

ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ "СИМЕКС" ДЛЯ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ НОВЫЕ ПРИСТАВКИ ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА ФТ-801

Т.Ежевская, к.т.н., А.Бубликов, И.Зырянов
НПФ "СИМЕКС", ИФП СО РАН
tania@simex-ftir.ru

НПФ "СИМЕКС" в 2016 году запустила в серийное производство несколько новых приставок к фурье-спектрометру ФТ-801, которые позволяют при небольших затратах существенно расширить возможности метода инфракрасной фурье-спектрометрии. В статье описаны характеристики приставок, особенности и области их применения. Первая – приставка ПРИЗ – недорогой спектральный мини-микроскоп для исследования тонких или порошкообразных образцов на поверхности зеркальных пластин. Вторая приставка – жидкостная кювета с регулируемой толщиной слоя жидкости и функцией наблюдения за спектром пропускания в режиме онлайн, количественные измерения на ней можно проводить после калибровки с помощью программы ZaIR 3.5. Третья приставка с охлаждаемым МСТ-детектором увеличивает чувствительность прибора при работе с оптоволоконными зондами, при регистрации спектров эмиссии маломощных излучателей, при трассовом газовом анализе с высоким спектральным разрешением, при определении примесей в сверхмалых концентрациях и др. Четвертая – алмазная термоячейка НПВО с контроллером температуры повышает чувствительность метода для многих объектов в несколько раз.

ПРИЗ – СПЕКТРАЛЬНЫЙ МИНИ-МИКРОСКОП С ВИЗУАЛИЗАЦИЕЙ ОБЪЕКТА НА МОНИТОРЕ КОМПЬЮТЕРА

Основное преимущество разработанной и выпускаемой НПФ "СИМЕКС" приставки ПРИЗ – возможность получения хорошо выраженных спектров микрообъектов после придания им формы тонкого слоя на зеркально отполированных металлических пластинах. Система визуального контроля со встроенной видеокамерой существенно повышает информативность при настройке и надежность полученных результатов. С помощью приставки можно также регистрировать спектры отражения сыпучих образцов и цельных объектов произвольной геометрии, в том числе оптических деталей.

Всем хорошо знаком классический метод регистрации спектров веществ в смеси с порошкообразным бромидом калия (KBr). В результате

получается хороший спектр, удобный для дальнейшей обработки, в том числе для идентификации по спектральным базам данных. Недостатки прессовки с бромидом калия – это безвозвратная утрата образца в процессе исследования и трудоемкая пробоподготовка: качественное измельчение, подбор оптимальной пропорции исследуемого вещества и высокочистого бромида калия, а затем прессование таблеток с помощью пресса и пресс-формы.

Многие пользователи стремятся заменить прессовку более удобными и современными методами, прежде всего – НПВО (метод нарушенного полного внутреннего отражения). Несмотря на множество достоинств этого метода, хороших результатов при измерениях удается достичь не всегда. Толщина слоя образца, в который проникает излучение, небольшая (единицы-десятки микрон), и в зависимости от физико-химиче-

ских свойств вещества спектр может быть слабо выражен, особенно в коротковолновой части. Это затрудняет идентификацию по стандартным базам, к тому же кристаллы имеют свой спектр пропускания и ограничивают спектральный диапазон измерений. Полосы поглощения примесей в небольших концентрациях могут быть совсем не видны на спектрах НПВО. Если образец неправильной формы и слишком твердый, то нет хорошего контакта с кристаллом НПВО, кроме того большинство кристаллов быстро изнашиваются в процессе эксплуатации. Образцы могут находиться в агрессивных средах, иметь показатель преломления, не позволяющий получить выраженные полосы поглощения в сочетании с имеющимся кристаллом НПВО. К счастью, многие проблемы можно решить подбором материала элемента НПВО (алмаз, германий), использованием многочленного отражения (МНПВО) или подогревом образца (термоячейка НПВО).

С появлением сложных высокочувствительных широкодиапазонных ИК-микроскопов (в России это ИК-микроскопы МИКРАН [1, 2], производимые фирмой "СИМЕКС" с 2006 года) стало возможным снимать спектры образцов с размерами от 5 мкм; выполнять автоматизированное картирование поверхностей; регистрировать спектры включений и неоднородностей с применением диафрагм; достигать высокой чувствительности и скорости измерений, используя охлаждаемые МСТ-детекторы.

