

ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЫ СО СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫМИ ПРИСТАВКАМИ (НПВО, ИК-МИКРОСКОП И ДР.) ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Т.Ежевская, к.т.н. tania@simex-ftir.ru

А.Бубликов

Институт физики полупроводников СО РАН,
Научно-производственная фирма «СИМЕКС»

ИК-спектроскопия – метод прямой регистрации полос поглощения, характерных только для данного образца – один из наиболее эффективных, применяемых в современной лабораторной практике. Во многих исследованиях только по ИК-спектру можно сделать однозначный вывод о свойствах анализируемого объекта. Дополнительное преимущество заключается в том, что в процессе измерений, особенно с помощью современных высокоэффективных приставок и устройств, не происходит разрушения и утраты исследуемой пробы. Аппаратура для ИК фурье-спектрометрии достаточно проста и надежна, она позволяет работать в полевых условиях, на производстве и т.д.

В статье изложены общие правила и рекомендации, которые могут быть особенно полезны для исследователей, недавно начавших осваивать спектральный анализ, а также для сотрудников лабораторий, уже имеющих в арсенале фурье-спектрометры и планирующих расширить возможности приборов за счет приобретения дополнительных принадлежностей к ним.

Тип образца – основной критерий при выборе аппаратуры и методики для его исследования. В первую очередь имеет значение агрегатное состояние образца (твердое, жидкое или газообразное). Важны и прочие физико-химические свойства: размеры, твердость, вязкость, возможность измельчения, качество поверхностного слоя, возможная химическая агрессивность веществ, входящих в состав образца и т.п. Рассмотрим особенности ИК-спектрометрии для различных типов образцов.

РЕГИСТРАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ

Тонкие пленки

У тонких пленок из-за небольшой толщины нет широких полос сплошного поглощения, затрудняющих работу со спектром, а для закрепления пленки в простейшем держателе достаточно образца площадью 1 см². Существуют держатели и для небольших образцов – от 1 мм². При исследовании пленок методом пропускания форма спек-

тра может быть несколько искажена вследствие интерференции в тонком плоскопараллельном слое – меняется, как правило, форма и соотношение интенсивности пиков поглощения. Однако это не влияет на достоверность результатов, если речь идет только об идентификации вещества, а не о количественном анализе.

Интерференция отсутствует при исследовании методом одно- и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО и МНПВО). Объект просто прижимается к поверхности призмы (к "кристаллу"), при этом на форму спектра не влияет дисперсия (изменение показателя преломления в зависимости от длины волны), нет интерференции и рассеяния, и при любой толщине образца вклад в образование полос поглощения вносит лишь прилегающий к рабочей грани слой в несколько микрон (рис.1 и 2). На рис.3. отчетливо видна интерференция и искажение формы некоторых полос при измерении методом пропускания.

Оптические детали и кристаллы

Большинство контролируемых оптических деталей просты по форме и имеют достаточные габариты для закрепления в универсальных держателях для твердых образцов. При малых размерах и неправильной форме (прежде всего относится к кристаллам) необходимо использовать фокусирующую приставку с юстируемым столиком и набором диафрагм-держателей разных диаметров. Для регистрации спектров отражения применяется приставка с расположением образца на верхней предметной плоскости и фиксированным либо изменяемым углом падения лучей на поверхность детали. Заметим, что при регистрации характеристик оптики, как правило, предъявляются особые требования к самим фурье-спектрометрам – прежде всего, к высокой фотометрической точности во всем рабочем диапазоне, низкому уровню шума и выверенному математическому аппарату преобразования Фурье.

Порошкообразные образцы

Очень часто в лабораторной практике приходится исследовать порошкообразные образцы либо образцы, которые без труда можно измельчить. Например,

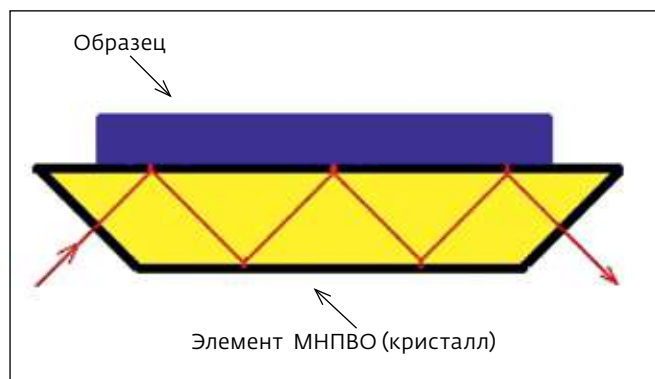


Рис.1. Ход лучей в призме МНПВО



Рис.2. Приставка МНПВО к ИК фурье-спектрометру "ФТ-801" НПФ "СИМЕКС"

