

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИОННЫХ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КРС

В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб, А.Б.Салюлев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 20
V.Strek@IHE.URAN.RU

Поступила в редакцию 27 июня 2000 г.

В работе дано описание методик для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов с повышенной реакционной способностью и неоднородных по вещественному составу, выполненных на Рамановском микросонде с использованием различных приемов встречи лазерного пучка с заданными участками исследуемых объектов в макрокамере и под микроскопом. Приведены примеры использования методик для исследования солевых плавов ряда галогенидов.

Стрекаловский Виктор Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования и руководитель ЦКП "Состав вещества" Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученый секретарь Совета по научному оборудованию УрО РАН.

Область научных интересов: инструментальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов, точечные дефекты, процессы упорядочения – разупорядочения.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

Салюлев Александр Борисович - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: термодинамика, структура солевых расплавов и плавов, комплексообразование.

Автор более 100 научных работ и 4 изобретений.

Вовкотруб Эмма Гавриловна - кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых плавов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 100 научных работ и 6 изобретений.

Широкие возможности метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) применительно к изучению гетерогенных реакционно-способных в различных условиях образцов в большой степени связаны с возможностями современной аппаратуры, в частности с использованием различных приемов встречи лазерного пучка с заданными участками исследуемых объектов. В работе дано описание методик для регистрации спектров КР образцов с повышенной реакционной способностью и неоднородных по вещественному составу, которые выполнены на базе Раман-анализатора "Микросонд MOLE" французской фирмы Жобен Ивон (источник возбуждения - ионизированный аргоновый лазер с возбуждением спектра при 514,5 нм; напряжение на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ) 1.3 кВ; чувствительность усилителя 2×10^{-9} А; интерференционный фильтр с шириной полосы пропускания 2.5 нм возможность работать с макрокамерой или под микроскопом). Для их описания использован наш опыт по исследованию взаимодействия хлоридов в различных жидких средах, возможного комплексообразования, распределения образующихся веществ на различных участках плавов и т.п.

1. Исследование в макрокамере спектрометра

В этом случае образец находится непосредственно в стеклянном (кварцевом) сосуде, в котором проводили реакцию, закрытом или запаянном (рис. 1). Аппаратура позволяет перемещать

ячейку при помощи подвижного штатива (и микровинтов) в вертикальном и горизонтальном направлениях на 20 мм относительно лазерного пучка, что дает возможность проводить вещественный анализ интересующей зоны реакции (выбранной, например, по изменению цвета этого участка или по усилению сигнала от одной из характеристических линий в спектре КР возможного соединения). При регистрации спектров в этом варианте используется оптическая схема рассеяния под углом 90°.

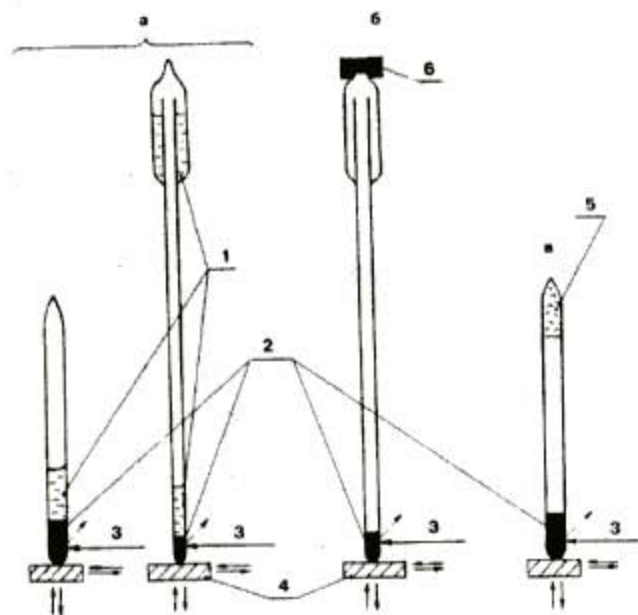


Рис.1. Исследование в макрокамере спектрометра:
 а - вакуированные запаянные кварцевые ячейки;
 б - ячейка после отгонки легколетучего жидкого реагента (инертная атмосфера); в - ячейка после отгонки легколетучего твердого реагента.
 1 - легколетучий жидкий реагент: Cl_2 , HCl или MCl_4 (M - Si, Ge, Sn, Ti, V и т.д.); 2 - солевой плав; 3 - луч лазера; 4 - подвижный штатив (стрелками указаны направления перемещения штатива); 5 - легколетучий твердый реагент: $TaCl_5$, $BiCl_3$, $ZrCl_4$ и т.д.; 6 - резиновая пробка

