

А. В. ИОГАНСЕН

О СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 4 X 1952)

Как известно, законы поглощения лучистой энергии гомогенным веществом

$$E(\nu) \equiv \ln(I^0 / I) = \varepsilon(\nu) c x, \quad (1)$$

$$E(\nu) = \sum_i E_i(\nu) \quad (2)$$

сформулированы для монохроматического излучения. Поскольку любой спектральный аппарат выделяет излучение в некотором конечном интервале частот $\nu_0 \pm \Delta\nu$, соотношения (1), (2), вообще говоря, не справедливы для измеряемых величин $I_{\text{набл}}$. Это влияние недостаточной монохроматичности излучения особенно значительно в инфракрасной спектроскопии, где приходится пользоваться относительно широкими щелями. В связи с быстрым развитием прикладной спектrophотометрии приобретает большое значение разработка методов количественного учета факторов, влияющих на измерение. Без такого учета невозможно сравнение результатов, полученных на различных приборах или в различных условиях, и, следовательно, стандартизация методов анализа. В настоящей работе рассмотрено в общей форме влияние наиболее важного фактора — различной степени монохроматичности излучения — на измерения спектров поглощения.

Введем следующие ограничения. Отсутствуют или учтены систематические ошибки измерений, кроме рассматриваемой (в том числе «действительные» отклонения от закона Бера*). Функция пропускания спектрального аппарата f заметно отличается от нуля только в интервале $\nu_0 \pm \Delta\nu$, причем последний одного порядка с шириной полос поглощения или меньше их. Излучение источника таково, что в том же интервале частот можно считать I^0 постоянным. Если положить

для простоты выкладок $\nu_0 = 0$, $\int_{-\Delta\nu}^{+\Delta\nu} f d\nu = 1$ и обозначить $E(\nu) = E^0 \varphi$, где E^0 — поглощение в точке $\nu_0 = 0$, то

$$I_{\text{набл}} = \int_{-\Delta\nu}^{+\Delta\nu} I f d\nu. \quad (3)$$

Учитывая (1), (2) и постоянство I^0 , получим для n -компонентной смеси:

$$E_{\text{набл}} = -\ln \int_{-\Delta\nu}^{+\Delta\nu} [e^{-E_1^0 \varphi_1} e^{-E_2^0 \varphi_2} \dots e^{-E_n^0 \varphi_n}] f d\nu. \quad (4)$$

* В дальнейшем всегда имеются в виду только «инструментальные» отклонения от закона Ламберта — Бера.

Разлагая экспоненты в ряд, перемножая ряды и вводя обозначения

$$J_i = \int_{-\Delta\nu}^{+\Delta\nu} \varphi_i f d\nu; \quad J_{ij} = \int_{-\Delta\nu}^{+\Delta\nu} \varphi_i \varphi_j f d\nu, \quad J_i^n = (J_i)^n$$

и т. д., имеем:

$$E_{\text{набл}} = -\ln \left\{ 1 - \sum_i J_i E_i^0 + \frac{1}{2!} \sum_{ij} J_{ij} E_i^0 E_j^0 - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} J_{ijk} E_i^0 E_j^0 E_k^0 - \dots \right\}.$$

Вновь разлагая \ln в ряд Тэйлора, получим окончательно:

$$E_{\text{набл}} = \sum_i J_i E_i^0 - \frac{1}{2!} \sum_{ij} (J_{ij} - J_i J_j) E_i^0 E_j^0 + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} (J_{ijk} - J_{ij} J_k - J_{ik} J_j - J_{jk} J_i + 2J_i J_j J_k) E_i E_j E_k. \quad (5)$$

