

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС  
ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА  
ТОНКИХ СЛОЕВ НЕРАВНОМЕРНОЙ ТОЛЩИНЫ

*П. К. Хрипунов, Л. И. Альперович и В. М. Золотарев*

Рассмотрены возможности применения метода тонких слоев неравномерной толщины для измерения поглощения в окрестности сильных ИК-полос. Иллюстрация применения метода выполнена на примере прецизионных измерений поглощения в полосе  $340 \text{ см}^{-1}$  жидкой воды и концентрированного раствора NaCl.

Ранее был разработан и применен в видимой области для изучения концентрированных растворов красителей новый способ измерения коэффициентов поглощения света в области интенсивных полос поглощения [1, 2]. Способ основан на использовании тонкого слоя жидкости между слабо выпуклыми сферическими поверхностями малой кривизны. Один из вариантов этого метода был использован для измерений ультрафиолетовых спектров поглощения чистых органических жидкостей [3].

Применение аналогичного способа измерений в инфракрасной области осложняется вследствие ряда причин: а) метод можно применить только при наличии запаса по энергии, б) осложняется точный количественный учет влияния интерференции в тонком слое, в) ограничен выбор материалов для кюветы, прозрачных в широкой ИК-области, г) необходима герметизация слоя во избежание влияния поглощения паров исследуемого вещества.

Наиболее существенным оказался пункт в), так как многие из материалов, прозрачных в инфракрасной области, имеют низкую твердость. Нами был выбран плавленый кварц марки КИ, который прозрачен для области  $\nu > 2800 \text{ см}^{-1}$ . В этой области находятся интенсивные полосы ряда жидкостей и, в частности, полосы валентных ОН-колебаний воды, изучение которой проводилось разными методами, в частности, в работах [4-6] и для которой имеются надежные данные по оптическим постоянным. Эта полоса и была выбрана нами для исследований.

Кювета состоит из двух плосковыпуклых кварцевых пластинок (рис. 1). Эффективный радиус кривизны сторон пластинок, обращенных друг к другу, составляет около 70 м. Для измерений использовался ИК-спектрофотометр Unicam SP-200, при измерениях использовался однолучевой вариант метода. Кювета помещалась в рабочий пучок спектрофотометра, а в пучок сравнения для компенсации поглощения кварца ставилась пластина кварца толщиной 30 мм.

Перемещение кюветы в направлении, перпендикулярном ходу лучей, осуществлялось с помощью микрометрического винта и измерялось с точностью до 0.01 мм. Пучки несколько ограничивались по ширине и высоте диафрагмами. При выбранных условиях зависимость оптической плотности от квадрата перемещения кюветы оказалась линейной, а поправки, связанные с конечной шириной пучка [2], несущественными (рис. 2). Поправки на конечную апертуру пучка также были невелики. Отметим, что влияние интерференционных эффектов оказалось весьма малым, так



как даже при смещениях кюветы без жидкости, когда влияние интерференции в воздушном промежутке должно сказываться сильнее, не наблюдается заметного изменения пропускания.

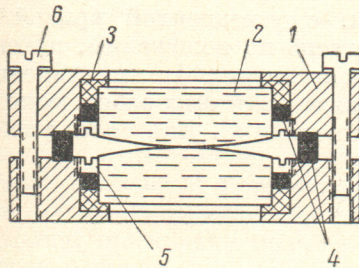


Рис. 1.

1 — корпус кюветы, 2 — пластины из кварца, 3 — тефлоновые прокладки, 4 — уплотнительные резиновые кольца, 5 — гайка, 6 — стягивающий винт.

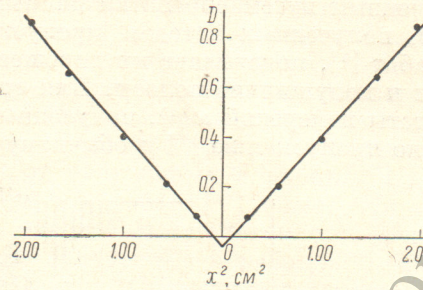


Рис. 2. Зависимость оптической плотности  $D$  в максимуме от квадрата смещения.

