

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

535.361.2

**ПРИНЦИПЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ
ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ *)***Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог*

В данном обзоре обсуждаются предпосылки применимости теории диффузного отражения Кубелки — Мунка для получения типичных кривых окраски порошков и приводятся экспериментальные проверки этой теории; кроме того, описываются методы, с помощью которых можно избежать поверхностного отражения, всегда накладывающегося на диффузное отражение и искажающего спектры. На примере спектров отражения показывается влияние взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом и указано на особую применимость метода для исследования хемосорбции и прослеживания реакций на поверхности раздела фаз. Функцию Кубелки — Мунка можно применять для количественного фотометрического анализа аналогично закону Ламберта — Бера. Приведены также кривые отражения белых стандартов и сообщаются измерения при условии «бесконечно толстого» слоя, оценивается коэффициент рассеяния в функции Кубелки — Мунка на некоторых образцах окрашенных светофильтров в зависимости от величины зерна и длины волны. Приведены данные по влиянию влажности на диффузные спектры отражения и подробности методики измерения.

1. ПРОВЕРКА ТЕОРИИ КУБЕЛКИ — МУНКА

Теория диффузного отражения и пропускания слоев, рассеивающих и поглощающих свет, исследовалась многочисленными авторами, так как эта проблема имеет большое практическое значение для многих областей (кроющая способность красок, содержание белящего вещества в бумагах, эффективность матовых стекол и т. д.). Наиболее общая теория развита Кубелкой и Мунком^{1, 2}. Уравнения, выведенные другими авторами, оказываются, как правило, частными случаями уравнения Кубелки — Мунка^{2а}. Это уравнение описывает случай бесконечно толстого, непрозрачного слоя, что имеет место для мелких порошков практически уже при толщине слоя в несколько миллиметров:

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

Здесь $R_{\infty} = \Phi_{\text{образец}} / \Phi_{\text{стандарт}}$ — относительное диффузное отражение такого слоя, отнесенное к непоглощающему стандарту, например, MgO или NaCl; величина k пропорциональна натуральному

*) *Angew. Chem.* 75, Nr. 14, 653 (1963). Перевод Ю. Д. Пименова, под редакцией А. Н. Терещина. См. примечание редактора в конце статьи.

коэффициенту экстинкции образца, определяемому законом Ламберта: $\Phi = \Phi_0 \exp(-kd)$; s — коэффициент рассеяния, который сначала предполагается не зависящим от длины волны.

По уравнению (1) функция $F(R_\infty)$, откладываемая в зависимости от коэффициента экстинкции k , известного из измерений поглощения в пропускании, должна иметь график в виде прямой. Это подтверждается для слабо поглощающих веществ⁵. Другой пример справедливости

функции Кубелки—Мунка показан на рис. 1.

Здесь было измерено поглощение дидимового светофильтра *) в пропускании относительно кварцевой пластины той же толщины с целью исключения потерь на поверхностное отражение. Стекло затем размельчалось многочасовым растиранием в агатовой ступке, и измерялось отражение порошка. Сравнением служило оконное стекло, измельченное таким же образом, так как не было стекла, составляющего основу светофильтра (без окрашивающих ионов редких земель). Рис. 1 показывает, что спектры пропускания и отражения могут быть полностью совмещены параллельным перемещением по оси ординат **).

Измерение диффузного отражения дает, таким образом, «типичную кривую окраски» исследованного вещества.

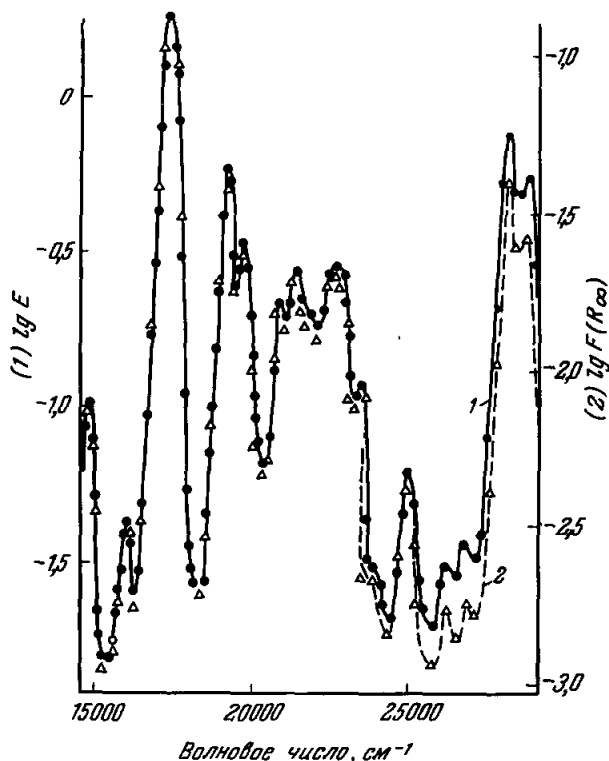


Рис. 1. Спектр пропускания (кривая 1) и спектр отражения (кривая 2) фильтра из дидимового стекла. Спектр пропускания измерен относительно кварцевого стекла толщиной 0,5 мм, спектр отражения — относительно порошкообразного бесцветного стекла.

Небольшие систематические отклонения, особенно в коротковолновой части спектра, следует, в сущности говоря, отнести к небольшой зависимости коэффициента рассеяния s от длины волны, на чем подробно остановимся позднее. Отчасти они могут также обуславливаться тем, что не было в распоряжении для сравнения стекла, составляющего основу светофильтра. Существенным для этих измерений является высокая разбавленность в стекле окрашивающих компонент. Этим достигается то условие, что коэффициенты рассеяния образца и стандарта при одинаковой величине зерна становятся равными или обладают одинаковой зависимостью от длины волны и поэтому исключаются при относительных измерениях в той мере, как s не зависит от λ . Наоборот, если образец состоит из чис-

*) ВГ-36 фирмы «Шотт» (Майнц).

***) Ранее проведенные аналогичные измерения Шрайера (см. 3,6) на сходном цветном стекле ВГ-20 выявили, согласно автору, значительное различие спектров поглощения и отражения. Проверка этих измерений показала, что они, очевидно, были умышленно искажены.

того поглощающего вещества, коэффициенты рассеяния образца и стандарта и при одинаковой средней величине зерна порошков в общем будут различны, что обуславливает размытие полученных типичных кривых окраски. Спектр отражения образца может также зависеть от применяемого белого стандарта. К этому добавляется тот факт, что у чистых поглощающих веществ даже при самом тонком зерне всегда еще наблюдается зеркальное (поверхностное) отражение⁷, которое тем больше искажает спектр диффузного отражения, чем сильнее поглощает вещество.

2. ИСКЛЮЧЕНИЕ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Зеркальное отражение, происходящее от плоской поверхности кристалликов, может быть исключено двумя путями: а) измерением между скрещенными поляризационными пленками или призмами; б) с помощью разбавления образцов белым стандартом.

