозрачности растворителя могут использоваться кюветы с толщиной поглощающего слоя

до 1 см. Перед приготовлением образца с большой толщиной поглощающего слоя, необходимо проверить, пропускание растворителя и убедиться в его чистоте.

Проверка кюветы В процессе длительного использования окна жидкостной кюветы могут помутнеть или загрязниться. О состоянии окон не всегда можно судить по их внешнему виду, поэтому необходимо контролировать чистоту окошек и кювет, записывая их спектры. Регулярная проверка спектра кюветы может сберечь спектроскописту много бесплодных часов на попытки идентифицировать ложные полосы.

Определение толщины кювет основано на том, что в спектре пустой чистой кюветы с плоско - параллельными окнами наблюдаются регулярные максимумы и минимумы, обусловленные интерференцией. Расстояние между окнами t (см) вычисляют по формуле:

$$t = \frac{n}{2} \times \frac{1}{\nu_1 - \nu_2}$$

где ν_1 и ν_2 волновые числа в см^{-1} , а n число максимумов между ними (нумерация начинается с 0).

Водные растворы. Из-за очень сильного поглощения жидкой воды в ИК области, применение водных растворов ограничено такими специальными областями, как биологические исследования. Использование жидкостных кювет толщиной менее 10 мкм из водостойких материалов - Ge, Si, ZnSe позволяет проводить исследования в значительной части области "отпечатков пальцев". Так как при дейтерировании частоты колебаний смещаются в область низких волновых чисел, то иногда в качестве растворителя используют тяжёлую воду.

Твердые вещества.

Сложности приготовления образцов твердых веществ, которые нерастворимы в обычных растворителях для ИК-спектроскопии, чаще всего возникают при их растирании до мелкодисперсных порошков, образующих суспензии (взвеси - mulls) в вазелиновом масле или KBr. В обоих случаях цель состоит в создании однородного распределения частиц в луче, снижении рассеяния и в улучшении пропускания света взвешенными частицами в среде, имеющей близкий с образцом показатель преломления (иммерсия).

Суспензии в вазелиновом масле. Вазелиновое масло (nujol) широко применяется для приготовления суспензий, но его недостатком является сильное поглощение в области валентных ($2800-3000 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1350-1500 \text{ см}^{-1}$) колебаний СН-связей. Это затруднение можно преодолеть, используя хлорированные или фторированные углеводороды.

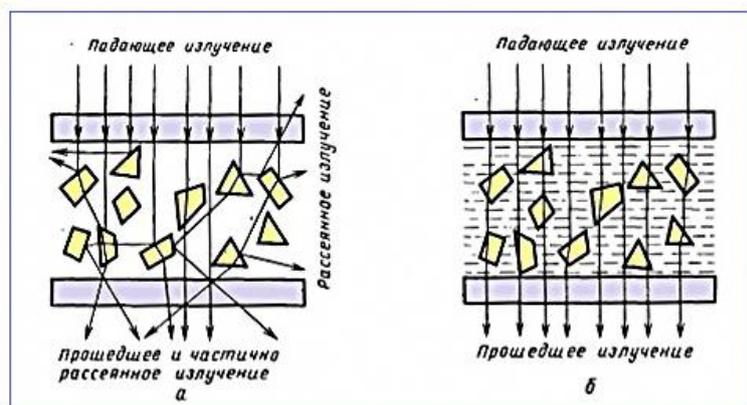


Рис. 8. Прохождение света через рассеивающую среду: а) без иммерсионной жидкости, б) в присутствии иммерсионной жидкости (например, вазелинового масла).

Размер растертых частиц должен быть меньше длины волны ИК-излучения. Для этого малое количество вещества (обычно не более 0,5 – 2 мг) растирают в тонкий порошок, смешивают с вазелиновым маслом, полученную однородную пасту аккуратно наносят на солевое окно и раздавливают в тонкий слой вторым окном. При плохом растирании спектры получаются неразрешенными и иногда искаженными из-за эффекта Христиансена (влияет дисперсия показателя преломления в области полосы поглощения).

Таблетки с KBr. Метод взвесей в KBr, называемый еще методом прессования таблеток, впервые предложен в 1952 г. Он заключается в тщательном перемешивании тонкоизмельченной пробы с порошком KBr (или другим галогенидом щелочного металла) с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Наилучшие результаты достигаются при откачке пресс-формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки. Преимущества метода прессования таблеток следующие: 1) отсутствие большинства мешающих полос поглощения, 2) возможность контроля за концентрацией образца, 3) удобство хранения образцов. К недостаткам метода относят: 1) возможность изменения кристаллической структуры полиморфных веществ в процессе растирания и прессования, 2) проявление в спектрах адсорбированной воды всегда имеющейся в некотором количестве в гигроскопичном KBr (1640 и 3450 см^{-1}), 3) в некоторых случаях возможно химическое взаимодействие KBr с веществом пробы (например, с металлоорганическими соединениями).