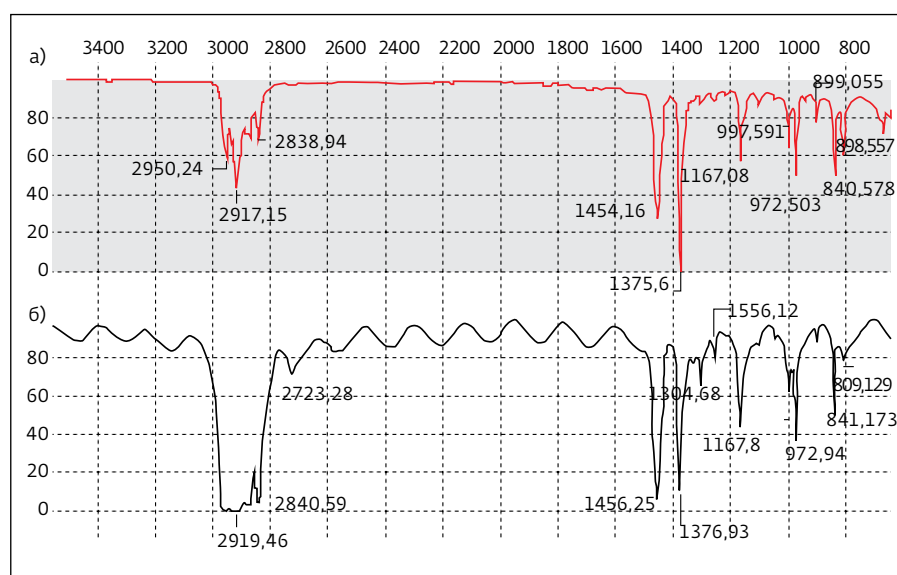


Рис.3. Спектры тонкой органической пленки, полученные методами: а – НПВО, б – пропускания

фармпрепараты в виде таблеток, исходные компоненты для промышленных техпроцессов, продукты реакций, отдельные слои лакокрасочных покрытий.

Таблетки с КВг. Классическая методика – это регистрация спектров пропускания после смешивания исследуемых порошкообразных образцов с микрокристаллическим бромидом калия (КВг) в пропорции 1:50–1:30 и последующего прессования из этой смеси таблетки.

Достоинства метода – небольшой расход пробы и возможность получить хорошо выраженные, удобные для интерпретации спектры пропускания. Его недостатки:

- трудоемкость: для определения правильных пропорций смеси и изготовления качественной, прозрачной таблетки необходим некоторый опыт;
- КВг должен быть чистым (марки ХЧ или ОСЧ) и сухим, что требует соответствующих условий хранения;
- спектры имеют наклон базовой линии, обусловленный дисперсией и рассеянием.

При наличии в КВг влаги и прочих загрязнений необходимо регистрировать опорные спектры (background) не с пустым отсеком для образцов, а после установки в держатель таблетки, спрессованной только из этого бромида калия. Смешивают пробу обычно в агатовой, яшмовой или сапфировой ступке. В работе используют шпатели из нержавеющей стали, следя при этом,

чтобы частицы образцов с лезвия случайно не попали в емкость для хранения КВг. Специальные пресс-формы также изготавливаются из легированной нержавеющей стали с последующей закалкой до достижения высокой твердости.

Если исследуемого вещества много, можно с помощью гидравлического пресса приготовить таблетки большого диаметра (12–13мм) и исследовать их на пропускание. При исследовании малого количества вещества для повышения чувствительности метода лучше прессовать маленькие таблетки (пресс-формы с рабочим диаметром 2–3,5 мм) и использовать фокусирующую приставку. Для качественной прессовки в данном случае достаточно ручного пресса – расход бромида калия и трудоемкость подготовки пробы будет меньше. Большие количества вещества также можно исследовать, прессуя маленькие таблетки.