Метод а) был уже описан подробно⁸. Применяют линейно поляризованный свет; при этом нужно обращать внимание, чтобы угол между

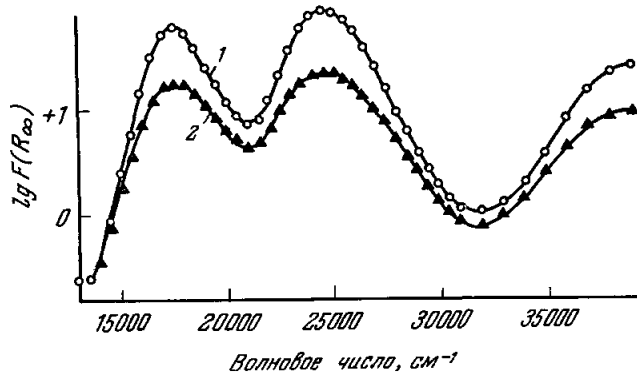


Рис. 2. Спектры отражения калий-хромовых квасцов (величина зерна около 100 мк) в поляризованном (кривая 1) и естественном свете (кривая 2), измеренные относительно CaF_2 .

плоскостью падения и плоскостью колебания составлял или 0° , или 90° . При этом условии зеркально отраженный свет сохранит свою поляризацию и может быть погашен анализатором, скрещенным с поляризатором, в то время как диффузно отраженный свет изменит состояние поляризации и поэтому будет частично пропущен анализатором. Ранее использованные поляризационные пленки имели тот недостаток, что они только в видимой области были достаточно прозрачными*). Поэтому была разработана приставка на отражение к цейссовскому спектрофотометру РМҚІІ, в которой имеются поляризатор из призмы Глана (апертурный угол 7°) и анализатор из укороченной призмы Глана — Томпсона (апертурный угол 30°)**) и которая применима до 250 мкк.

На рис. 2 приведены измерения с этой приставкой на отражение, проведенные на образце хромо-калиевых квасцов (величина зерна около 100 мк) с поляризационной призмой и без нее относительно CaF_2 .

Кривая 1, для которой значения $\lg F(R_\infty)$ получены в поляризованном свете, лежит выше, чем кривая 2, которая измерена в неполяризованном свете. Можно видеть, что спектр, измеренный без поляризационных

*) Недавно были описаны поляризационные пленки, прозрачные также для ультрафиолета⁸.

**) G. K o r t ü m, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., 1962, стр. 3561.

призм (кривая 2), снижается тем сильнее, чем сильнее поглощает вещество, так как диффузное и зеркальное отражения противодействуют друг другу. Сильное поглощение обуславливает также сильное зеркальное отражение, но малое диффузное отражение.

Метод б) исключения зеркального отражения состоит в сильном разбавлении образца в непоглощающем стандарте и измерении его относи-

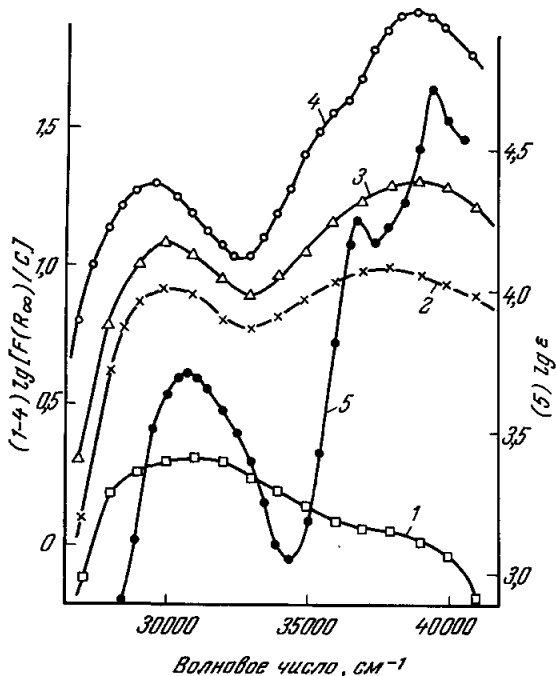


Рис. 3. Спектры отражения антрахинона:

1 — неразбавленного; 2 — адсорбированного на NaCl (молярное отношение $x = 1,26 \cdot 10^{-2}$); 3 — адсорбированного на NaCl ($x = 5,0 \cdot 10^{-3}$); 4 — адсорбированного на NaCl ($x = 1,9 \cdot 10^{-4}$). Кривая 5 — спектр поглощения разбавленного спиртового раствора антрахинона.

адсорбированных на поверхности стандарта, что можно заключить из того, что получится такой же спектр, если вещество адсорбировать на стандарт из разбавленного раствора. Такое сильное понижение коротковолновых полос спектра чистого антрахинона здесь во всяком случае не является следствием только зеркального отражения, но должно быть также обусловлено связью π -электронных систем многих молекул, если они располагаются параллельно оси наибольшей поляризуемости. Подобные наблюдения сделал Перкампус¹⁰ при измерении пропускания тонких слоев ароматических углеводородов. С помощью достаточно сильного разбавления можно исключить это взаимодействие.

3. ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ, ВЫЗВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С АДсорБЕНТОМ

Метод разбавления для исключения зеркального отражения особенно пригоден для исследований в отражательной спектроскопии, так как все неопределенности, обусловленные зеркальным отражением и различиями в величине зерна образца и стандарта, практически полностью

относительно чистого стандарта⁹. При достаточно сильном разбавлении (от $1:10^3$ до $1:10^5$) зеркальные отражения образца и стандарта выравниваются и в пределах точности метода измерения не проявляются. Этот случай имел место при упомянутом выше цветном светофильтре. Пример влияния разбавления на спектр отражения показывает рис. 3.

Чистый антрахинон постепенно разбавлялся перемалыванием в шаровой мельнице с хорошо высушенным NaCl, и после каждого разбавления снимался спектр отражения относительно чистого NaCl. С возрастанием разбавления обозначается спектр антрахинона с двумя главными полосами у $29\,600$ и $39\,000\text{ см}^{-1}$. При молярном отношении ниже $3 \cdot 10^{-4}$ спектр не зависит от степени разбавления и значительно приближается к спектру раствора. Тогда получается спектр отдельных молекул,

исключаются. Если, далее, заботиться о том, чтобы разбавление было таким большим (смотря по удельной поверхности стандарта молярное отношение должно лежать между 10^{-3} и 10^{-5}), чтобы на адсорбенте не имелся полный мономолекулярный слой исследуемого вещества, то полу-