Диффузное отражение применяется для получения ИК спектров порошкообразных веществ, особенно, в ближней области спектра. При использовании специальных приставок для Фурье-спектрометров методика оказалась полезной для количественного анализа, в частности, лекарственных препаратов.

Пиролиз. Когда все попытки получить ИК спектр терпят неудачу, трудные образцы подвергают пиролизу или сухой перегонке с последующим анализом ИК спектров летучих продуктов. Во

многих случаях спектры пиролизатов похожи на спектры исходных соединений. Этим способом можно идентифицировать, например, полиуретаны.

Существуют приставки к Фурье-спектрометрам, позволяющие регистрировать ИК спектры хроматографических фракций по мере их выхода из газового хроматографа.

Кюветы с алмазными окнами. Для исследования свойств твердых тел и фазовых переходов в них требуется регистрация ИК спектров при высоких, до 10000 атм давлениях. В настоящее время не являются экзотикой кюветы с прозрачными в ИК области окнами из природных алмазов типа Па (алмазные наковальни). Оптическое отверстие такой кюветы невелико и для ее использования может понадобиться специальный микроосветитель - световой конденсор.

Спектроскопия внутреннего отражения. Среди приемов пробоподготовки особое место занимает спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО или attenuated total reflection ATR). Этот метод широко применяется для получения спектров поверхности “неудобных” объектов таких как наполненные смолы, композиционные материалы, сырая резина или пищевые продукты. Он основан на поглощении поверхностным слоем исследуемой пробы электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, находящейся в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Для регистрации спектров НПВО необходимы специальные приставки, которые размещают в кюветном отделении стандартного спектрометра. Спектры НПВО практически идентичны обычным спектрам поглощения (рис. 9).

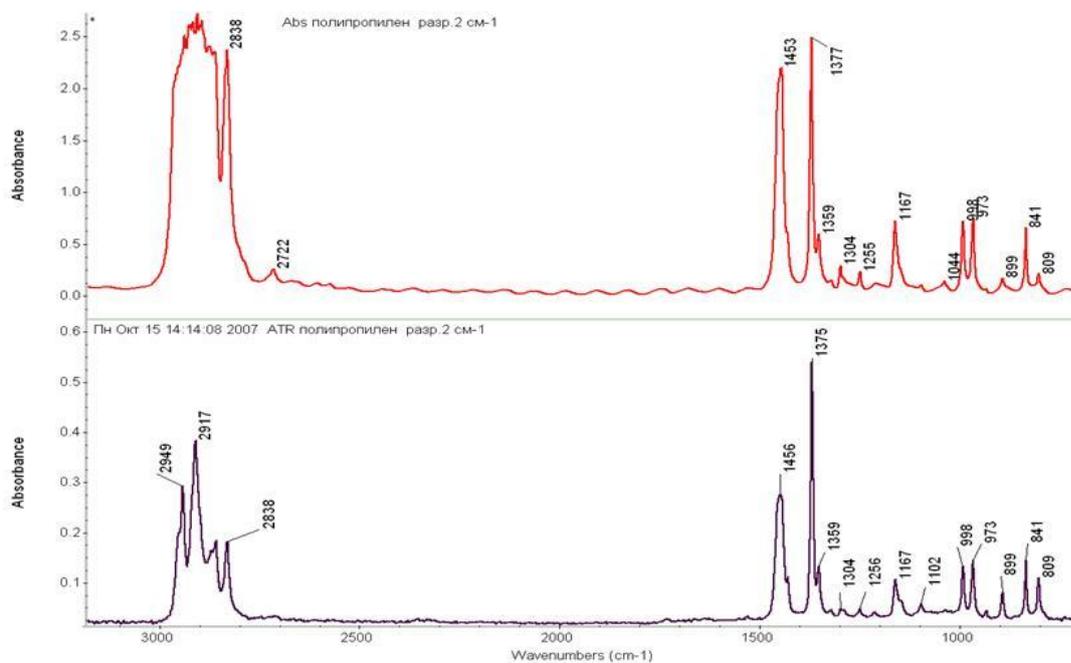


Рис.9. ИК спектры полипропиленовой плёнки – сверху спектр поглощения, внизу спектр НПВО.

Физические основы метода. (Детальное изложение метода имеется в монографии Н.Харрика).