Из нескольких методов, применяемых в ИК-микроскопе, исследование образцов в виде тонких пленок на зеркальных пластинах из легированной стали используется чаще всего. Суть пробоподготовки заключается в придании микрообъекту формы тонкого (порядка нескольких микрон) слоя с помощью специального ролика. Спектр такого слоя снимается в режиме так называемого двойного прохождения, когда излучение дважды проходит сквозь слой, отражаясь от зеркала-подложки. Слой после раскатывания имеет переменную толщину, что позволяет с помощью диафрагмирования выбрать оптимальный участок и получить максимально информативный спектр классического вида.

Существует достаточно много задач, когда размеры исследуемых образцов больше 200 мкм и не требуется выделять более мелкие участки для исследования. В этих случаях



Рис.1. Приставка ПРИЗ в кюветном отсеке, слева вверху – изображение объекта на мониторе компьютера

можно использовать метод двойного прохождения, не применяя высокочувствительный ИК-микроскоп. Такой подход реализован в недорогой приставке ПРИЗ фирмы "СИМЕКС" (рис.1). По выполняемым функциям – это упрощенный ИК-микроскоп или мини-микроскоп. Роль бинокуляра выполняет встроенная видеокамера, которая выводит изображение исследуемого объекта на монитор компьютера. ПРИЗ можно использовать и для порошкообразных образцов, которые после пробоподготовки будут иметь форму тонких слоев на поверхности зеркальных пластин. Система визуализации помогает пользователю при наведении на объект исследования и при выставлении максимального уровня ИК-сигнала.

Достоинства приставки ПРИЗ:

- образец не утрачивается и, при необходимости, может быть исследован другими методами;
- закаленные пластины из легированной стали – химически и механически стойкие, что позволяет исследовать достаточно твердые объекты, а также агрессивные вещества, в том числе, жидкие и пастообразные;
- спектр имеет выраженный характер и классическую форму. Варьируя толщину слоя, можно добиться отчетливой регистрации даже слабых полос поглощения;
- быстрая пробоподготовка, визуальный контроль при фотометрировании.



Рис.2. Мини-пресс: а) в сборе, б) в разобранном виде

Для упрощения пробоподготовки пользователям предлагается недорогой мини-пресс (рис.2), разработанный и выпускаемый НПФ "СИМЕКС". С помощью мини-пресса образцы раздавливаются между двумя стальными пластинами, каждая из которых затем может быть использована. По сравнению с методикой раскатывания роликом мини-пресс исключает возможность потери образца, позволяет лучше контролировать давление, нет риска "прилипания" микрочастицы к рабочей поверхности ролика.

Методика измерений очень проста. Необходимо отделить небольшой фрагмент и расположить его на одной из пластин в мини-прессе, приблизительно в центре. Затем положить сверху вторую пластину и сделать несколько скручивающих движений с небольшим усилием. Чистая зеркальная пластина помещается в приставку и, после наведения на поверхность, регистрируется опорный спектр. Установив затем одну из пластин с образцом, можно проверить качество подготовки пробы с помощью системы визуализации, одновременно включив и слежение за спектром образца в режиме онлайн. Разрешение при регистрации спектров от 2 до 8 см⁻¹, время снятия одного спектра - около 20 с. На рис.3 приведены спектры пигmenta ФЦМ, снятые на приставках ПРИЗ и НПВО.

В случае если слой слишком толстый и полосы поглощения разрешены плохо, пла-

стины повторно помещают в мини-пресс для дополнительного раскатывания. Можно для этого использовать и ролик. Жидкости и пастообразные вещества просто наносятся на поверхность пластины тонким слоем. Спектры зеркально-диффузного отражения от порошков снимаются в специальной ячейке, входящей в комплект приставки. Перед помещением в ячейку порошок рекомендуется смешать в небольшой пропорции с бромидом калия.

Цельные образцы, оптические детали, кристаллы и пр. размещаются в специальном держателе. Точность и высокая воспроизводимость при измерениях достигаются благодаря визуальной наводке на фотометрируемую поверхность.

ЖИДКОСТНАЯ КЮВЕТА С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТОЛЩИНОЙ СЛОЯ ИССЛЕДУЕМОЙ ЖИДКОСТИ

В современной спектроскопии применяют три основных метода получения спектров жидкостей: с использованием классических жидкостных кювет, окон-подложек и приставок НПВО (МНПВО).