чают спектр адсорбированных отдельных молекул, который из-за взаимодействия с адсорбентом будет более или менее отличаться от спектра свободных молекул (в парообразном состоянии или в инертном растворителе). Если адсорбционные силы только ван-дер-ваальсовского характера (физическая адсорбция), наблюдают, как правило, следующие отличия между спектром отражения и спектром пропускания разбавленного раствора: спектр расширен; полосы смещаются в длинноволновую сторону; колебательная структура, если присутствует, сильно подавляется и часто только обрисовывается в виде плеч. Примерами могут служить спектры антрахинона (см. рис. 3) и антрацена (рис. 4), адсорбированных на NaCl. Эффекты несколько соответствуют отличиям совалтохромии в растворе по сравнению со спектрами паров; они только в общем существенно сильнее. Очень характерно, что образование колебательной структуры сильно зависит от того, полностью ли высушена поверхность адсорбента или она содержит адсорбированную воду (рис. 4). Антрацен, адсорбированный на обезвоженном NaCl, едва обнаруживает колебательную структуру в *p*-полосе; это указывает на то, что время жизни возбужденного состояния сильно сокращено адсорбцией. При впуске влажного воздуха молекулы антрацена, очевидно, частично вытесняются с поверхности водой, и вновь отчетливо появляется колебательная структура. У адсорбированного антрацена *p*-полоса смещена в длинноволновую сторону приблизительно на 1200 см^{-1} и тем самым занимает примерно одинаковое положение, как и *p*-полоса 9-, 10-диметилантрацена в растворе, откуда можно заключить, что взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом фактически осуществляется в 9-, 10-положении антрацена. Аналогично у диантрацена обе молекулы связаны по атомам С-9 и С-10 и спектр отражения соответствует спектру пропускания *o*-ксилола.

При сильном взаимодействии между адсорбатом и адсорбентом (хемосорбция), которое, как правило, основано на переносе заряда (КПЗ), также появляются аналогично сильные изменения спектра отражения по сравнению со спектром свободных молекул. Об этом сообщалось

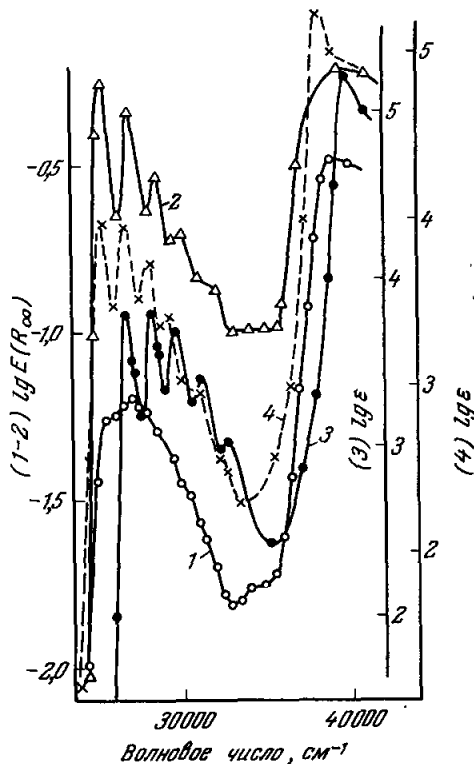


Рис. 4. Спектры отражения антрацена на безводном (кривая 1) NaCl и после допуска влажности (кривая 2).

Молярное отношение адсорбированного антрацена: $x = 1,42 \cdot 10^{-4}$. Кривые 3 и 4 показывают спектры поглощения спиртовых растворов антрацена и 9-, 10-диметилантрацена.

многократно в последние годы¹¹⁻¹⁵. Химические и фотохимические реакции на поверхности раздела также можно легко количественно проследить и кинетически обработать с помощью диффузноотражательной спектроскопии¹⁶.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИИ КУБЕЛКИ—МУНКА

Если при использовании метода разбавления заменить естественный коэффициент экстинкции k в уравнении (1) на произведение $2,30\epsilon C$, где ϵ — молярный десятичный коэффициент экстинкции, а C — молярная концентрация, то получается

$$F(R_\infty) \sim \frac{\epsilon C}{s}, \quad (2)$$

т. е. функция Кубелки—Мунка при постоянных внешних условиях (величина зерна, длина волны, температура и т. д.) пропорциональна молярной концентрации C или при достаточно большом разбавлении пропорциональна молярному отношению x поглощающего вещества. Тогда $F(R_\infty)$, откладываемая относительно C или x , должна дать прямую линию, которая пройдет через нуль. Поэтому уравнение (2) можно применять подобно закону Ламберта—Бера для количественного фотометрического анализа, причем в обоих случаях речь идет о достаточно малых концентрациях. Как пример справедливости уравнения (2) и одновременно достижимой точности фотометрического определения концентраций, на рис. 5 приведена $F(R_\infty)$ как функция молярной доли x для полосы

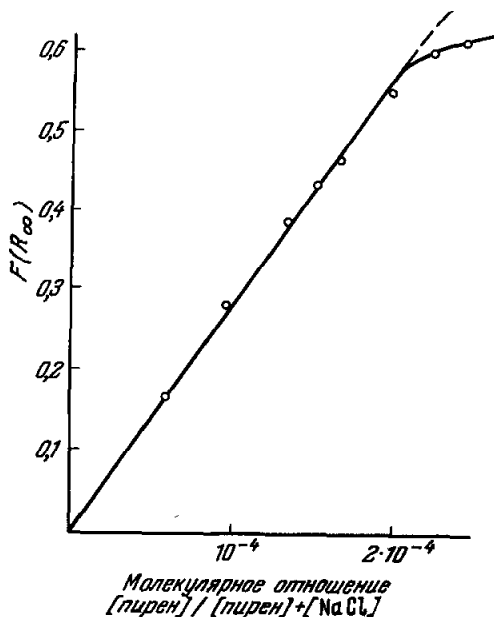


Рис. 5. Граничная прямая Кубелки—Мунка.

Зависимость полосы отражения пирена у $29\,500\text{ см}^{-1}$ от молярного отношения. Пирен был в виде молекулярного соединения с 8-тринитробензолом, адсорбированном на безводном NaCl (средняя величина зерна 1 мк).

пирена у $29\,500\text{ см}^{-1}$ на высушенном NaCl в качестве адсорбента. Средний диаметр зерна NaCl, определенный по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (метод БЭТ), составлял около 1 мк . До $x = 2 \cdot 10^{-4}$ ход кривой линейен, после чего кривая загибается. Место, когда она загибается, существенно зависит от величины зерна адсорбента; при очень мелком зерне (SiO_2 , MgO и т. д.) линейная область может простираться до $x \ll 10^{-3}$. Загиб кривой показывает, что приближается насыщение покрытия поверхности адсорбента первым мономолекулярным слоем. Наоборот, из этой концентрации насыщения можно определить удельную поверхность адсорбента¹⁷. Если пересчитать измеренные значения, лежащие в линейной области, на концентрацию $x = 2 \cdot 10^{-4}$, умножая на каждое соотношение концентраций на основании пропорциональности $F(R_\infty)$ и x , то получаем значения $F(R_\infty)$, разбросанные между 0,592 и 0,544. Разброс измеренных значений

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n-1}}$$

составлял 3,2%, усредненная ошибка среднего значения $\sigma_D = \sigma/n$ была

около 1,3%. Разброс сильно зависит от содержания влаги в образцах и от равномерности распределения адсорбата на адсорбенте (продолжительность перемалывания). При благоприятных соотношениях разброс фотометрического определения можно снизить до 1—2% *). Если имеются отклонения от линейного закона (2) уже при очень малых концентрациях, то это указывает, как и при истинных отклонениях от закона Ламберта — Бера, на ассоциативные или диссоциативные процессы на поверхностях раздела фаз. Из таких отклонений можно, например, определить константу диссоциации адсорбированных молекулярных соединений ²⁰.