При падении электромагнитного излучения на границу раздела между двумя прозрачными веществами с различающимися показателями преломления $n_2 > n_1$ из оптически более плотной среды (n_2) возникают

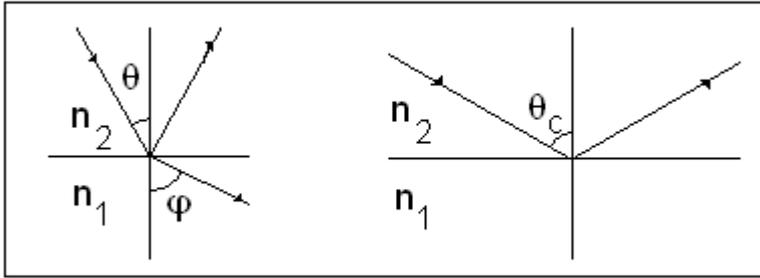


Рис.10. Ход лучей на границе раздела двух оптических сред.

преломленный и отраженный лучи под углами, которые подчиняются закону Снеллиуса:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi$$

При увеличении угла падения до некоторой величины θ_c , угол преломления φ возрастает до 90° и излучение через границу раздела двух сред не проникает. Угол θ_c , называется *критическим углом*, и при $\theta \geq \theta_c$, происходит полное внутреннее отражение. Критический угол вычисляется по формуле

$$\theta_c = \arcsin (n_2/n_1)$$

Внутреннее отражение фактически противоположно внешнему (от зеркала с наружным покрытием), когда при каждом отражении теряется несколько процентов энергии падающего излучения. При внутреннем отражении луч может претерпевать тысячи отражений без потери энергии (оптоволокно), за исключением потерь на поглощение средой.

При полном внутреннем отражении, *излучение проникает на некоторую глубину в оптически менее плотную среду*. Эта *затухающая волна*, может частично поглощаться образцом (менее плотной средой) при оптическом контакте с более плотной средой (роль которой выполняет специальная призма) в той точке,

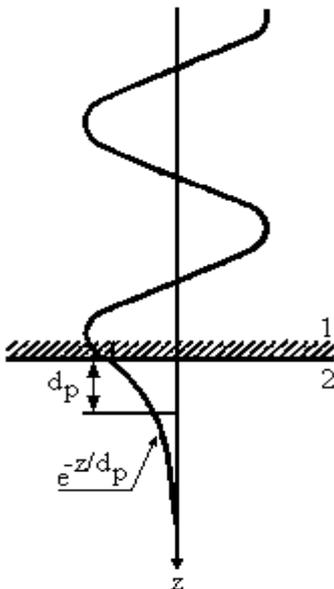


Рис.11. Амплитуды стоячей волны, возникающей вблизи поверхности, на которой происходит полное внутреннее отражение. Амплитуда электрического поля имеет синусоидальную форму, в оптически более плотной среде 1 и убывает экспоненциально в оптически менее плотной среде 2.

где происходит отражение. Отраженное излучение дает спектр, который похож на обычный спектр поглощения образца (в данном случае ИК).

Спектр НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) зависит от нескольких параметров, включающих показатели преломления призмы и образца, угол падения излучения и площадь образца, число отражений, длину волны излучения, (а также от поляризации ИК излучения).

Техника эксперимента спектроскопии внутреннего отражения. Для получения спектра НПВО образец прижимается к плоской рабочей поверхности призмы или элемента однократного или многократного отражения через которую излучение посредством специальной оптической системы направляется в спектрофотометр. Призма изготавливается из материала с высоким показателем преломления, такого, как AgCl, KRS-5, ZnSe, Ge или Si. Материал призмы должен быть прозрачным при толщине до нескольких сантиметров, прочным, поддаваться полировке до высокого класса и химически инертным. Среди важных факторов, влияющих на спектр НПВО, можно выделить показатели преломления призмы и образца: чем ближе друг к другу эти величины, тем глубже внутрь образца проникает излучение. Глубина проникновения лежит в пределах от $0,1 \lambda$ до единиц λ (для ИК области это несколько мкм).

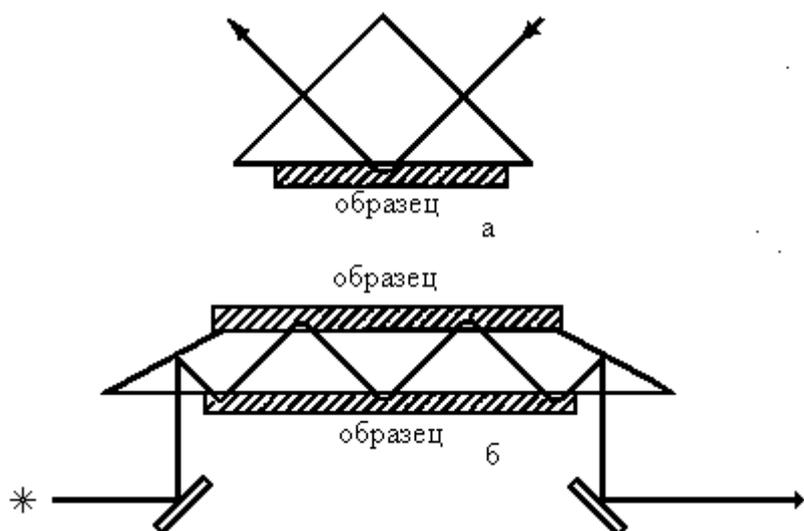


Рис. 12. Принципиальные схемы приставок однократного (а) и многократного (б) отражения.