На рис. 2 представлены, например, спектры КР, полученные при изучении состава плавов в системе $TaCl_5 - MgCl_2$. Линии на рис. 2.а соответствуют спектру КР чистого реактивного пентахлорида тантала. Для участков б и в того же плава линии в спектрах при 161, 187-189, 306 и 387 cm^{-1} не относятся ни к $TaCl_5$, ни к $MgCl_2$ (спектр КР хлорида магния был представлен в работе [1]). Мы относим их к группировкам $[TaCl_6]^-$: Это согласуется с данными, приведенными в работах [2-5]. Таким образом, в солевых плавах $TaCl_5 - MgCl_2$ присутствует соединение $Mg[TaCl_6]_2$, подобное известным $M[TaCl_6]_2$ с M = Ba, Sr и Ca, о котором ранее не сообщалось.

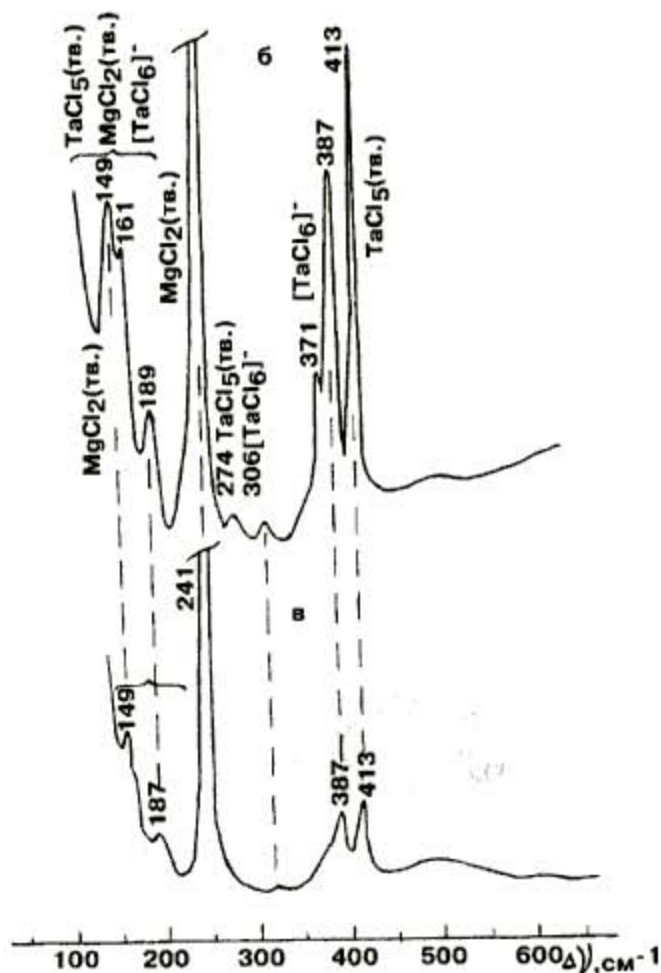
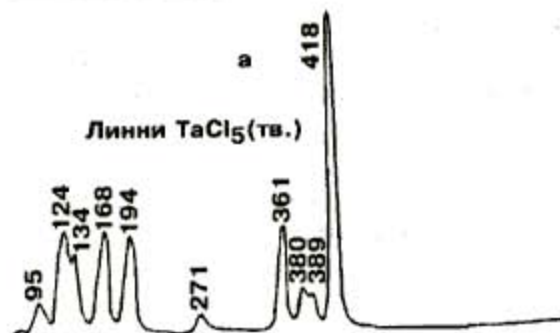


Рис.2. Спектры КР плава $TaCl_5 - MgCl_2$ (на разных его участках), находящегося в запаянной ампуле

Основные достоинства такого неразрушающего метода контроля состоят в следующем:

А - в возможности многократного вещественного анализа одного и того же образца до и после проведения различных реакционных воздействий (температура, давление паров, время и т.д.);

Б - в возможности спектральных исследований малоустойчивых образцов, находящихся в среде агрессивных жидкостей или газов (Cl_2 , HCl , $SiCl_4$ и т.д.), в ряде случаев при повышенных (до 100 атм) давлениях газов, паров;

В - в возможности локального вещественного

анализа образца на выбранных участках, что достигается перемещением реакционного сосуда относительно пучка лазера диаметром порядка 0,1 мм.