5. СПОСОБНОСТЬ К ОТРАЖЕНИЮ РАЗЛИЧНЫХ БЕЛЫХ СТАНДАРТОВ

При исследовании химических проблем, связанных с измерениями отражения, часто вынуждены так выбирать белый стандарт, чтобы появлялись или избегались определенные взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, например, кислотно-основные реакции, комплексообразование, обмен лигандами и т. д. Поэтому желательно измерить способность к отражению возможно большего числа белых стандартов во всей доступной спектральной области, так как заметное собственное поглощение белых стандартов исказит спектр образца, подобно тому как собственное поглощение растворителя искажает спектр при измерениях пропускания.

До сих пор не существует стандарта, диффузное отражение которого было бы хорошо воспроизводимо и составляло в спектральной области от 2,5 мк до 200 мк более чем 95%. Наилучше воспроизводимым белым стандартом считается в общем свеженадымленный MgO, абсолютное диффузное отражение которого

$$R'_{\infty} = \frac{\Phi_{\text{пад}}}{\Phi_{\text{отр}}} \quad (3)$$

многими авторами было измерено с точностью приблизительно до $\pm 0,5\%$ ²¹. Однако его отражающая способность изменяется со временем, особенно в ультрафиолетовой области. Правда, стандарты в виде молочного стекла, имеющиеся в продаже, постоянны, но их отражательная способность падает круто выше $30\,000\text{ см}^{-1}$. Поэтому мы применяли в качестве стандарта кварцевую ювету из супрасила с матированными окошками, которая наполнена порошкообразным супрасилом с диаметром зерен около 1 мк и была сплавлена в азоте **).

Этот стандарт легко очищать; он показывал постоянную отражательную способность, будучи приставлен всегда в одном положении к отверстию для образцов отражательной приставки бекмановского спектрофотометра ДК-2. Он был однократно проверен относительно свеженадымленного MgO, усредненная из литературных данных абсолютная отражательная способность которого R'_{∞} воспроизведена на рис. 6. Для области частот выше $30\,000\text{ см}^{-1}$, для которой не приводятся значения в литературе, произвольно принят линейный спад от 0,950 при $30\,000\text{ см}^{-1}$ до 0,800 при $45\,000\text{ см}^{-1}$. Последнее значение выбрано таким образом, чтобы R'_{∞} для наилучших отражающих в ультрафиолетовой области веществ (например, MgSO_4) не превышало 1 в ультрафиолетовой области. Значения, измеренные относительно супрасилового стандарта, затем

*) Фотометрическое определение концентрации измерением диффузного отражения применяется, например, для оценки бумажных хроматограмм ¹⁸ или для рутинаната-анализа ¹⁹.

***) Изготовлен на заводе плавленого кварца «Геркус» в Ганану.

пересчитывались с помощью значения R'_{∞} напыленного MgO в абсолютные значения диффузной отражательной способности.

Измеренные вещества обезвоживались в общем в течение двух часов при температуре, приведенной на рис. 6, охлаждались в эксикаторе над

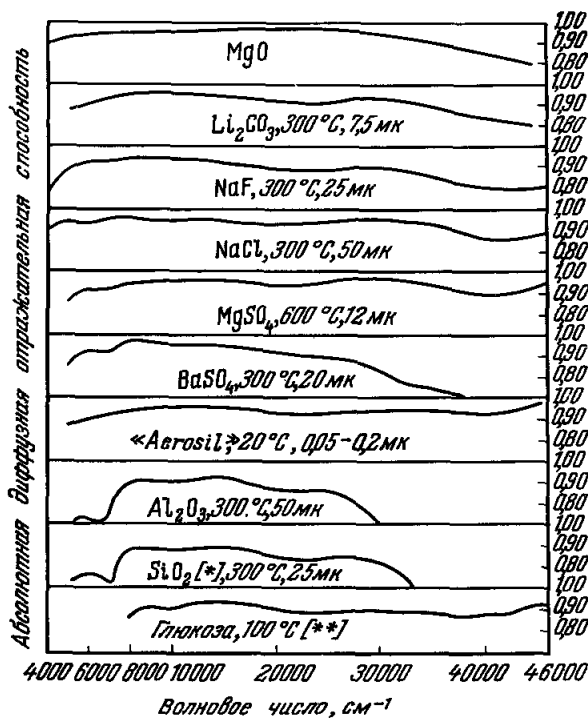


Рис. 6. Зависимость от длин волн абсолютной диффузной отражательной способности некоторых белых стандартов, отнесенной к абсолютной диффузной отражательной способности надымленного MgO (самая верная кривая).

Кроме этого, указывается температура высушивания и максимальная величина зерна. [*] — силикагель; [**] — величина зерна не измерялась.

Для наиболее важных веществ приведены кривые на рис. 6. Измерения давали абсолютные значения, пересчитывавшиеся по уравнению (4):

$$R'_{\infty \text{ образец}} = \frac{R_{\infty \text{ образец}}}{R_{\infty \text{ супрасил}}} \frac{R_{\infty \text{ супрасил}}}{R_{\infty \text{ MgO}}} R'_{\infty \text{ MgO}} \quad (4)$$

Подобно NaCl ведут себя KCl, KBr и CaF₂. KJ содержит часто следы йода и поэтому всегда требует перекристаллизации в отсутствие воздуха. Отражательная способность свежесажденного BaSO₄ в коротковолновом УФ существенно лучше, чем приведенная на рис. 6. Примечательна малая отражательная способность силикагеля и Al₂O₃ выше 30 000 см⁻¹, что предположительно следует приписать загрязнениям, так как, например, аэросил*) обладает исключительно высокой отражательной способностью. Поскольку аэросил можно получить с зернами различной величины, он особенно хорошо подходит для определенных целей в качестве стандарта²². Так как полученные кривые приведены к измеренной абсолютной отражательной способности надымленного MgO, они могут

*) Аэросил фирмы «Дегусса» (ФРГ) — химически чистая кремниевая кислота.