Жидкостная кювета обычной конструкции состоит из корпуса и закрепленных в нем двух окон с прокладкой между ними. Меняя прокладки, можно регулировать толщину слоя жидкости и, соответственно, интенсивность поглощения в получаемых спектрах. Метод оптимален для количественного анализа, но

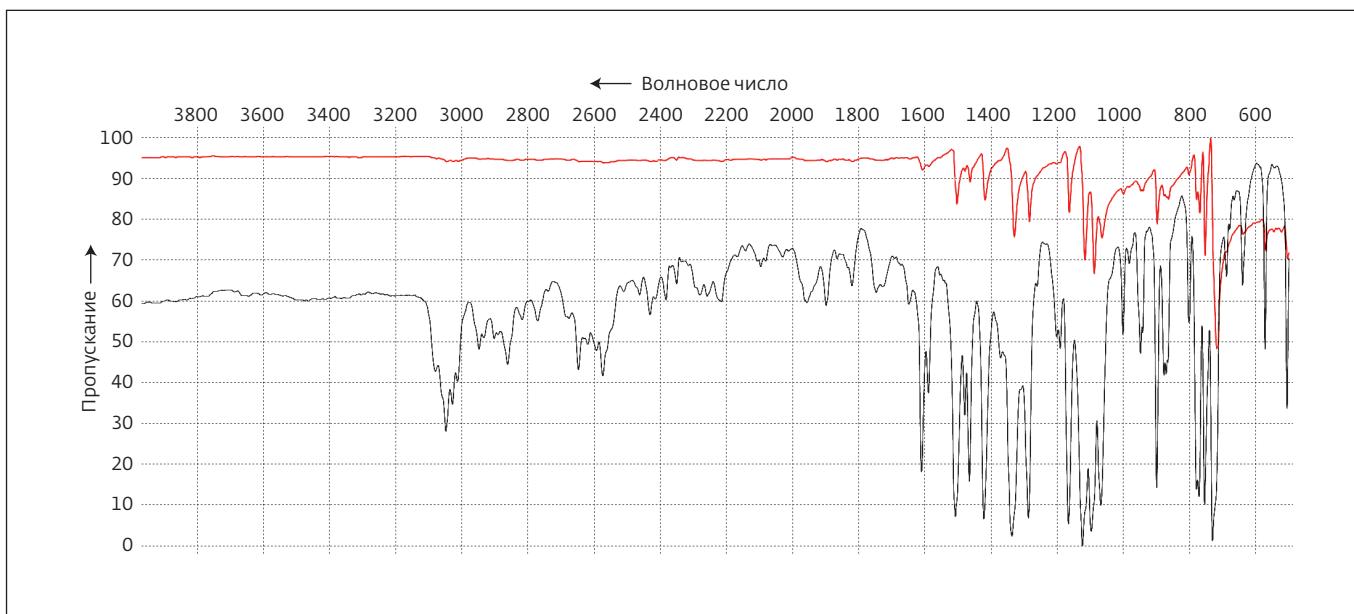


Рис.3. Спектры пигмента ФЦМ, снятые на приставках ПРИЗ (черный) и НПВО (красный)

очень трудоемкий, плохо подходит для вязких жидкостей и требует дорогие расходные материалы (окна из кристаллов).

Окна-подложки небольшого диаметра применяют при регистрации спектров вязких жидкостей или суспензий. Ими пользуются, в частности, для исследования сильно пачкающих или химически агрессивных жидкостей, но окна-подложки непригодны для количественного анализа, поскольку невозможно точно задать толщину слоя жидкости.

Метод нарушенного полного внутреннего отражения самый быстрый и удобный, он позволяет получать спектры жидкостей отличного качества с высокой воспроизводимостью результатов. Использование призм МНПВО повышает чувствительность метода. К недостаткам можно отнести невозможность регулировки толщины слоя и, как следствие, ограниченное применение для количественных измерений и определения примесей в малых концентрациях. Сложности могут возникнуть из-за химической активности исследуемых веществ – для всех типов кристаллов, кроме алмаза.

Разработанная НПФ "СИМЕКС" жидкостная кювета с регулируемой толщиной слоя исследуемой жидкости представляет собой оптико-механическую приставку, устанавливаемую в кюветный отсек спектрометра ФТ-801. Она содержит фокусирующую оптику, съемные держатели

двух окон-подложек диаметром 10 мм и два регулировочных винта, выведенные на верхнюю панель корпуса приставки, для перемещения окон (рис.4).