2. Регистрация спектров КР под микроскопом (обычный вариант)

Исследование образцов с микро неоднородностями или доступных только в микроколичествах (< 1 мкг) целесообразно проводить под микроскопом спектрометра (рис. 3). Сбор рассеянного излучения в этом случае производится под углом 180° (обратное рассеяние) по отношению к направлению луча лазера (мощностью 0,5-20 мВт), который с помощью оптического микроскопа можно сфокусировать на участке образца площадью до 1 мкм².

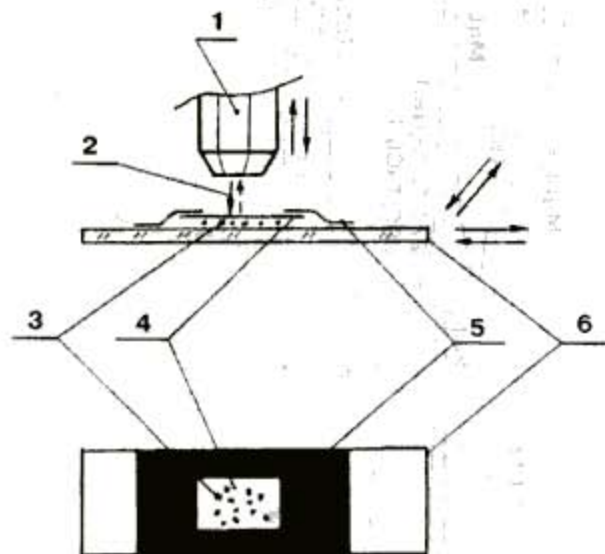


Рис.3. Регистрация спектров КР под микроскопом (обычный вариант):

1 - микроскоп спектрометра; 2 - луч лазера; 3 - частицы исследуемого вещества; 4 - покровное стекло; 5 - липкая лента; 6 - стеклянная пластинка (стрелками указаны направления перемещения пластинки)

Отметим, что используемый микронзонд дает большое преимущество при получении спектров, даже если для исследования образца не требуется микроскоп. Это связано с оптической схемой микроскопа и спектрометра, в соответствии с которой фокусирующая и коллимирующая оптика оптимизированы на очень небольшое пространство. Это означает, что флуоресценция или рассеяние от окошек, стенок и т.п. создает намного меньше помех, чем при стандартном КР эксперименте.

Комплект сменных оптических объективов с увеличением х 5-150 в микроскопе позволяет проводить разнообразные исследования, например точечные исследования интересующей области

поверхности гетерогенного образца и микровключений размером около 1 мкм, которые выбираются по увеличенному изображению на экране спектрометра (в проходящем или отраженном свете). При другом варианте исследования выбирают определенную рабочую частоту, которая характеризует изучаемые неоднородности, и луч сканируется по всей поверхности образца, что позволяет составить карту поверхности с множеством разнообразных включений и получением изображения каждой интересующей области на экране.

При изучении образцов, чувствительных к побочному воздействию паров и влаги воздуха, используют герметичные микрокуветы. Наиболее простая из них показана на рис. 3. Здесь мелкие частицы анализируемого вещества герметично зажимают между двумя стеклянными пластинками. Герметизация пластинок осуществляется в сухом боксе при помощи липкой ленты.

На рис. 4 приведены спектры КР плагов в системах BiCl₃ с LiCl или с NaCl, полученные под микроскопом по методике 2.