P₂O₅, перемалывались два часа в агатовой микро-ступке (емкость 50 мл) перемалывающим шаром из твердого сплава (карбид вольфрама + кобальт)^{21a} на вибрационной мельнице и непосредственно после этого измерялись. Всегда применялись наиболее чистые вещества, которые имелись в продаже. Величина зерна оценивалась измерительным микроскопом; отказывались от более тонкой пульверизации длительным перемалыванием, а также от статистического усреднения величины зерна, так как измеренные кривые и без того должны были служить только для качественной оценки отражательной способности белых стандартов. Поскольку эти кривые зависят еще от величины зерна, распределения величины зерна и влажности, зависят от чистоты и происхождения препаратов, они в общем количественно невоспроизводимы.

более или менее отклоняться в коротком ультрафиолете от истинных кривых. В дополнение к этим измерениям мы исследовали, какой толщины должен быть образец, чтобы выполнялось условие бесконечной толщины слоя, содержащееся в уравнении (1). Это доступно проверке, если измерять отражательную способность R исследуемого образца с выбираемой толщиной слоя спереди сильно поглощающего фона (сажа, черный бархат) относительно того же порошка спереди непоглощающего фона (металлического зеркала). Если R заметно отличается от 1, то слой еще пропускает лучи. Эта проверка проведена на порошках аэросила различной величины зерна, с достаточно узкими пределами распределения. Поверхность, определенная по методу БЭТ для трех образцов, составила 38, 106 и 376 м²/г. У аэросила, не имеющего «внутренней поверхности» (поры и т. д.), средняя величина зерна обратно пропорциональна поверхности, определенной по методу БЭТ. Толщина слоя была выбрана в 1 см. Измерения показали, что образец наиболее грубозернистый (поверхность 38 м²/г, величина зерна 500—2000 Å) непрозрачен до 2,4 мк, в то время как образцы с величиной зерен от 140 до 560 Å и от 50 до 200 Å уже начинают пропускать при 1 или 0,7 мк. При 2,4 мк R составляет еще 92 или 70%. Это соответствует известной наибольшей проникающей способности длинноволновой радиации для рассеивающих материалов (ИК фотография). При измерении в близкой ИК области и при очень тонко измельченном порошке следует поэтому увеличить толщину слоя до 1 см или даже еще больше, если применять функцию Кубелки — Мунка (1).

6. КОЭФФИЦИЕНТ РАССЕЙНИЯ

При выводе функции Кубелки — Мунка (1) предполагается монохроматическое излучение. Теория, следовательно, ничего не говорит о том, зависит ли от длины волны коэффициент рассеяния s , определяемый уравнением (1). Поскольку речь идет о многократном рассеянии на плотно уложенных частицах различной формы и величины, невозможно предсказать ничего определенного о зависимости s от длины волны. Теория Ми²⁴ светового рассеяния плоской волны на изотропных шариках на больших расстояниях относится к однократному рассеянию и прямо не может быть применена к этой проблеме²⁵. Наоборот, зависимость от длины волны коэффициента рассеяния из функции Кубелки — Мунка можно оценить экспериментально, если доступны значения k из измерения пропускания. При этом предполагается, что на спектры не повлияли взаимодействия, вызванные сольватационными и адсорбционными силами. Такой случай имеет место для упомянутого выше стеклянного фильтра ВГ-36. Чтобы получить одновременно зависимость коэффициента рассеяния от средней величины зерна, были изготовлены четыре образца при различной продолжительности перемалывания (1, 2, 4 и 14 часов). Они были сфотографированы на измерительном микроскопе в возможно тонком слое, и было измерено по меньшей мере 500 частиц на одном образце. Из этого уравнения (5)²⁶ была рассчитана средняя величина зерна *) (n_i — число, d_i — диаметр частиц)

$$V\bar{d}^2 = \sqrt{\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i}} \quad (5)$$

Для четырех образцов получились следующие средние величины зерен

*) Для простоты мы применяем выражение «средняя величина зерна» вместо сложного, но корректного обозначения «корень из среднего квадрата величины зерна».

Образец 1: $\sqrt{\bar{d}^2} = 4,2$ мк, образец 2: $\sqrt{\bar{d}^2} = 2,4$ мк, образец 3: $\sqrt{\bar{d}^2} = 1,5$ мк, образец 4: $\sqrt{\bar{d}^2} = 1,1$ мк.

Рис. 7, а показывает распределение величины зерна самого мелкого образца 4. Наиболее грубые образцы показали более сходное распределение, однако максимумы были плоскими и широкими.

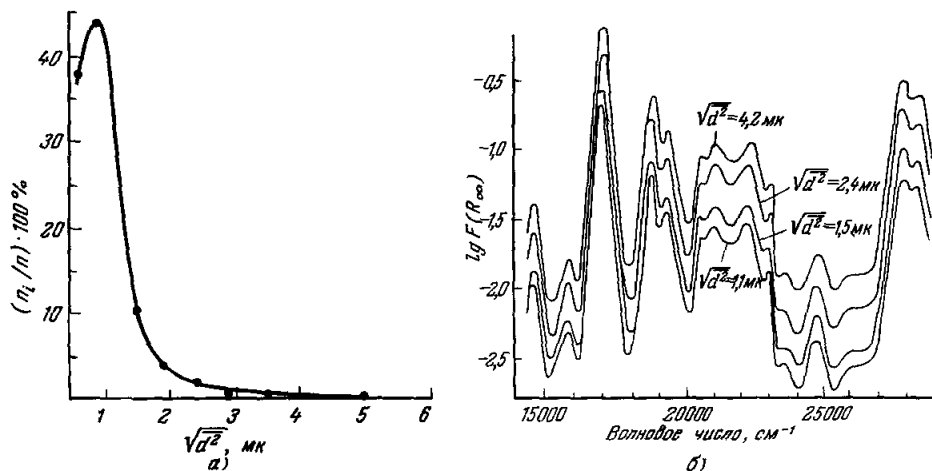


Рис. 7. а) Распределение величины зерна перемолотого дидимового стекла (образец 4, $\sqrt{\bar{d}^2} = 1,1$ мк) (распределение ниже 1 мк не может быть определено микроскопически). б) Влияние величины зерна (корень из среднего квадрата величины зерна) на спектр отражения истертого дидимового стекла, измеренный относительно МО.

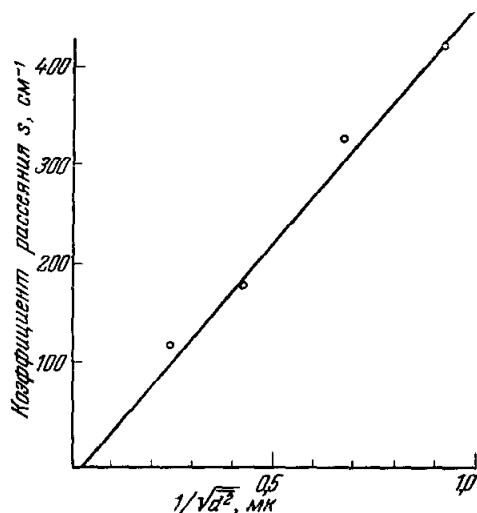


Рис. 8. Зависимость коэффициента рассеяния s от величины зерна, измеренная на образце, описанном на рис. 7, б.