Детали прессов и пресс-форм после завершения работы необходимо тщательно очищать от остатков бромида калия во избежание коррозии.

Суспензии с вазелиновым маслом. Иногда вместо КВг используют вазелиновое масло. В этом случае пробы в виде суспензии наносятся на ИК-прозрачные окна-подложки. Метод несколько удобнее, чем прессование, и не требует специальной аппаратуры. Однако вазелиновое масло имеет собственные полосы поглощения в рабочем ИК-диапазоне, что необходимо учитывать при дальнейшей работе со спектром.

Использование приставки

диффузного отражения. Порошок в смеси с КВг можно просто насыпать в специальную ячейку, имеющуюся в комплекте приставки отражения. Однако данный метод имеет два существенных недостатка. Во-первых, в этом случае велики потери энергии излучения при проникновении в образец, диффузном рассеянии от поверхности, что снижает качество полученных спектров. Второй недостаток обусловлен дисперсионными искажениями полос поглощения и, вследствие этого, необходимостью применения ко всему спектру либо к части диапазона математической коррекции.

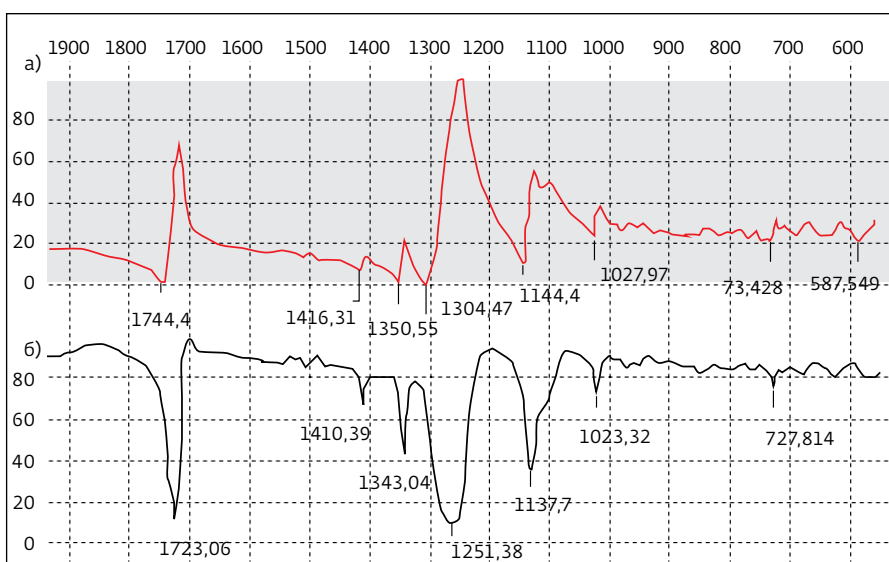


Рис.4. Иллюстрация коррекции спектра отражения порошка фармпрепарата по методике Крамерса-Кронига: а - исходный спектр, б - спектр после применения коррекции

Современное программное обеспечение, как правило, обеспечивает широкие возможности по математической обработке результатов. Приведенные на рис.4 спектры наглядно иллюстрируют коррекцию спектра отражения, содержащего искаженные полосы по методике Крамерса-Кронига, что позволяет представить спектр в классическом, удобном для интерпретации виде. Для более достоверной идентификации и сравнения кривых используется также представление спектров отражения в единицах функции Кубелки-Мунка $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$, где R – коэффициент отражения.

Методы НПВО и МНПВО. При исследовании порошкообразных веществ методом нарушенного полного внутреннего отражения основная трудность – в большинстве случаев невозможно обеспечить хороший контакт между микрочастицами порошка и поверхностью кристалла, не повредив последний. Микрочастицы неправильной формы имеют лишь слабый точечный контакт с призмой, тогда как качество спектра напрямую зависит от площади контакта и силы прижатия поверхностей. Но благодаря более высокой чувствительности, которую обеспечивает метод НПВО, а также отсутствию искажений в спектрах, как правило, удается получить пригодный для дальнейшей обработки спектр порошкообразной пробы.

Заметим, что приставки с многократным отражением с элементом в виде призмы позволяют получить хорошо выраженный спектр в случае контакта образца со всей рабочей поверхностью кристалла. Если проба меньше 2 мм^2 , нужно размещать ее в пределах одного пятна отражения, расположенного в центре призмы, и использовать для прижатия точечный сменный наконечник. Тогда будет зарегистрирован спектр однократного полного внутреннего отражения. Это относится и к малым количествам сыпучих образцов – в данном случае для удобства применяется дополнительная накладка на призму в виде воронки.