Конструкция прижимного приспособления обеспечивала возможность отрегулировать кювету таким образом, что в центре оставался слой жид-

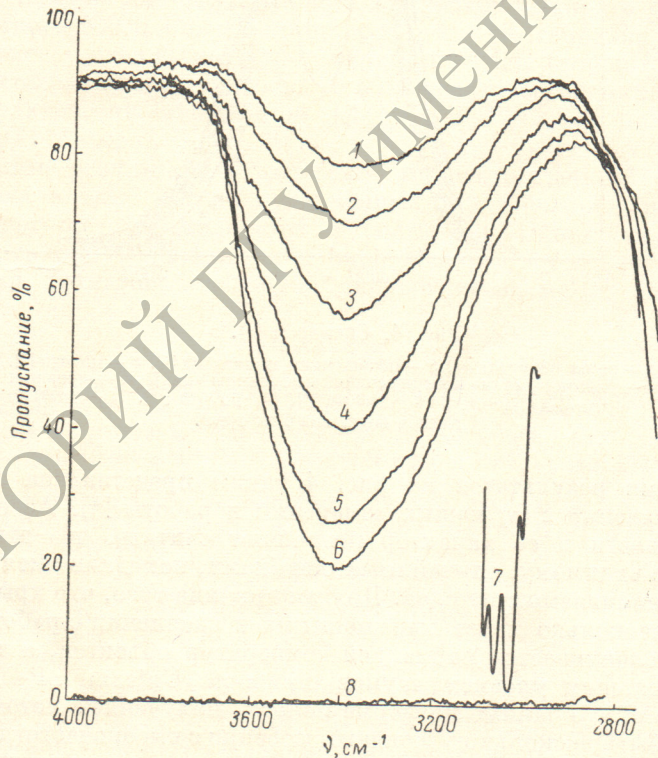


Рис. 3. Запись спектра пропускания воды для различных смещений кюветы.

1 —  $x=0$ , 2 — 0.50, 3 — 0.75, 4 — 1.00, 5 — 2.25, 6 — 1.40, 7 — полистирол, 8 — нулевая линия.

кости очень малой толщины, при этом пластины практически деформировались слабо. Поэтому прямые на рис. 2 проходят почти через начало координат, а оптическая плотность при прохождении пучка через центр слоя достаточно мала (кривая 1 на рис. 3). Герметизация слоя жидкости осуществлялась уплотняющими резиновыми кольцами.



На рис. 3 приведены записи спектра пропускания в области валентной ОН-полосы воды при различных положениях кюветы, а на рис. 4 спектр молярного коэффициента поглощения  $\epsilon(\nu)$  (размерность —  $\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ), полученный путем обработки данных рис. 3. Сравнение наших результатов, полученных методом пропускания, с усредненной кривой  $\epsilon(\nu)$  из работ [4], показывает их хорошее согласие по положению, интенсивности и полуширине полосы. Для сравнения на рис. 4 представлены результаты измерений  $\epsilon(\nu)$ , полученные в ряде последних работ, выполненных по пропусканию [5] и обычному отражению [6]. Для более удобного

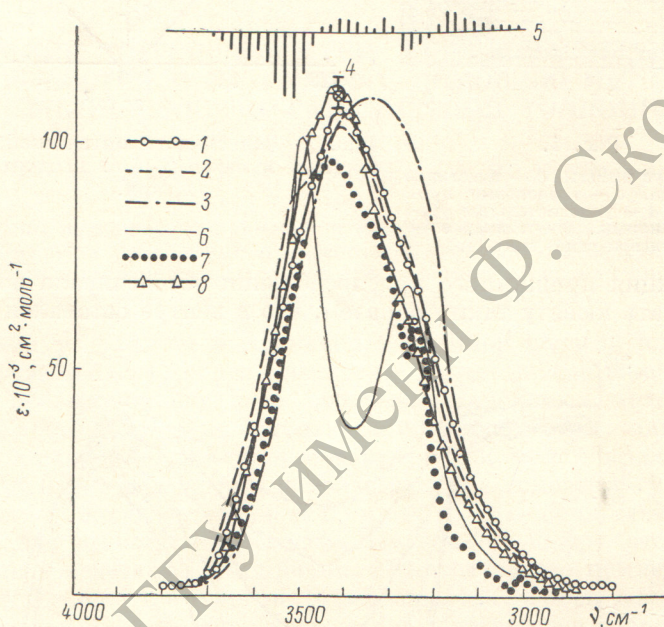


Рис. 4. Спектр  $\epsilon(\nu)$ .

1 — наши результаты, 2 — обобщенная кривая из [4], 3 — работа [6], 4 — работа [5] (указана погрешность величины  $\epsilon_{\text{max}}$ ), 5 — значения  $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{кривая 1}) - \epsilon^{[4]}$ , 6 — работа [6], 7 — работа [10], 8 — раствор NaCl в воде,  $c = 0.233 \text{ г/см}^3$ .