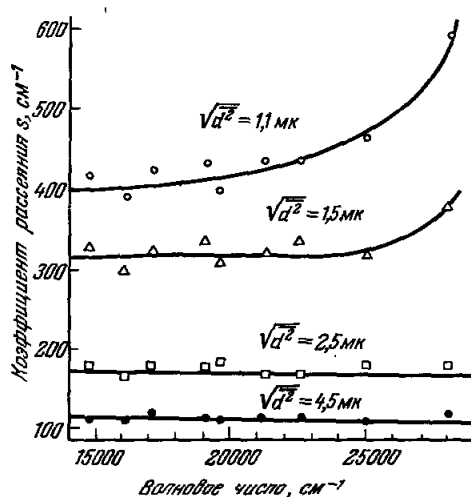


Рис. 9. Зависимость коэффициента рассеяния от длины волны для различных величин зерна.

Измерен образец, описанный на рис. 7, а.

Спектры отражения этих четырех образцов, измеренные при одинаковых условиях, относительно одинакового стандарта (MgO) показаны на рис. 7, б. Спектральная ширина щели при измерении на пропускание составляла 18 см^{-1} ; она могла быть сохранена также при измерении

отражения путем усиления фототока и была постоянной от 14 000 до 28 000 см^{-1} . Измерения осуществлялись на цейссовском спектрофотометре РМQII с насадкой на отражение RA2²⁷. Коэффициент рассеяния s , оцененный из измерений отражения совместно со значениями, известными из измерения поглощения, обратно пропорционален средней величине зерна (рис. 8), что уже наблюдалось ранее²⁶.

Зависимость коэффициента рассеяния s от длины волны при различных средних величинах зерна показана на рис. 9. Видно, что s для крупных порошков в видимой области практически не зависит от длины волны, как и подразумевалось с самого начала. У более мелких порошков заметен все же отчетливый подъем коэффициента рассеяния при больших волновых числах, хотя здесь разброс точек значительно больше. Эта зависимость коэффициентов рассеяния от длины волны означает, естественно, искажение спектров в коротковолновой области, определяемых из функции Кубелки — Мунка при предположении о постоянстве s , однако его искажение не очень большое, что, например, видно из рис. 1.

7. ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ

Как следует из рис. 4, спектр отражения адсорбированного вещества (например, антрацен на NaCl) сильно изменяется под действием влажности не только в отношении своей колебательной структуры, но также и в отношении своей интенсивности. В примере, приведенном на рис. 4, дело идет о вытеснении адсорбата с поверхности молекулами воды. Это наблюдалось также и в других случаях^{11,12}. Дипольные силы и водородные связи должны при этом играть определенную роль. Однако, когда вытеснения такого рода исключены или маловероятны, часто наблюдают, что образцы темнеют при впуске влажного воздуха. Это имеет место также для самих веществ. Поскольку можно было ожидать, что такого

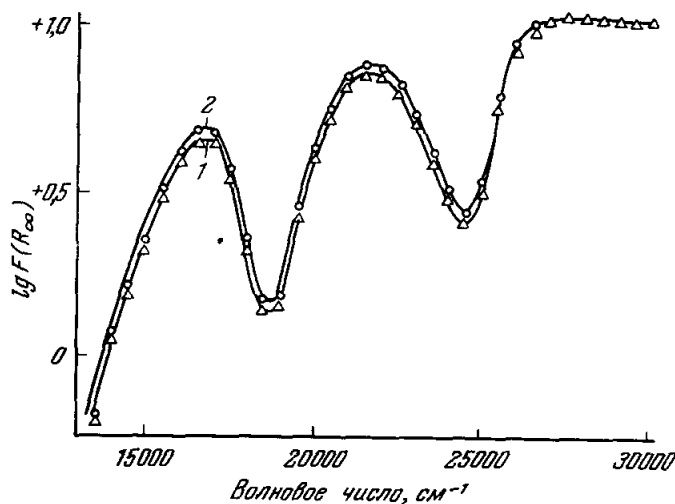


Рис. 10. Спектры отражения Cr_2O_3 , измеренные относительно NaCl.

Кривая 1 — безводный материал; 2 — Cr_2O_3 , помещенная на 24 часа при комнатной температуре в атмосферу, насыщенную парами воды.

рода эффекты зависят от того, хорошо или плохо растворимо вещество в воде, было проведено несколько опытов с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Cr_2O_3 в качестве образцов и NaCl и CaF_2 в качестве стандартов.

Образцы и стандарты весьма тщательно высушивались и измерялись при полном отсутствии воздуха. После этого кварцевая покровная пластинка осторожно отнималась, образец подвергался действию атмосферы с определенным парциальным давлением водяных паров; после некоторого времени он вновь покрывался и снова измерялся. При этом имело место следующее: спектр чистого Cr_2O_3 , измеренного относительно высушенного NaCl как стандарта, почти не изменился, если образец выдерживали при комнатной температуре 24 часа в атмосфере, насыщенной парами воды (рис. 10).

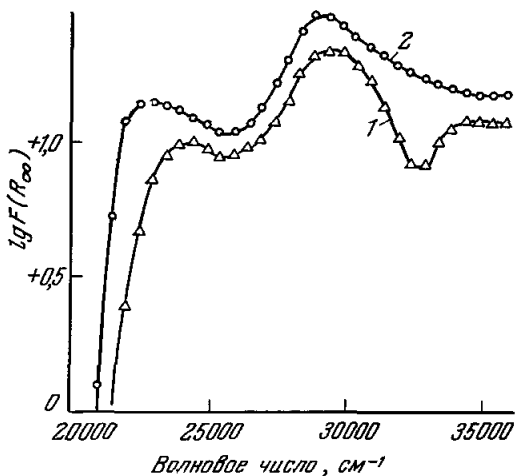


Рис. 11. Спектр отражения K_2CrO_4 , измеренный относительно NaCl .

Кривая 1 — безводный материал; 2 — K_2CrO_4 , помещенная на 24 часа при комнатной температуре в атмосферу, насыщенную парами воды.

