

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA**SPEKTROFOTOMETRIA V BLÍZKEJ INFRAČERVENEJ OBLASTI
NA PRÍSTROJI UR 10 ZEISS**

J. SUCHÝ, M. VAŠÁTKOVÁ

ČSAV, Oddelenie fyzikálnej a analytickej chémie Chemického ústavu SAV a Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien SAV v Bratislave

Spektrofotometria v blízkej infračervenej oblasti ($4000\text{--}12\,000\text{ cm}^{-1}$) môže byť v niektorých prípadoch pre kvantitatívne účely (reakčná kinetika, vodíkové mostíky atď.) výhodnejšia než infračervená spektrofotometria v strednej oblasti ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$).

V blízkej infračervenej oblasti sa nachádzajú harmonické a kombinačné frekvencie kmitov, ktoré pre štúdium štruktúry organických látok obyčajne sledujeme v oblasti jednoduchších základných kmitov; keďže však harmonické frekvencie nie sú presne celistvými násobkami základných kmitočtov, je v niektorých prípadoch možné, že sa rozdelia pásy, ktoré v základnej oblasti splyývajú [1]. Okrem toho pri spektrofotometrii v blízkej infračervenej oblasti možno použiť polárnejšie rozpúšťadlá a sklené kyvety a vzorky nemusia byť absolútne bezvodé. V niektorých prípadoch môže byť výhodou i nižšia extinkcia absorpčných pásov, čo pripúšťa použitie hrubších vzoriek (mikrotomové rezy, lisované doštičky a pod.). Všetky tieto okolnosti môžu zvýhodniť spektrofotometriu v blízkej infračervenej oblasti oproti bežnejšej infračervenej spektrofotometrii v strednej oblasti.

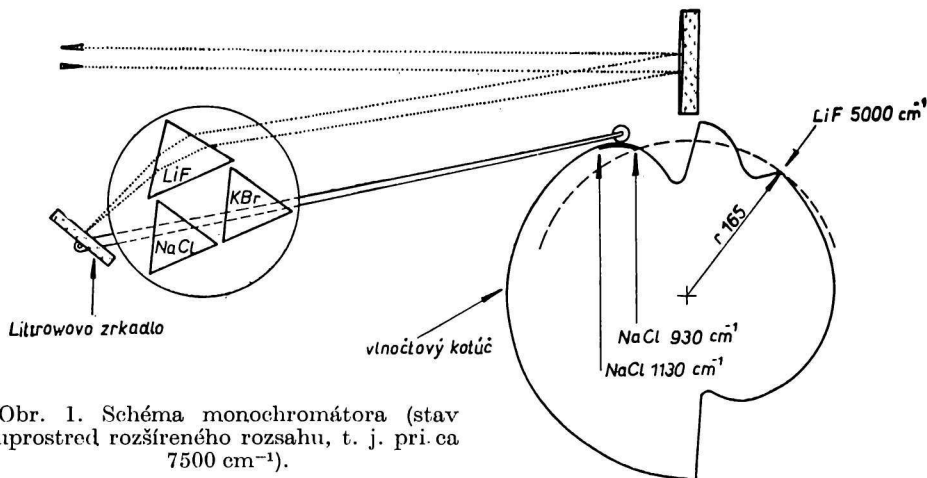
Pretože je u nás značný nedostatok spektrofotometrov pre blízku infračervenú oblasť, uvažovali sme o spôsobe, akým by bolo možné rozšíriť rozsah u nás bežných infračervených spektrofotometrov UR 10 Zeiss tak, aby bolo možné overiť si použiteľnosť spektrofotometrie v blízkej infračervenej oblasti pri riešení jednotlivých problémov.

Pôvodný rozsah prístroja UR 10 je $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$. Vstavaný monochromátor Littrowovho typu pracuje s tromi hranolmi (KBr, NaCl, LiF), ktoré sa automaticky vymieňajú tak, aby bol vždy zaradený hranol s najlepšou disperziou.

Pre rozšírenie rozsahu prístroja o blízku infračervenú oblasť je zo vstavaných hranolov najvýhodnejší hranol LiF, ktorého pôvodný rozsah sa končí pri 5000 cm^{-1} . Pri tomto vlnochte je koniec páky, ktorá vychyluje Littrowovo zrkadlo (obr. 1), vzdialený 165 mm od osi otáčania vlnočtového kotúča. Aby sme dosiahli vyššie vlnochty, treba vychylovať koniec páky nad túto hodnotu. Pretože sme nechceli robiť mechanické zásahy do konštrukcie prístroja, použili sme na vychyľovanie páky tú časť vlnočtového kotúča, ktorá je pôvodne určená pre vychyľovanie Littrowovho zrkadla pri zaradenom hranole NaCl.