Другими факторами, определяющими качество спектра, являются число отражений в случае элемента многократного НПВО (МНПВО) и площадь контакта образца с поверхностью элемента (качество оптического контакта). Число отражений можно увеличить, используя более тонкий и длинный элемент многократного отражения. Глубину проникновения d_p можно вычислить по формуле:

$$d_p = \lambda / 2\pi(\sin^2\theta - n_{\text{отн}}^2)^{1/2}$$

где λ – длина волны излучения в призме, равная λ/n_2 . Влияние этого фактора на спектр состоит в том, что полосы в длинноволновой области более интенсивны, чем в коротковолновой, по сравнению со спектром пропускания того же вещества. Глубину проникновения можно варьировать, меняя либо материал призмы НПВО, либо угол падения, либо то и другое (и особенно если имеется возможность проводить вычитание спектров, можно в принципе получать профиль концентраций по глубине от поверхности).

Спектры НПВО получают на стандартной приставке с горизонтальным расположением элемента и устройством поджатия проб. Приставка с элементом многократного отражения из ZnSe и углом падения ИК излучения 45° размещается в кюветном отделении. (рис. 12).

Газы

В простейших случаях особых проблем при подготовке газообразных проб не возникает. В случае агрессивных газов и паров для изготовления кюветы следует использовать специальные материалы. В качестве окон можно использовать листовой полиэтилен. Прокладки лучше использовать из таких инертных материалов, как витон или тефлон, поскольку другие материалы могут загрязнять образцы из-за адсорбции и десорбции.

Для уменьшения влияния уширения полос за счет соударений давление в кюветах обычно доводят до атмосферного сухим азотом. Такая процедура увеличивает чувствительность к следовым количествам составных частей, а также позволяет проводить количественные измерения.

В тех случаях, когда требуется высокая чувствительность, как, например, при исследованиях загрязнений атмосферы, очень полезны многоходовые газовые кюветы с большой длиной оптического пути. Промышленность выпускает газовые кюветы с длиной оптического пути до 120 м, а в литературе есть сообщения о специальных кюветах с общей длиной пути до 1 км, что позволило достичь чувствительности 0,1 – 1 частей на миллиард. Следовые количества вредных и ядовитых паров, содержащихся в атмосфере, можно адсорбировать на древесном угле в

адсорбционных трубках, а затем элюировать растворителем для идентификации по ИК-спектру. Охлаждение угля до температуры жидкого азота повышает эффективность определения до 80 – 100%.

Рекомендуемая литература

1. Белл Р.Дж. Введение в Фурье – спектроскопию, «Мир», М., 1975.
2. Смит А., Прикладная ИК спектроскопия, «Мир», М., 1982.
3. Тарасов К.И., Спектральные приборы, «Машиностроение», Л., 1968.
4. Марков М.Н., Приёмники инфракрасного излучения, «Наука», М., 1968.
5. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения, тенденции развития, сборник, «Мир», М., 1981.
6. Горбунов Г.Г., Егорова Л.В., Еськов Д.Н., Таганов О.К., Серегин А.Г., Оптический журнал, т.68, N8, с. 81, 2001, Новые применения Фурье-спектрометров.
7. Мерц Л., Интегральные преобразования в оптике, «Мир», М., 1969.
8. Прикладная инфракрасная спектроскопия, ред. Д. Кендалла, «Мир», М., 1970.
9. Харрик Н., Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», М., 1970.
10. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения, сб. статей, ред. Г.Н.Жижина, «Мир», М., 1972.
11. Некоторые полезные сайты:
<http://www.ftirsearch.com>
<http://www.spectroscopymag.com>
<http://www.spectroscopynow.com>
<http://riodb01.ibase.aist.go.jp>

Оглавление

Введение.....	2
Физические основы спектроскопии с преобразованием Фурье.....	2
Регистрация спектров.....	8
Некоторые особенности и преимущества спектроскопии с преобразованием Фурье.....	9
Оптическая схема и работа ИК спектрофотометра “ИКАР”	13
Знакомство с методами и приемами подготовки проб в ИК спектроскопии.....	15
Жидкие пробы.....	15
Твердые вещества.....	17
Газы.....	21
Рекомендуемая литература.....	22