Если предполагается исследовать преимущественно микрообразцы, можно сразу приобрести приставку однократного полного внутреннего отражения с точечным элементом диа-

метром 1-2 мм. Выпускаются приставки НПВО с визуализацией фотометрируемой области образца при помощи встроенного микрообъектива и цифровой видеокамеры. Это существенно расширяет исследовательские возможности, повышает удобство работы и качество результатов.

Наиболее универсальны приставки с системой визуализации образца и точечными составными элементами многократного отражения. В том числе – с рабочей частью из алмаза. Они обладают достоинствами всех вышеописанных типов приставок, т.е. позволяют получать хорошо выраженный спектр многократного НПВО от очень маленьких образцов, но из-за сложности оптической схемы стоят достаточно дорого.

Волокна

Образцы в виде волокон также традиционно исследуют при помощи приставки НПВО. Прижимать волокно к кристаллу следует осторожно, свернув предварительно для увеличения площади контакта в несколько раз, если позволяет длина.

В данном случае очень полезна система визуализации (рис.5). Волокна, имеющие, как правило, круглое сечение, легко могут выскользнуть из-под наконечника. Это может привести к повреждению кристалла – чего легко избежать при визуальном контроле процесса прижатия.

Минимальный диаметр волокон для исследования на приставке с визуализацией – несколько десятых долей миллиметра. Более мелкие волокна, от десятков микрон, в естественном виде можно исследовать только с помощью ИК-микроскопа, подключаемого к фурье-спектрометру. Наименьший линейный размер образца, спектральная

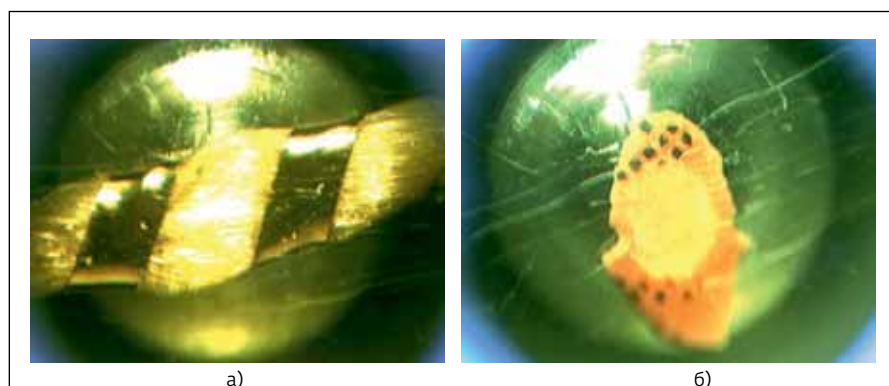


Рис.5. Изображение образцов, прижатых к призме приставки НПВО со встроенной видеокамерой: а - волокна текстиля, б - полимерная микрочастица

характеристика которого может быть получена с помощью современного ИК-микроскопа – 20 мкм. При этом исследователь полностью контролирует процесс измерений (посредством окуляров или встроенной цифровой камеры), выделяет при помощи диафрагм желаемые участки объекта и выбирает оптимальные режимы регистрации спектров. На ИК-микроскопе можно снимать спектры пропускания, зеркального и диффузного отражения, а также, используя специальные объективы, нарушенного полного внутреннего отражения. Исследовательский ИК-микроскоп оснащен одним или несколькими встроенными детекторами, причем обязательно – высокочувствительным HgCdTe-детектором (МСТ), охлаждаемым жидким азотом. Микроскоп работает только в составе спектрального комплекса с фурье-спектрометром (рис.6).

Сложные не измельчаемые образцы

Особую категорию составляют образцы значительной толщины и неправильной формы, которые невозможно измельчить до порошкообразного состояния или получить слой в виде тонкой пленки. Для исследования твердых образцов со



Рис.6. ИК-спектральный комплекс: фурье-спектрометр "ФТ-801" с ИК-микроскопом серии "МИКРАН" НПФ "СИМЕКС".