Наоборот, поглощение чистого K_2CrO_4 при таких же условиях сильно возросло (рис. 11). Если смешать со стандартом CaF_2 , плохо растворимым в воде, Cr_2O_3 , то она показывает заметные изменения спектра лишь после длительного пребывания на

воздухе, насыщенном парами воды. Эти изменения в большей части можно обратить, помещая образец вместе с P_2O_5 в вакуум (рис. 12). У смеси

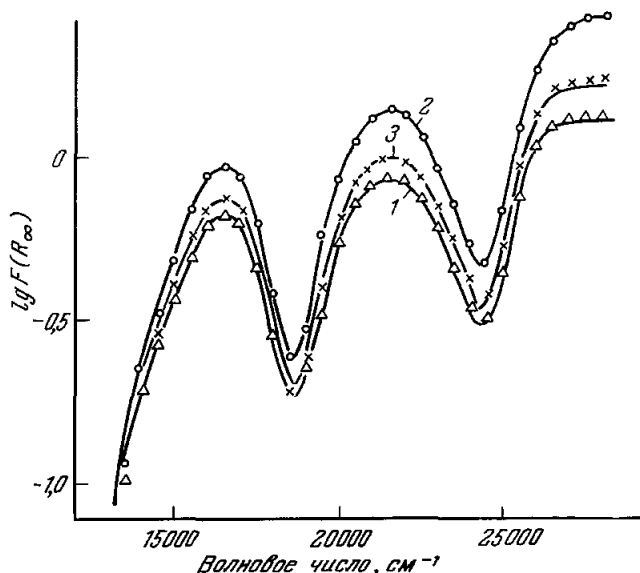


Рис. 12. Спектры отражения смеси из Cr_2O_3 и CaF_2 ($C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,902$ моль/л), измеренные относительно CaF_2 .

Кривая 1 — безводный материал; 2 — после 76-часовой обработки воздухом, насыщенным парами воды; 3 — после 7 дней в вакууме над P_2O_5 .

$\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{CaF}_2$ происходит также повышение поглощения, если высушенный образец выставить в атмосферу, содержащую пары воды; эти изме-

нения, однако, необратимы. Смешанные со стандартом NaCl, хорошо растворимым в воде, как Cr_2O_3 , так и K_2CrO_4 уже после часа сохранения над 40% H_2SO_4 ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 11 \text{ тор}$) обнаруживают значительное повышение полос, которое может быть только незначительно обратимо при последующем помещении в вакуум над P_2O_5 .

Эти наблюдения можно истолковать следующим образом. Если исследуемый порошок плохо растворим в воде, как Cr_2O_3 и CaF_2 , то действие воды состоит, очевидно, только в том, что она конденсируется в порах порошка и там частично вытесняет воздух. Так как коэффициент рассеяния зависит от отношения коэффициентов преломления образца и окружающей среды, а это отношение из-за проникновения воды уменьшается, то коэффициент рассеяния падает, а с ним по уравнению (1) возрастает $F(R_\infty)$. Этот эффект должен быть в большой степени обратим, как это наблюдается для самого Cr_2O_3 и для $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2$. То обстоятельство, что изменение спектра нельзя полностью обратить, должно быть объяснено тем, что конденсированная вода из мельчайших пор может быть удалена обратно только с большим трудом. У порошков, таких, как K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl}$, растворимых в воде, возникают добавочные эффекты рекристаллизации, которые вызывают увеличение зерна и тем самым также повышение поглощения вследствие увеличения глубины проникновения излучения⁴. Эти эффекты не могут быть, естественно, сделаны обратимыми последующим высушиванием; они, кроме того, должны быть существенно большими, чем упомянутые выше. Внешне рекристаллизация иногда заметна в том, что первоначально рыхлый порошок, вдавленный в измерительную ячейку, стягивается под влиянием влажного воздуха в твердый диск. Независимо от этого, впуск паров воды может привести к реакциям на фазовой границе (гидратация ионов, смещение равновесия хемосорбции и др.), которые сопровождаются очень сильными добавочными изменениями спектра, на что уже указывалось. В общем можно рекомендовать выбирать водонерастворимые стандарты, если этому не препятствуют другие соображения. Следует предпочитать работать, как правило, при полном исключении воды. Это требует существенно больших экспериментальных усилий.

8. ПОДРОБНОСТИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

Выпускаемые фирмами спектрофотометры снабжены, как правило, особой приставкой для измерения диффузного отражения²⁷, а именно, для направленного или для диффузного излучения через сферы Ульбрихта. В последнем случае условия облучения при измерении образца и стандарта надо сохранять постоянными, так как иначе появляются так называемые «шаровые ошибки», которые могут быть значительными²⁷.

Существенная трудность измерения состоит в том, чтобы изготовить воспроизводимые образцы с равномерной плоской поверхностью и одинаковой плотностью упаковки. Для этого наполняют измеряемым порошком ячейку образца таким образом, чтобы она была неплотно наполнена, и вдавливают затем полированным, тщательно высушенным металлическим поршнем, который точно подогнан, в ячейку образца. Вместо этого можно покрыть порошок куском глянцевой бумаги и разглаживать круглой стеклянной палочкой. Изготовление совершенно безводных образцов подробно описывалось ранее¹¹. Оно хлопотливо и должно проводиться весьма тщательно, поскольку, как упоминалось, влага может сильно изменить результаты измерений. Процесс перемалывания в шаровой мельнице для разбавления измеряемого образца белым стандартом следует также по возможности стандартизовать, если дело идет о срав-

нительных и количественных фотометрических измерениях. В качестве пригодных оказались фарфоровые чаши для перемалывания (емкость 250 мл) с двумя большими или шестью малыми фарфоровыми шарами. Для перемалывания более жесткого материала следует отдать предпочтение чаше из агата с агатовыми шарами или шарами из твердого сплава (карбид вольфрама + кобальт). В пределах одной серии измерений нужно применять всегда для перемалывания чаши того же типа с теми же шарами, если измерения должны быть количественно воспроизводимыми. Величина зерна перемалываемого материала существенно зависит от рода и числа шаров. Даже число оборотов шаровой мельницы следует в пределах одной серии измерений тщательно выдерживать постоянным, как и продолжительность перемалывания. Стандарт необходимо готовить и обрабатывать точно так же, как образец. Время перемалывания может быть различным в различных случаях, в зависимости от желаемой цели

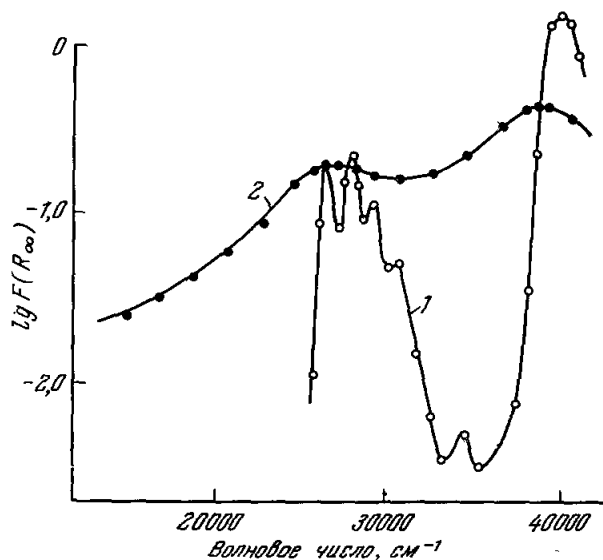


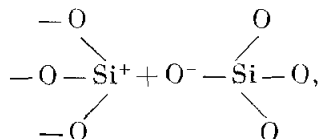
Рис. 13. Спектры отражения антрацена на SiO_2 ($x = 5 \cdot 10^{-4}$).
Кривая 1 — SiO_2 непросушенный; 2 — SiO_2 , высушенный в течение 1 часа при 600°C .