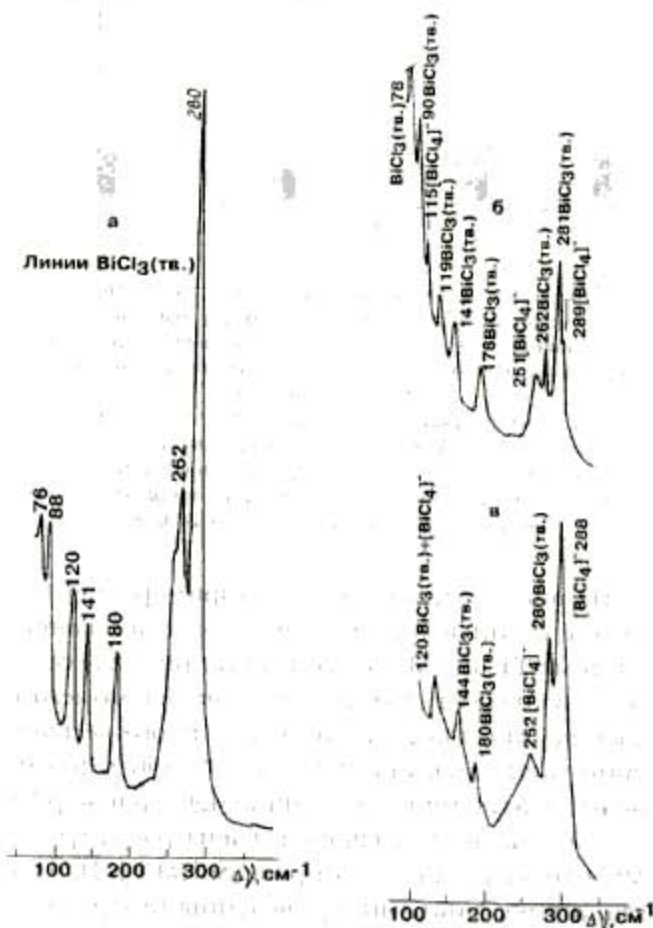


Рис.4. Спектры КР плава BiCl₃ - LiCl на разных его участках (а, б) и плава BiCl₃ - NaCl (в), полученные при съемке под микроскопом

При их анализе следует иметь в виду, что хлориды щелочных металлов, имеющие структуру типа NaCl, не образуют спектров КР первого порядка [1]. Во всех исследованных плавах содержится избыточный (не провзаимодействовавший с LiCl и NaCl) твердый BiCl_3 , имеющий сильные линии в спектре КР (рис. 4,а). Однако локальный анализ на различных микроучастках гетерогенных солевых плавов позволил надежно выявить присутствие соединений LiBiCl_4 и NaBiCl_4 , содержащих тетраэдрическую группировку $[\text{BiCl}_4]$. Для расшифровки спектров использованы данные работ [6,7].

Основные достоинства этой методики:

- многократное (~ в 100 раз) повышение локальности по сравнению с первой методикой дает возможность регистрации спектров тонких поверхностных пленок, микровключений в микропробах, взятых с разных (в том числе - внутренних) участков анализируемого объекта;

- для проведения анализа достаточно микрограммовых количеств вещества;

- использование специальных микрокувет с плоскими стеклянными окнами обеспечивает защиту образца от побочного воздействия кислорода и влаги воздуха.

Недостатки:

- а - сложно или невозможно исследовать образцы при условиях, отмеченных в п. 1 Б;

- б - ограничение возможностей, отмеченных в п. 1 А.

3. Регистрация под микроскопом спектрометра образцов, находящихся в закрытых или запаянных стеклянных (кварцевых) капиллярах

Поскольку запаянный стеклянный капилляр является по сути ампулой малых размеров, этот вариант позволяет сохранить все основные преимущества "ампульного метода" проведения различных операций с реагентами (особенно с легколетучими, жидкими, токсичными и агрессивными, устойчивыми лишь при особых условиях) и проведения их спектроскопического исследования, описанного в первом разделе. В то же время миниатюризация размеров ампулы позволяет подключить для локального вещественного анализа гетерогенных образцов все основные преимущества методики 2, которые дает использование микроскопа. Тонкостенный капилляр диаметром 1-2 мм с образцом закрепляется на стеклянной подставке в горизонтальном положении, как это показано на рис. 5.

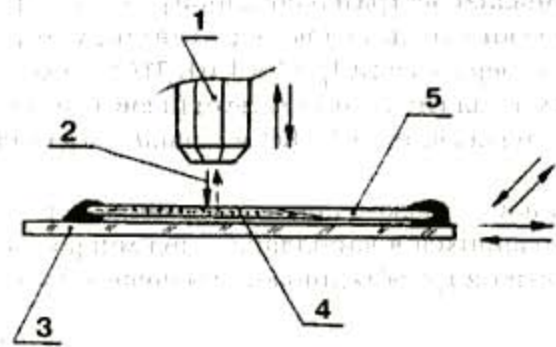


Рис.5. Исследование под микроскопом образца, находящегося в капилляре:

1 - микроскоп спектрометра; 2 - луч лазера; 3 - стеклянная пластинка (стрелками указаны направления перемещения пластинки); 4 - исследуемый образец (например, твердые частицы в жидкой среде); 5 - закрытый или запаянный стеклянный (кварцевый) капилляр

Вертикально падающий луч лазера фокусируется внутри капилляра, а рассеянный собирается под углом 180° . Локальность вещественного анализа здесь, по сравнению с методикой 1, многократно возрастает, однако она ниже достигаемой в методике 2, так как имеются ограничения на использование объективов микроскопа с увеличением, превышающим двадцатикратное.