Для чистого вещества или его раствора в прозрачном растворителе

$$E_{\text{набл}} = J_1 E^0 - \frac{1}{2!} (J_{II} - J_I^2) (E^0)^2 + \frac{1}{3!} (J_{III} - 3J_I J_{II} + 2J_I^3) (E^0)^3 - \dots \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) дают в сравнительно удобной форме искомую зависимость измеряемых величин $E_{\text{набл}}$ от действительных спектральных характеристик вещества $E(\nu)$ и практической разрешающей способности спектрального аппарата. Заметим здесь же, что при практических величинах E и $\Delta\nu$ ряды сходятся очень быстро и в большей части случаев достаточно ограничиться одним или двумя членами. Если известны «действительный» спектр поглощения вещества и функция монохроматора f , то при помощи (5) можно вычислить коэффициенты системы уравнений для определения концентраций компонентов в смеси, т. е. для выполнения количественного анализа с данным спектральным аппаратом при заданной ширине щелей. Вычисление коэффициентов необходимо провести лишь однажды, что, повидимому, не более трудоемко, чем «калибровка» прибора по искусственным смесям. Существенно, что решение задачи не ограничено условиями аддитивности поглощения или его пропорциональности концентрации.

При помощи соотношения (5) можно оценить пределы практической применимости законов поглощения (1) и (2). Для этого перепишем (5) в следующем виде:

$$E_{\text{набл}} = \left\{ \sum_i J_i E_i^0 \right\} + \\ + \left\{ \sum_i \left[-\frac{1}{2!} (J_{ii} - J_i^2) (E_i^0)^2 + \frac{1}{3!} (J_{iii} - 3J_{ii} J_i + 2J_i^3) (E_i^0)^3 - \dots \right] \right\} + \\ + \left\{ -\frac{1}{2!} \sum_{ij}^{i+j} (J_{ij} - J_i J_j) E_i^0 E_j^0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^{i+j+k} (J_{ijk} - J_{ij} J_k - J_{ik} J_j - J_{jk} J_i + 2J_i J_j J_k) E_i^0 E_j^0 E_k^0 - \dots \right\}. \quad (7)$$

Первая фигурная скобка представляет собой линейную часть поглощения; вторая и третья — нелинейную, и величина последних является

мерой отклонений от закона Ламберта — Беера (1). Первая и вторая скобки дают аддитивную часть поглощения, а третья, включающая перекрестные члены, — неаддитивную и является мерой отклонений от соотношения (2). В частности, если в пределах полосы пропускания все φ_i , кроме некоторой φ_s , приблизительно постоянны, то при любой φ_s третья скобка в (7) пренебрежимо мала. Другими словами, поглощение смеси всегда аддитивно, если в данном интервале частот отклонения от закона Ламберта — Беера возможны не более, чем для одного компонента (1).

Характер отклонений от соотношения (1) зависит от формы данного участка спектра поглощения. Для симметричной φ :

$$E_{\text{набл}} = (1 - a_1) E^0 + a_2 (E^0)^2 + a_3 (E^0)^3 + \dots \approx (1 - a_1) E^0. \quad (8)$$

В данном случае зависимость коэффициента поглощения от концентрации можно считать поправкой второго порядка, а поправкой первого порядка — некоторое не зависящее от концентрации изменение его величины. Следовательно, отсутствие отклонений от закона Ламберта — Беера не является доказательством близости измеряемых величин к истинным.

Для антисимметричной φ :

$$E_{\text{набл}} = E^0 + b_1 (E^0)^2 + b_2 (E^0)^4 + \dots \approx E^0, \quad (9)$$

т. е. при малых концентрациях коэффициент поглощения стремится к истинному значению.

Для приложения найденных соотношений к конкретным случаям необходимо знать вид функций f и φ . Функция f может быть вычислена или определена экспериментально для данного спектрального прибора. В инфракрасной спектроскопии обычно пользуются настолько широкими щелями, что можно пренебречь как диффракцией на границах пучка, так и абберациями фокусирующей оптики (для внеосевых параболических зеркал). Если выходная щель монохроматора равна монохроматическому изображению входной, что является обычной конструкцией, то f будет иметь вид равнобедренного треугольника. Практически идентичные результаты получаются с f в форме функций ошибок $e^{-h^2 v^2}$.