значительной шероховатостью поверхности удобнее пользоваться приставкой диффузного отражения. Эластичные образцы (резиновые и полимерные фрагменты произвольной формы, частицы пластика и т.п.) наиболее удобно исследовать методом МНПВО, поскольку можно обеспечить хороший контакт между поверхностью объекта и плоскостью кристалла. ИК-микроскоп, оснащенный сменным объективом НПВО, позволяет эффективно работать как с твердыми, так и с эластичными микрообъектами.

Фрагменты лакокрасочных покрытий

Такой тип образцов часто встречается, например, в криминалистической практике. Микрофрагмент лакокрасочных покрытий (ЛКП) обычно состоит из нескольких слоев (краска, лак, грунт). Как правило, образец разделяется на составляющие для исследования. Если после разделения получились элементы площадью более 0,5 мм², можно использовать для исследования приставку НПВО с точечным элементом. Если же после разделения элементы еще меньше, можно спрессовать таблетку с КВг и исследовать ее на пропускание.

При наличии ИК-микроскопа слои ЛКП можно исследовать, используя три режима: два режима для разделённых слоев ЛКП, третий применяется к целому фрагменту (без разделения слоев). В режиме двойного пропускания образец раскатывается по стальной зеркальной пластине при помощи полированного ролика, излучение дважды проходит сквозь тонкий слой вещества, отражаясь от поверхности подложки. В режиме пропускания микрочастица раздавливается между двумя плоскопараллельными поверхностями кристаллов в алмазной ячейке. Режим диффузного отражения подразумевает, что микрочастица закрепляется вертикально в слое сургуча с последующей тонкой шлифовкой верхнего среза, затем снимается спектр диффузного отражения каждого слоя. Этот метод позволяет провести сравнительное исследование нескольких фрагментов ЛКП, что во многих случаях достаточно для экспертного заключения.

Материалы документов

Фрагменты текста на бумаге – также очень специфический и актуальный объект исследования в криминалистике. Повсеместно применяется методика регистрации ИК-спектров пропускания

штриха после его экстрагирования с бумаги при помощи диметилформаида (ДМФ) и осаждения из раствора на прозрачную подложку из ZnSe или Si с последующим высушиванием. Ее очевидные минусы – достаточно трудоемкая пробоподготовка (нанесение и высушивание производится многократно, слой на слой), частичное разрушение исследуемого документа при отборе фрагментов, возможное влияние на результаты анализа химических компонентов бумаги. Спектр пропускания можно регистрировать с помощью микрофокусирующей приставки или ИК-микроскопа. Если нет ни приставки, ни ИК-микроскопа, но есть приставка НПВО, можно нанести слой прямо на ее кристалл и измерить спектр НПВО.

Очень привлекательной выглядит регистрация спектра НПВО или спектра диффузного отражения пасты непосредственно с бумажного носителя с вычитанием спектра бумаги от соседнего участка. Однако методу присущ ряд недостатков:

- влияние неоднородности состава бумаги даже в пределах небольшого участка;
- влияние фактуры поверхности, например, пишущая часть ручки “заглаживает” микронеровности, а на чистых участках поверхность более шероховатая, поэтому в разностном спектре останутся нескомпенсированные отличия;
- влияние на качество спектра сильного поглощения излучения бумагой (снижается отношение сигнал/шум).

Применение этого неразрушающего метода требует разработки действенной методики: сопоставление результатов с теми, которые получены методом экстрагирования (первый метод), исследование всевозможных сочетаний разных типов паст и бумаги.

РЕГИСТРАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ ЖИДКИХ И ПАСТООБРАЗНЫХ ОБРАЗЦОВ

Приставки МНПВО (НПВО). Для жидкостей и паст наиболее удобен и универсален метод МНПВО. Основное условие – жидкость не должна химически повредить кристалл. Пробу можно наносить или ровным слоем по всей поверхности, или в виде капли – толщина слоя не влияет на качество спектра, для легколетучих соединений применяются специальные герметизирующие ячейки. Существует и термостатирующая оснастка. Необходимо внимательно следить,

чтобы после очистки между анализом двух последовательных проб с поверхности кристалла полностью испарился растворитель. Это легко контролировать по качеству 100% линии прибора, включив слежение за текущим спектром в режиме реального времени – видно, как от скана к скану уменьшается интенсивность полос до их полного исчезновения, после чего можно нанести очередную пробу.