и твердости материала. Для равномерной адсорбции исследуемого вещества поверхностью стандарта перемалывают его по меньшей мере шесть часов, лучше всю ночь. Для достижения по возможности наибольшей тонкозернистости зерна перемалывают от 12 до 14 часов; более продолжительное перемалывание, как правило, нецелесообразно, так как мелкие зернышки снова начинают слипаться и устанавливается стационарное состояние величины зерна и его распределения. При длительном перемалывании нет возможности избежать незначительной обдирки чаш для перемалывания и шаров. Систематические исследования показали, что это обдирание не влияет на измерения в пределах точности метода: значения $F(R_\infty)$ остаются постоянными в пределах от 1 до 2%, если продолжительность перемалывания удлинить за достижение стационарного состояния.

При выборе стандарта для разбавления измеряемого образца следует принимать во внимание, чтобы он не реагировал со стандартом. Так, кислоты, адсорбированные на MgO или карбонатах, давали спектр соли; наоборот, соли, адсорбированные на кислотом Al_2O_3 , дали наложенные спектры кислоты и соли. Впуск влаги оказывает различное воздействие,

так как гидратация ионов на поверхности может вызвать добавочное изменение спектров.

Многие стандарты нельзя применять для адсорбции органических веществ в хорошо высушенном состоянии. Так, например, силикагель уже после часового высушивания при 600° С становится столь активным, что некоторые органические, в особенности ароматические вещества, при перемалывании с силикагелем существенно разлагаются. По-видимому, возникшие при прокалке силикагеля мостики Si — O — Si в процессе механического перемалывания разрываются и образуются активные центры



с которыми могут реагировать органические вещества^{28, 29}. В этом смысле, пожалуй, можно понять действие смеси из SiO₂ и Al₂O₃, которую применяют в широком масштабе в технике как катализатор крекинга (рис. 13).

Примечание редактора. Статья Г. Кортюма с соавторами недостаточно полно отражает развитие работ в данной области. В частности, в ней отсутствует упоминание о трудах советских исследователей, хотя они проводились одновременно с цитируемыми в статье работами или даже им предшествовали. Так, в 1930 г., за год до опубликования формулы Кубелки — Мунка М. М. Гуревичем была выведена и опубликована, в сущности аналогичная, формула, расчет по которой приводил к хорошему согласию с опытными данными (М. М. Гуревич, Phys. Zs. **31**, 753 (1930)). Для заполнения пробела статьи в отношении советских работ ниже приводится список дополнительной литературы по теме статьи³⁰⁻³⁸.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kubelka, F. Munk, Z. techn. Phys. **12**, 593 (1931).
2. P. Kubelka, J. opt. Soc. Amer. **38**, 448 (1948).
- 2a. Краткий обзор теории и применения функции Кубелки — Мунка см. в работах³ и⁴.
3. G. Kortüm, Rev. univ. Mines, Ser. 9, **15**, 495 (1959).
4. G. Kortüm, J. Vogel, Z. phys. Chem., N. F. **18**, 110 (1958).
5. G. Kortüm, H. Schöttler, Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 353 (1953).
6. G. Kortüm, G. Schreyer, Z. Naturforsch. **11a**, 1018 (1956).
7. G. Kortüm, J. Vogel, Z. phys. Chem. N. F. **18**, 230 (1958).
8. A. S. Makas, J. opt. Soc. Amer. **52**, 43 (1962).
9. G. Kortüm, G. Schreyer, Angew. Chem. **67**, 694 (1955).
10. H. П. Перкампс, Z. phys. Chem., N. F. **13**, 278 (1957); **19**, 206 (1959).
11. G. Kortüm, J. Vogel, W. Braun, Angew. Chem. **70**, 651 (1958).
12. G. Kortüm, J. Vogel, Chem. Ber. **93**, 706 (1960).
13. G. Kortüm, Trans. Farad. Soc. **58**, 1624 (1962).
14. G. Kortüm, G. Bayer, Z. phys. Chem. N. F. **33**, 254 (1962).
15. G. Kortüm, Trans. Farad. Soc. **58**, 1624 (1962).
16. G. Kortüm, W. Braun, Liebigs Ann. Chem. **632**, 104 (1960); G. Kortüm, M. Kortüm-Sөiler, S. D. Bailey, J. phys. Chem. **66**, 2439 (1962).
17. G. Kortüm, D. Oelkrug, Z. phys. Chem., N. F. **34**, 58 (1962).
18. G. Kortüm, J. Vogel, Angew. Chem. **71**, 451 (1959).
19. G. Kortüm, G. Herzog, Z. analyt. Chem. **190**, 239 (1962).
20. G. Kortüm, W. Braun, Z. phys. Chem., N. F. **18**, 242 (1958); **28**, 362 (1961).
21. Ср., например: F. Benford et al., J. Opt. Soc. Amer. **38**, 445 (1948); W. E. K. Middleton, C. L. Sanders, ibid. **41**, 419 (1951); C. L. Sanders, W. E. K. Middleton, ibid. **43**, 58 (1953); J. T. Gier et al., ibid. **44**, 558 (1954); P. A. Tellex, J. R. Waldron, ibid. **45**, 19 (1955).
- 21a. Firma Alfred Fritsch, Idar — Oberstein.

22. Ср. G. Kortüm, H. Koffer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 67 (1963).
23. E. Wagner, H. Brünner, Angew. Chem. 72, 744 (1960).
24. G. Mie, Ann. d. Phys. 25, 377 (1908).
25. Ср. W. Jaenicke, Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 60, 163 (1956).
26. Ср. G. Kortüm, P. Haug, Zs. Naturforsch. 8a, 372 (1953).
27. Ср. G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. 4. Aufl. Springer-Verlag, Heidelberg, 1962.
28. W. A. Weyl, Research 3, 230 (1950).
29. R. E. Benson, J. E. Castle, J. physic. Chem. 62, 840 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

30. М. М. Гуревич, Phys. Zs. 31, 753 (1930).
31. А. С. Топорец, ЖЭТФ 20, 390 (1950).
32. А. С. Топорец, Оптика и спектр. 1, 90 (1956).
33. А. П. Иванов и А. С. Топорец, ЖТФ 26, 623 (1956).
34. А. П. Иванов и А. С. Топорец, ЖТФ 26, 631 (1956).
35. А. С. Топорец, Оптика и спектр. 4, 494 (1958).
36. А. С. Топорец, Оптика и спектр. 7, 803 (1959).
37. О. П. Гирин и Б. И. Степанов, ЖЭТФ 27, 467 (1954).
38. Г. В. Розенберг, УФН 69 (1) 57 (1959).