Na prístroji nastavíme vlnochet 930 cm^{-1} (tento vlnochet leží v oblasti, v ktorej je do chodu svetelného lúča zaradený hranol NaCl) a po vypnutí prístroja otočíme stolík

s hranolmi tak, aby bol do dráhy lúčov zaradený hranol LiF (t. j. zameníme natočením hranolového stolíka hranol NaCl za hranol LiF; pri natáčaní stolíka treba prístroj vypnúť vypínačom „Spektrometer“ preto, lebo ináč nemožno bez násilia otáčať hranolovým stolíkom).

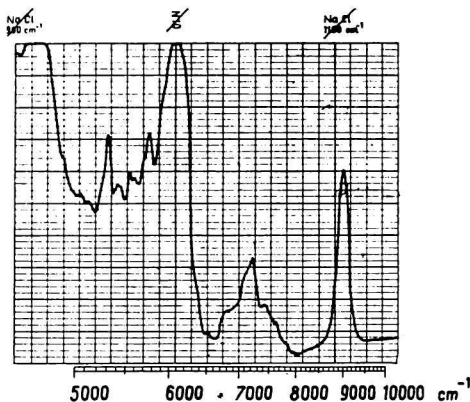


Obr. 1. Schéma monochromátora (stav uprostred rozšíreného rozsahu, t. j. pri ca 7500 cm^{-1}).

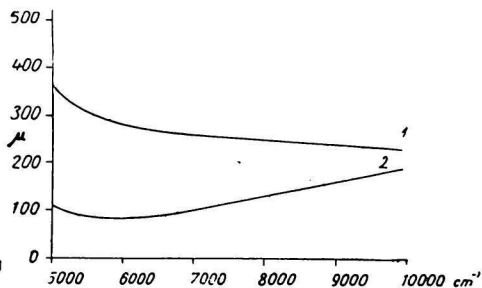
V nastavení prístroja robíme tieto ďalšie úpravy: program štrbiny nastavíme na 2, mierku zápisu na 50 cm^{-1} , rýchlosť zápisu na 32 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. a stupeň zosilnenia na 4—5. Prípadnému otáčaniu rozptylových zrkadiel zabránime vypnutím vypínača „Vorzerleger“.

Po zapnutí prístroja vypínačom „Spektrometer“ sa pri správnej úprave rozsvieti biela kontrolná žiarovka („LiF Prisma“) a nastavený vlnočít zodpovedá ca 5000 cm^{-1} . V uvedenej úprave možno dosiahnuť rozšírenie rozsahu do 10 000 cm^{-1} ; pri tomto vlnočíte stupnica prístroja ukazuje ca 1130 cm^{-1} .

Za uvedených podmienok premerané absorpčné spektrum nitrobenzenu v 10 mm kyvete v oblasti 5000—10 000 cm^{-1} je znázornené na obr. 2 spolu so stupnicou skutočných



Obr. 2. Absorpčné spektrum nitrobenzenu v blízkej infračervenej oblasti (kremenná kyveta 10 mm, bez kompenzácie).

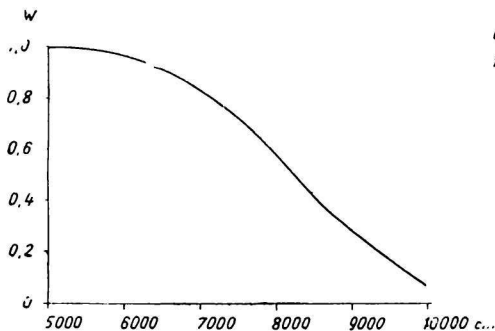


Obr. 3. Geometrické šírky štrbiny. 1. skutočná šírka, 2. optimálna šírka (svetelný tok 0,08 μW).

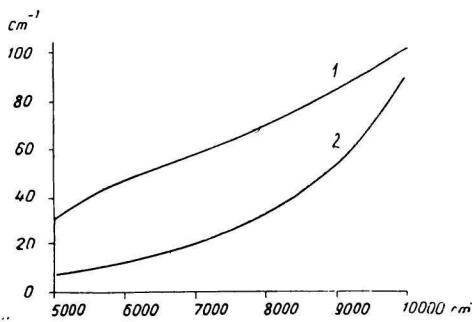
vlnočtov. Stupnica sa získala kalibráciou pomocou látok so známou polohou absorpčných pásov a pomocou interferencií prázdnej kyvety 0,03 mm [4]. Spektrum je prakticky totožné so spektrom zo zbierky *The Sadler NIR Spectra*.

Rozšírenie rozsahu nad 10 000 cm^{-1} nie je jednoduchým spôsobom možné preto, že spektrálna žiarivosť použitého zdroja (silitová tyčinka o povrchovej teplote ca 1300 °C) prudko klesá so stúpajúcim vlnočtom: pri 6000 cm^{-1} je žiarivosť maximálna a pri 10 000 cm^{-1} poklesne asi na 5 % tejto hodnoty [2].