Благодаря скорости получения, высокой однородности и легкой интерпретации результатов приставка МНПВО незаменима, например, при проведении исследований и создании баз данных по таким объектам, как масла и прочие горюче-смазочные материалы. Она также пригодна для исследования жидкостей и паст.

Жидкостные кюветы. Жидкостные кюветы полезны при регистрации спектров слабопоглощающих жидкостей, обладающих хорошей текучестью. Полость кюветы заполняется при помощи капиллярного дозатора или шприца, а толщину слоя устанавливают, используя сменные тефлоновые (фторопластовые) или свинцовые прокладки. Есть и более удобные, механически перестраиваемые кюветы.

Регистрацию спектров в кюветах нельзя отнести к экспресс-методам, поскольку необходимо значительное время для промывки рабочей полости и подбора прокладок нужной толщины. В слое жидкости с показателем преломления, существенно отличающимся от показателя преломления окон кюветы, неизбежно возникает интерференция. Поэтому опорные спектры регистрируются без кюветы (устанавливать в отсек пустую кювету не рекомендуется). Многие методики количественных измерений реализуются как раз с помощью кювет, с предварительной калибровкой по известным образцам.

Окна-подложки из кристаллов. При исследовании вязких жидкостей и пастообразных образцов можно воспользоваться окнами-подложками из ИК-прозрачных кристаллов, нанося пробу либо на поверхность окна, без какого-либо контроля толщины слоя, либо в пространство между двумя окнами (толщина слоя при этом задается не прокладкой, а степенью взаимного прижатия окон). Недостаток метода – влияние интерференции и неравномерности слоя вещества, что приводит к изменению интенсивности полос спектра. Достоинства: окна-подложки, как правило, недорогие, относятся к расходным материалам, на них мож-



Рис.7. ИК фурье-спектрометр "ФТ-801" с каплером (устройством согласования волокна со спектрометром) и ИК-оптоволоконными зондами (сменные наконечники из ZnSe, полученные химическим осаждением из газовой фазы)

но исследовать и твердые вещества – после экстракции и многократного повторного осаждения на небольшой участок окна с последующим высушиванием слоев.

Оптоволоконные системы. Современные ИК-световоды (рис.7) обладают высоким собственным пропусканием и достаточной механической прочностью, что позволяет перенести измерения из лаборатории непосредственно на производство – для контроля протекания техпроцессов, проверки качества сырья и готовой продукции. Такие методы используются в химической, фармацевтической и пищевой промышленности, в медицине и косметологии, криминалистике, для анализа нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов.

РЕГИСТРАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Для регистрации ИК-спектров газообразных веществ используются специальные газовые кюветы. Однопроходные кюветы с фиксированной длиной (обычно 100 мм) представляют собой герметичный стеклянный баллон в виде цилиндра с расположенными на торцах прозрачными для ИК-излучения окнами. Для заполнения кюветы используются два вентиля.

Если необходимо детектировать газы с малыми концентрациями (1-10 ppm), нужно использо-

вать многопроходные кюветы с большей длиной оптического пути (2-10 м). Они представляют собой емкость с расположенной внутри системой позолоченных зеркал. Многопроходные кюветы бывают перестраиваемыми и с фиксированной длиной оптического хода лучей. Требуемое спектральное разрешение спектрометра – 0,5-1 см⁻¹. Для детектирования газов с концентрацией менее 1 ppm нужны спектрометры с разрешением лучше 0,5 см⁻¹.

Главные характеристики газовых кювет разных модификаций – объем, суммарная оптическая длина хода, количество проходов, устойчивость к давлению и температуре газа, материал окон, корпуса, возможность термостабилизации. При выборе кювет нужно руководствоваться следующим: уменьшение объема кюветы приводит к увеличению числа проходов и, соответственно, отражений от зеркал, что уменьшает чувствительность при измерениях. В больших кюветах (с длиной баллона свыше 0,5 м) число проходов невелико, обеспечивается максимальная чувствительность, но для заполнения требуется гораздо больший объем газа (несколько литров).

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

После регистрации спектра зачастую целесообразно применить к нему определенные виды коррекций, в частности для более надежной идентификации по спектральным базам, наглядного сравнения и представления результатов. Перечислим наиболее распространенные виды корректирующей обработки.