Рис.4. Жидкостная кювета с регулируемой толщиной слоя жидкости

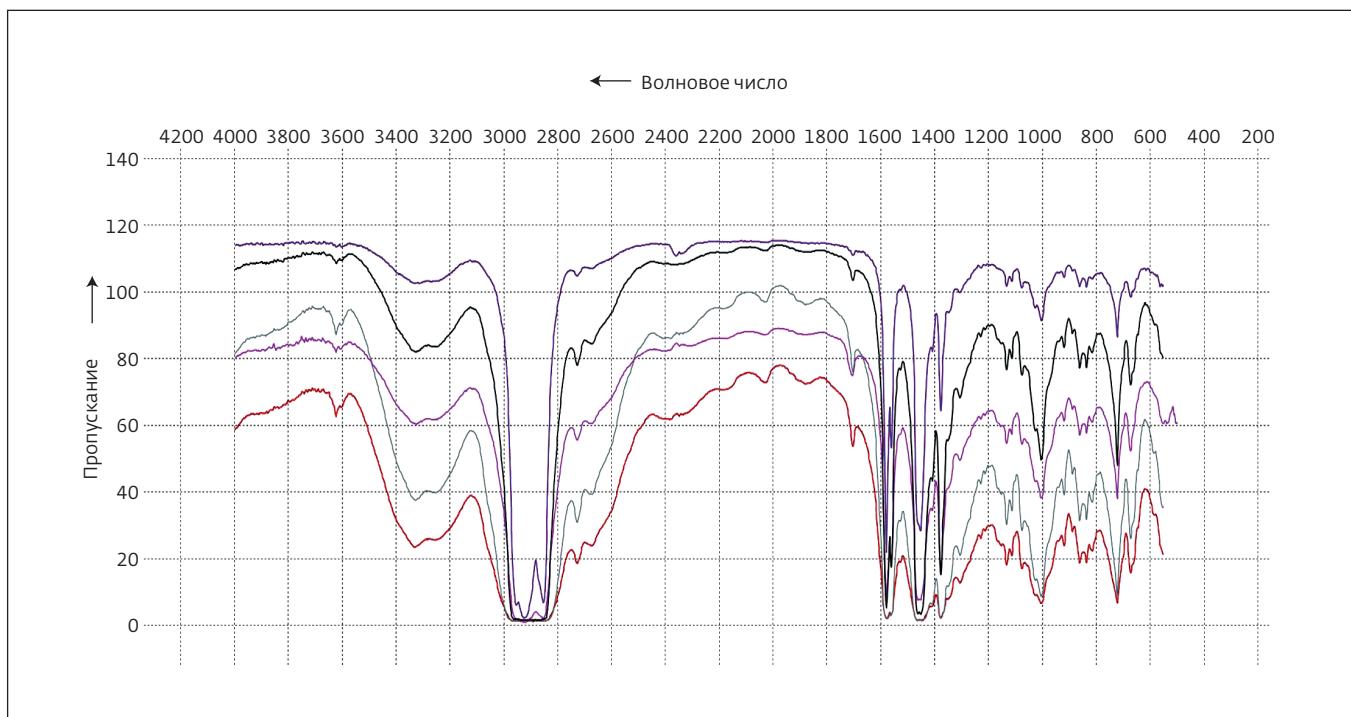


Рис.5. Спектры смазки, полученные с использованием жидкостной регулируемой кюветы в режиме слежения за спектром пропускания

Жидкость любой степени вязкости предварительно наносится в виде небольшой капли на нижнее окно и затем в процессе плавного сближения окон равномерно заполняет зазор между ними. Вращая регулировочные винты и наблюдая в режиме онлайн за спектром пропускания, пользователь может задать требуемую толщину слоя жидкости, ориентируясь по общей выраженности всего спектра или по интенсивности конкретных полос поглощения. При наличии калибровки, которую легко создать с помощью программы ZaIR 3.5 по нескольким образцам с известной концентрацией, кювета позволяет проводить количественные измерения. Кювета незаменима при анализе смесей, содержащих примеси в малых пропорциях.

На рис.5 приведены спектры вязкой смазки "Буксол", иллюстрирующие процесс подбора толщины слоя образца между окнами.

Преимущества жидкостной кюветы с регулируемой толщиной слоя жидкости: высокая экспрессность и воспроизводимость анализа, недорогие сменные окна-подложки, система легко настраивается и очищается, для получения качественных спектров требуется очень небольшое количество пробы.