Nevýhodou použitého spôsobu rozšírenia rozsahu je to, že šírka štrbiny je programovaná a že program štrbiny je synchronizovaný s pohybom vlnočtového kotúča. Na obr. 3



Obr. 4. Energia žiarenia dopadajúceho na detektor (optimum 0,08 μW).



Obr. 5. Spektrálne šírky štrbiny. 1. skutočná šírka; 2. dosiahnuteľná šírka (tok 0,08 μW).

vidíme rozdiely medzi optimálnym priebehom geometrickej šírky štrbiny pre konštantný svetelný tok 0,08 μW a medzi vynúteným skutočným priebehom šírky štrbiny. Rozdiely sa prejavujú nepriaznivo v dvoch smeroch. Jednak nie je energia žiarenia dopadajúceho na detektor konštantná (ako je to pri ostatných rozsahoch [3]), ale mení sa v pomere 1 : 12 (obr. 4), jednak sa znižuje monochromázia žiarenia oproti dosiahnuteľnej hodnote (obr. 5).

Jednako tento spôsob rozšírenia rozsahu spektrofotometra UR 10 o blízku infračervenú oblasť možno dobre použiť, minimálne na to, aby sme posúdili vhodnosť spektroskopie v blízkej infračervenej oblasti na riešenie rozličných problémov.

Súhrn

Opisuje sa jednoduchý spôsob, akým možno merať spektrá v blízkej infračervenej oblasti na infračervenom spektrofotometri UR 10 Zeiss.

Ak v rozsahu NaCl 930—1130 cm^{-1} nahradíme hranol NaCl hranolom LiF (pootočením hranolového stolíka), môžeme premeriavať spektrá v rozsahu 5000—10 000 cm^{-1} .

Pre správnu funkciu prístroja treba znížiť rýchlosť zápisu, použiť štrbinový program 2 a vhodne upraviť zosilnenie.

Aj keď je rozlišovacia schopnosť prístroja v opisovanej úprave nižšia než pri

špeciálnych prístrojoch, spôsob je dobre použiteľný na posúdenie vhodnosti absorpčnej spektrofotometrie v blízkej infračervenej oblasti pre riešenie jednotlivých problémov.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В БЛИЗКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ НА ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ УР 10 ЦЕЙСС

Я. СУХИ, М. ВАШАТКОВА

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук и
Институт дерева, целлюлозы и химических волокон Словацкой академии наук
в Братиславе

Описан простой способ, при помощи которого можно измерять спектры в близкой инфракрасной области на инфракрасном спектрофотометре УР 10 Цейсс.

Если заменить призму NaCl в ей диапазоне $930\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ призмой из LiF (поворотом столика с призмами) можно измерять спектры в диапазоне от 5000 до 10000 см^{-1} .

Для правильного хода прибора, необходимо понизить скорость записи, применить программу щели 2 и удобно приспособить усиление.

Хотя разрешающая способность прибора в описанной установке меньшая чем у специальных аппаратов, все таки этот способ удобен для ориентировочной оценки применимости абсорбционной спектрофотометрии в близкой инфракрасной области для изучения отдельных проблем.

Поступило в редакцию 7. 9. 1961 г.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕ IM NAHEN ULTRAROT-BEREICH AUF DEM GERÄT UR 10 ZEISS

J. SUCHÝ, M. VAŠÁTKOVÁ

ČSAV, Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften und Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Es wird ein einfaches Verfahren beschrieben, mittels welchem man die Spektren im nahen Ultrarot-Bereich auf dem UR-Spektrophotometer UR 10 Zeiss messen kann.

Wenn man im Bereich NaCl $930\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ das NaCl-Prisma durch ein LiF-Prisma ersetzt (durch eine Drehung des Prismenstückes), so vermag man Spektren im Bereich $5000\text{--}10\,000\text{ cm}^{-1}$ zu messen.

Für ein richtiges Funktionieren des Geräts ist es nötig, die Registriergeschwindigkeit zu erniedrigen, das Spaltprogramm 2 anzuwenden, und die Verstärkung in geeigneter Weise zu regulieren.

Auch wenn das Auflösungsvermögen des Geräts in der beschriebenen Anwendung niedriger ist als dies bei Spezialgeräten der Fall ist, so ist dennoch dieses Verfahren für die Beurteilung der Eignung der Absorptionsspektrophotometrie im nahen UR-Bereich für die Lösung von einzelnen Problemen gut verwendbar.

In die Redaktion eingelangt den 7. 9. 1961

LITERATÚRA

1. Lecomte J., *Infrakrasnoje izlučeniye*, Moskva 1958, 278. — 2. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry II*, New York 1949, 1358. — 3. Druckschriften Nr 32-G 3/380a-1 fy Zeiss Jena, 24. — 4. Brügel W., *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Darmstadt 1954, 163.

Do redakcie došlo 7. 9. 1961

Adresa autorov:

Inž. Ján Suchý, inž. Miloslava Vašátková, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.