- Коррекция полос поглощения атмосферных газов. Автоматическая или ручная коррекция нужна, если на полученных спектрах видны нескомпенсированные остатки полос поглощения CO₂ и H₂O, и интенсивность этих полос соизмерима с собственными пиками поглощения пробы.
- Спрямление диапазона. Можно использовать для устранения нехарактерных полос, например вазелинового масла, газов, растворителей.
- Нормировка общей амплитуды спектра по границам 0-100% (или 0-1). Используется для более удобного сравнения кривых, в том числе с библиотечными спектрами.
- Сглаживание спектра. Применяется к сильно "зашумленным" диапазонам для выявления полос поглощения с интенсивностью, соизмеримой с уровнем шума.

- Коррекция базовой линии. Используется для исправления общего наклона спектра или его части, основные причины которого – дисперсия и рассеяние.
- Конверсия – представление спектра в отличном от исходного виде, т.е. преобразование, например, спектра пропускания в спектр поглощения (абсорбции) или конверсия спектра отражения с использованием формулы Кубелки-Мунка. Применяется для более наглядного представления спектров и удобной работы с базами данных, а также при проведении количественных измерений. Сюда можно отнести и изменение единиц шкалы спектра – микроны или нанометры вместо волновых чисел, использование десятичной шкалы вместо 100%, установку реверсивной шкалы волновых чисел.
- Коррекция по методу Крамерса-Кронига используется при работе со спектрами отражения, содержащими полосы в виде “производных”. Применять коррекцию необходимо только к искаженным участкам спектрограммы, в противном случае произойдет ухудшение формы полос и их смещение по волновому числу, что может привести к неверным результатам при идентификации.
- Прочие математические операции с одним или несколькими спектрами: взаимное деление и вычитание двух спектров с предварительным умножением на переменные коэффициенты, умножение спектра на число и т.п. В ряде случаев это позволяет выделить из спектра смеси одно из веществ, например, скомпенсировать полосы вазелинового масла в суспензии, пики поглощения растворителей.

Общее правило: любые коррекции необходимо применять крайне осмотрительно, обязательно сохраняя и исходный спектр. В результате обработки нельзя нарушать уникальное для каждого вещества соотношение интенсивностей полос поглощения и их форму.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРАЛЬНЫХ БИБЛИОТЕК

Работа исследователя с полученными спектрами и программой идентификации по базам – не рутинная, а творческая. Необходимо учитывать, что все алгоритмы поиска построены таким образом, что на фактор совпадения влияют в пер-

вую очередь пики наибольшей интенсивности и площади. Поэтому при поиске целесообразно разбивать анализируемый спектр на поддиапазоны, в зависимости от амплитуды и ширины пиков, а затем сопоставлять полученные результаты. Не существует четкого определения, какую точность совпадения спектров (в %) считать достаточной. Здесь больше надо учитывать повторяемость найденных результатов, визуально сопоставлять спектральные кривые.

Значительно упрощает идентификацию спектров сложных образцов наличие в программе опции так называемого смесового поиска. Известно, что невозможно напрямую идентифицировать спектр смеси, содержащий пики поглощения нескольких компонентов, поскольку в базах содержатся, главным образом спектры чистых веществ. Алгоритм смесового поиска реализован так: сначала программа автоматически находит в базе данных ограниченный, но достаточно большой набор спектров, имеющих некоторое сходство с идентифицируемым (т.е. у них совпадают лишь несколько полос поглощения). Затем происходит математическая обработка полученного набора – взаимное суммирование библиотечных спектров с домножением на переменные коэффициенты до тех пор, пока в результате не будет синтезирована кривая, максимально похожая на зарегистрированный спектр. Таким образом, программа искусственно создает спектр смеси с высоким фактором совпадения. Методика действенна для смесей, содержащих не более трех компонентов при концентрации каждого не менее 5%.

Подводя итог, отметим, что современное оборудование для фурье-спектроскопии предоставляет исследователю очень широкие возможности для анализа всех видов проб. Однако качественный результат по-прежнему зависит от качества пробоподготовки и задания правильных условий эксперимента. Усилия создателей приборов и методического обеспечения направлены на минимизацию подготовительного этапа, обеспечение возможности проведения экспресс-анализа образцов. Развитие технической базы для спектрального анализа в значительной степени определяется и взаимодействием разработчиков с конечными пользователями оборудования.

α