ПРИСТАВКА С ОХЛАЖДАЕМЫМ МСТ-ДЕТЕКТОРОМ

Метод ИК-фурье-спектроскопии часто применяется для решения задач, требующих предельной чувствительности измерений. Характерный пример – волоконная спектроскопия для регистрации спектров веществ, находящихся в удаленных замкнутых объемах при невозможности отбора пробы для обычного лабораторного анализа. Это мониторинг химических реакций, технологических процессов в промышленном производстве, экологический контроль, экспресс-контроль состава жидкостей в трубопроводах и твердых веществ на лентах транспортеров. Учитывая малое время, доступное для регистрации спектра, и значительные потери энергии в самих волоконных зондах, чувствительности штатных неохлаждаемых детекторов бывает недостаточно для получения качественных спектров.

Для решения этой проблемы разработана специальная приставка к фурье-спектрометру ФТ-801, представляющая собой оптический блок со встроенным высокочувствительным МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Приставка устанавливается в кюветный отсек спектрометра рядом с каплером (устройством согласования с волоконным зондом) и



Рис.6. Каплер с волоконным зондом и приставка с МСТ-детектором в кюветном отсеке ФТ-801

подключается к соответствующему внешнему электрическому порту, детектор включается программно. На рис.6 слева в кюветном отсеке – каплер с волокном фирмы Art photonics (Berlin, Germany), справа от каплера – приставка с МСТ-детектором. Чувствительность метода при этом возрастает более чем в пять раз, увеличивается также скорость регистрации спектров. Время работы после заполнения криостата (емкостью 200 мл) жидким азотом – не менее 6 ч.

Повышение чувствительности спектрометра с помощью приставки с МСТ-детектором может



Рис.7. Приставка НПВО-А с термоячейкой, справа – контроллер температуры

потребоваться для многих применений: при регистрации спектров эмиссии маломощных излучателей, при трассовом газовом анализе с высоким спектральным разрешением, при определении примесей в сверхмалых концентрациях, при использовании многоходовых газовых кювет и т.п.

ТЕРМОЯЧЕЙКА НПВО С КОНТРОЛЛЕРОМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Система подогрева образцов разработана для расширения возможностей стандартных при-

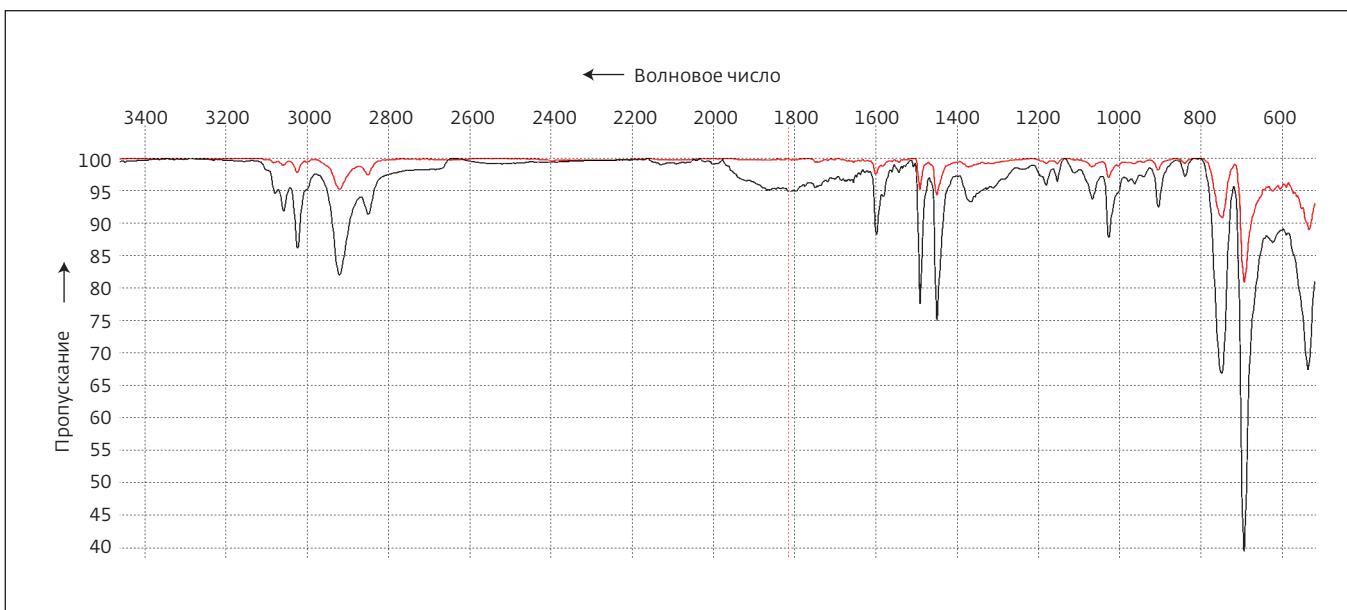


Рис.8. Спектры полимера при комнатной температуре (красный) и при температуре 140°C (черный)