Контуры полос поглощения почти не исследовались до настоящего времени, но проведенные расчеты показали, что в известных пределах ширины щелей и величины поглощения измеряемые величины относительно мало чувствительны к некоторым различиям в форме полос поглощения. Следовательно, можно предположить, что результаты, полученные ниже для полосы поглощения, описываемой функцией ошибок, типичны для большинства полос, встречающихся в инфракрасных спектрах органических соединений.

Если $\varphi = e^{-p^2(v-m)^2}$, где $p = h/k$; k — ширина полосы поглощения; m — расстояние между центрами f и φ ; $h = 2\sqrt{\ln 2}$, а $f = 1 - |v|$ при $-1 \leq v \leq 1$ и $f = 0$ вне этого интервала, то коэффициенты J в (6) приводятся к следующему виду:

$$J_1 = \frac{1}{2p} \left\{ \sqrt{\pi} [(1+m)\Phi_p(1+m) + (1-m)\Phi_p(1-m) - 2m\Phi_{pm}] - \frac{1}{p} e^{-p^2 m^2} [2 - e^{-p^2} (e^{-2p^2 m} + e^{2p^2 m})] \right\}, \quad (10)$$

где $\Phi_x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ — табулированные интегралы вероятности. В вы-

ражения для J_{II} , J_{III} и т. д. вместо p войдут $p\sqrt{2}$; $p\sqrt{3}$ и т. д. При помощи (10) не представляет труда вычислить $E_{набл}$ в каждом отдельном случае. Общего вида выражения мы не приводим из-за громоздкости. Для измерений в максимуме полосы поглощения ($m = 0$)

$$J_1 = \frac{1}{p} \left[V\pi\Phi_p - \frac{1}{p} (1 - e^{-p^2}) \right]. \quad (11)$$

Можно получить и значительно более простое выражение, положив $f = e^{-h^2v^2}$. Тогда

$$J_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2v^2} e^{-h^2v^2} dv \bigg/ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h^2v^2} dv = (1 + k^{-2})^{-1/2}. \quad (12)$$

Оба выражения (11) и (12) приводят к практически одинаковым результатам. Например, при равной ширине полос поглощения и пропускания ($k = 1$) получаем $E_{набл} = 0,706 E^0 - 0,038 (E^0)^2$ и $E_{набл} = 0,707 E^0 - 0,039 (E^0)^2$, соответственно. При $k > 1$ можно ограничиться одним членом ряда, т. е.

$$E_{набл} = (1 + k^{-2})^{-1/2} E^0, \quad (13)$$

причем соотношение (13) практически равно применимо к полосам, описываемым функцией ошибок или дисперсионной, и, повидимому, близких к ним по форме.

Замечая, что $1/E_{набл}^2 = (1 + k^{-2})/(E^0)^2$, получим удобный метод экстраполяции к бесконечно узкой щели для определения E^0 .

В случае линейного изменения поглощения ($\varphi = 1 + \alpha v$) коэффициенты J вычисляются без труда, и мы получаем (для «треугольной» функции монохроматора)

$$E_{набл} = E^0 - \frac{\alpha^2}{12} (E^0)^2. \quad (14)$$

При практических величинах α остальные члены ряда пренебрежимо малы.

Было показано (2), что при определенных условиях:

$$\bar{\tau}_{набл} \equiv \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} J_{набл} / J_{набл}^0 dv = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} e^{-E(v)} dv. \quad (15)$$

Положив для простоты $v_2 - v_1 = 1$ и применяя прежний метод разложения, получим

$$-\ln \bar{\tau}_{набл} = L_1 E^0 - \frac{1}{2!} (L_{II} - L_1^2) (E^0)^2 + \frac{1}{3!} (L_{III} - 3L_1 L_{II} + 2L_1^3) (E^0)^3 - \dots \quad (16)$$

Таким образом, величина $-\ln \bar{\tau}_{набл}$, подобно $E_{набл}$, может быть применена для анализа, причем применение не зависящей от разрешающей способности спектрального аппарата интегральной величины может дать в отдельных случаях определенные преимущества.

Поступило
5 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. Z. Robinson, Anal. Chem., 23, 273 (1951). ² J. R. Nielsen et al., Rev. Mod. Phys., 16, 307 (1944).