На рис. 6 приведен спектр КР плава в системе $\text{KCl}-\text{TiCl}_3-\text{TiCl}_4$, полученный под микроскопом по методике 3.

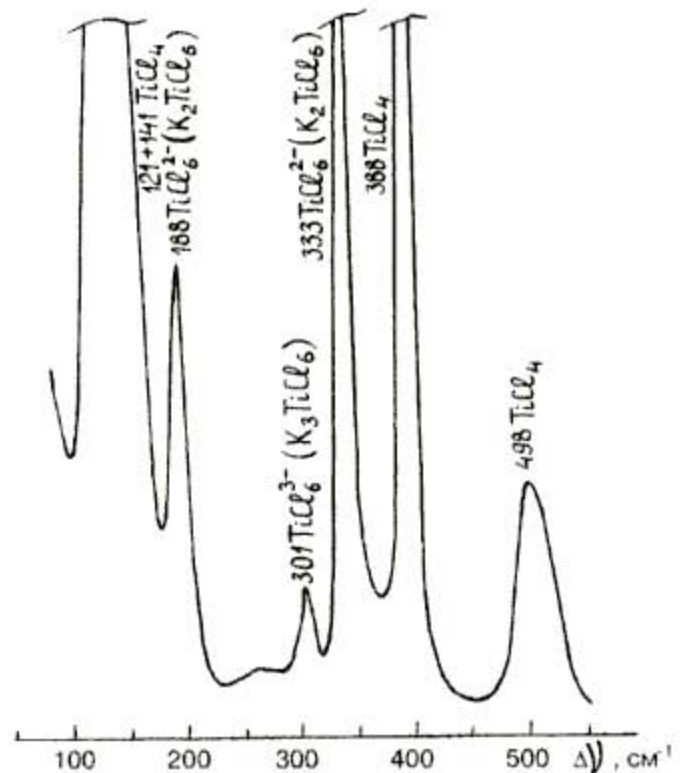


Рис.6. Спектры КР плава $\text{KCl}-\text{TiCl}_3-\text{TiCl}_4$, находящегося в запаянном капилляре (съемка под микроскопом)

Анализ спектра на основании работ [8-11] дает возможность сделать вывод, что в продукте реакции содержатся $TiCl_4$, K_2TiCl_6 и K_3TiCl_6 . Исходный трихлорид титана отсутствует (сплав получен путем сплавления $TiCl_3$ с KCl в запаянном капилляре).

Таким образом, при исследовании образцов, находящихся в капиллярах, под микроскопом спектрометра объединяются основные достоин-

ства, присущие методикам 1 и 2. Однако при этом снижается локальность и чувствительность вещественного анализа по сравнению с методикой 2 и усложняется приготовление образцов.

Из рассмотрения вышеизложенного следует, что потенциальные возможности спектроскопии КРС для вещественного анализа и микроанализа весьма высоки и требуют дальнейшего развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson A., Lo Y.W., Todorochuck J.P. // *Spectroscopy Letters*. 1981. V.14, №2. P.105-116.
2. Применение спектров комбинационного рассеяния /Под ред. А. Андерсона. М.: МИР, 1977. 586 с.
3. Huglen R., Poulsen F.W., Mamantov G., Begun G.M. // *Inorganic Chemistry*. 1979. V.18, № 9. P. 2551-2555.
4. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Third Edition. New York- Brisbane-Toronto: Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, 1978. 450 p.
5. Чиканов Н.Д. // *Ж. неорган. химии*. 1981. Т.26, № 3. С.752-755.
6. Denchik E., Nyburg S.C., Ozin G.A., Szymanski J.T. // *J. Chem. Soc. (London)*. 1971. Ser. A. № 20. P.3157-3159.
7. Fung K.W., Begun G.M., Mamantov G. // *Inorganic Chemistry*. 1973. V.12, № 1. P.53-57.
8. Fraser G.V., Chalmers J.M., Charlton V., Cudby M.E.A. // *Solid State Communic.* 1977. V.21, № 10. P.933-936.
9. Chassaing E., Lucazeau G., Lorthiour G. // *Z. anorg. and allgem. Chemie*. 1980. Bd. 468, Hf.9. S. 235-240.
10. Salyulev A.B., Vovkotrub E.G., Strekalovsky V.N. // *Spectrochimica Acta*. 1992. V.48 A, № 7. P.1041-1044.
11. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. // 18-е Чугаевское совещание по химии координационных соединений: Тез. докл. Москва, 1996. С.108.

* * * * *