ставок НПВО-ЗДО и НПВО-А к фурье-спектрометру ФТ-801. Она состоит из нагреваемой сменной оправы с алмазной призмой НПВО российского производства [3] и блока контроллера температуры (рис.7). Максимальная рабочая температура – 220°C, точность регулировки – 1°C, время достижения максимальной температуры – 5 мин.

Для большинства твердых образцов в нагретом состоянии можно получить гораздо более выраженный НПВО-спектр, чем в холодном. Это позволяет повысить чувствительность метода в несколько раз. На рис.8 приведены два спектра твердого полимера, зарегистрированных при комнатной температуре и при температуре 140°C.

Свойства некоторых веществ и соединений кардинально изменяются при увеличении температуры, могут возникать процессы химического взаимодействия между компонентами, их разложение, окисление в воздушной среде и т.п. И если во время нагрева происходят изменения в химическом составе вещества, с помощью приставки НПВО с алмазной термоячейкой и контроллером температуры можно получить набор спектров, соответствующий кинетике процесса, что существенно расширяет возможности метода при исследованиях.

В заключение отметим, что на сегодняшний день ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 производства фирмы "СИМЕКС" (Новосибирск) имеет такой большой набор приставок и приспособлений для анализа и экспресс-анализа молекуллярного состава различных объектов, что исследователь может решать свои задачи с лучшим

результатом при минимальной трудоемкости и финансовых затратах на оборудование.

Теперь можно выбрать не только широкодиапазонный ИК-микроскоп МИКРАН, но и недорогой спектральный мини-микроскоп ПРИЗ, если задача позволяет это сделать; взять недорогую приставку НПВО-ЗДО с призмой из селенида цинка или германия, дополнив ее в дальнейшем (и только при необходимости) алмазной термоячейкой. Жидкостная мини-кювета с регулируемой толщиной и быстрой подготовкой образца к измерениям будет востребована при массовом контроле на производстве, особенно при анализе смесей, а у приставки с охлаждаемым МСТ-приемником большое будущее при работе с оптоволоконными зондами и для повышения чувствительности ИК-исследований при решении различных научных задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ежевская Т.Б., Бубликов А.В. ИК-Фурье-спектрометры со специализированными приставками (НПВО, ИК-микроскоп и др.). Особенности измерений // Аналитика. 2012. № 1. С. 38–45.
2. Ежевская Т.Б., Бубликов А.В. Спектральные широкодиапазонные ИК-микроскопы "МИКРАН". Основные преимущества применения в фурье-спектрометрии, методы работы и особенности // Аналитика. 2013. № 2. С. 66–73.
3. Ежевская Т.Б., Бубликов А.В., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Российские алмазы в ИК фурье-спектрометрии // Аналитика. 2015. № 2. С. 118–123.

ЗАО «Крисмас+» 191119 Санкт-Петербург, ул. К. Заслонова, д. 6
Тел.: (812) 575-50-81, 575-55-43, 575-57-91, 575-54-07
Факс: (812) 325-34-79 (круглосуточно)
E-mail: info@christmas-plus.ru

крисмас.рф

Офис продаж в Москве:
127247 Москва, Дмитровское шоссе, д. 96, корп. 2
Тел.: (917) 579-66-02
E-mail: n-chernyh@christmas-plus.ru ecolab.ru

РАЗРАБОТЧИК
И ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ЗАО «КРИСМАС+»



ПРОИЗВОДСТВО + КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

Водно-химическая экспресс-лаборатория котловая

ВХЭЛ

(3 модификации) и тест-комплекты



Для экономичного операционного
контроля котловой воды
и теплоносителей на энергетических
объектах по стандартам отрасли:
www.christmas-plus.ru/portkits/watercontrol/wxl



christmas®
christmas-plus.ru
krismas.rf

christmas® M

ЛАБОРАТОРНАЯ
КАБИНЕТНАЯ
МЕБЕЛЬ
mebel.christmas-plus.ru

СОЮЗ

ЭКОЛОГ.-
АНАЛИТИЧЕСКИЙ
ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
center-souz.ru

УО

УЧЕБНОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ
schoolkabinet.ru