составления результатов на рис. 4 также представлена зависимость разности значений  $\epsilon(\nu)$  наших измерений и работы [4]. Абсолютная величина разности и ее характер позволяют считать, что эти различия вызваны, по-видимому, случайными ошибками, находящимися в пределах точности сравниваемых методов. Другая причина того, что крылья полосы оказались несколько менее выраженными в сравнении с работой [4], возможно, обуславливается вариацией температур объектов, а также сравнительно большим уровнем шумов прибора Unicam SP-200. Однако не исключено, что данные по форме полосы, полученные методом отражения, могут быть несколько уточнены, особенно с высокочастотной стороны, так как разные серии наших измерений обнаруживают хорошую воспроизводимость формы, а разброс значений  $\epsilon(\nu)$  не превышал 5—7%.

Хорошее совпадение результатов измерения величин поглощения жидкой воды, полученных рассмотренным выше способом и различными независимыми методами (по пропусканию [4-6], внешнему отражению [6-8], а также с помощью метода НПВО [4]) со всей убедительностью показывает на достаточную надежность табличных данных [4]. В связи с этим очевидна несостоятельность измерений, представленных в работе [9], где с помощью компенсационного метода пропускания получены дублетные спектры валентных полос молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , рис. 4.



области валентной  
рис. 4 спектр мо-  
— см<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup>),  
е наших резуль-  
ой кривой  $\epsilon(\nu)$   
нению, интенсив-  
представлены ре-  
работ, выполнен-  
более удобного

Дублетный характер очень сильных полос при использовании компенсационного метода обусловлен спецификой измерения в ИК области очень слабых световых потоков. Заметим, что использование в работе [9] двух кювет толщиной 7 мкм привело в области максимума полосы к ослаблению светового потока источника более чем на 4 порядка. Наиболее вероятная причина появления ложного минимума в полосе 3400 см<sup>-1</sup>, по данным [9], связана с тепловым нагревом образца. Аналогичные замечания можно сделать по работе [10], в которой авторы на контуре основных ИК полос жидкой воды также обнаружили ранее неизвестные максимумы с частотами, отличными от полученных в работе [9]. Хотя причины появления новых экстремумов в работе [10] иные, чем в [9]. Одной из таких причин, например, могут быть примеси органических соединений, поскольку новые полосы, полученные в работе [10], характерны именно для таких веществ [11]. Погрешность эксперимента обусловила в окрестности обнаруженных экстремумов значительно большую погрешность табличных значений показателя поглощения жидкой воды [10] по сравнению с оценкой авторов (4% по данным [10]). После рассмотрения всей совокупности данных [4-8] можно прийти к выводу, что наличие новых дополнительных экстремумов в работах [9-10] не обусловлено природой исследуемого объекта, а связано с погрешностями экспериментального плана.

На рис. 4 приведена также полоса концентрированного (0.233 г/см<sup>3</sup>) водного раствора NaCl. Как видно из рис. 4, при растворении соли происходит заметное сужение полосы с низкочастотной стороны, тогда как величина интегральной интенсивности в пределах погрешности измерений остается практически неизменной ( $A_{\text{водн}} = 120 \cdot 10^{16}$  см<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup> сек.<sup>-1</sup>,  $A_{\text{р-ра}} = 115 \cdot 10^{16}$  см<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup> сек.<sup>-1</sup>).

Приведенные результаты показывают, что рассмотренный метод может успешно применяться для количественных исследований интенсивных ИК полос поглощения жидкостей и растворов. Однако ограниченный выбор подходящих материалов для окон кюветы, к сожалению, сужает спектральный диапазон, в котором данный метод может быть использован.

#### Литература

- [1] Л. И. Альперович. Автор. свидет. № 127857, сб. «Физические проблемы спектроскопии», 74, М., 1963.
- [2] Л. И. Альперович. Опт. и спектр., 15, 338, 1963.
- [3] Л. И. Альперович, П. К. Хрипунов. Ж. прикл. спектр., 11, 895, 1969.
- [4] В. М. Золотарев. Опт. и спектр., 23, 816, 1967; В. М. Золотарев, Б. А. Михайлов, Л. И. Альперович, С. И. Попова. Опт. и спектр., 27, 790, 1969.
- [5] E. K. Plyler, N. Griff. Appl. Optics., 4, 1633, 1965.
- [6] L. Pontier, C. Dechambenois. Ann. de Geoph., 22, 633, 1966.
- [7] M. Sameo. Rev. d'Optique, 44, 507, 625, 1965.
- [8] M. R. Querry, B. Curnutte, D. Williams. J. Opt. Soc. Am., 59, 1299, 1969.
- [9] O. D. Vonneg, J. D. Curry. Infrared Phys., 10, 91, 1970.
- [10] В. Е. Зуев, В. П. Лопасов, В. К. Сончик. Изв. АН СССР, физика атмосферы и океана, 3, 16, 1967. В. Е. Зуев. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. Изд. «Сов. радио», М., 1970.
- [11] К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. «Мир», 1965.

Поступило в Редакцию 6 мая 1970 г.