

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ – ОБОСНОВАНИЕ КОРРЕКТНОСТИ МЕТОДИКИ

Т.А.Бульбак, Э.В.Сокол, И.Г.Данилова*

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ 98-05-65257) и фонда генерального директора ОИГТИМ СО РАН.

Вестник ОГГГГН РАН № 2(12)2000, т. 2

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_2.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГГГГН РАН

ИК - спектроскопия – один из популярных неразрушающих методов исследования химических соединений. Весьма продуктивным является его использование при идентификации молекул газов, законсервированных внутри структур минералов-клатратов, в частности, кордиерита. Специфика нахождения этого минерала в природе и объективные сложности, препятствующие синтезу крупных монокристаллов $(Mg,Fe)_2[Al_4Si_5O_{18}]$, диктуют необходимость подбора спектральных методик, пригодных для исследования микрокристаллических образцов. Традиционно объектом внимания исследователей являлось поведение молекул H_2O и CO_2 в структуре кордиерита, позднее этот список дополнили N_2 и Ar , а в последние годы - углеводороды. Изучение органических соединений в матрице кордиерита исключает применение стандартных методик, основанных на прессовании порошков в таблетки КВг, поскольку это влечет за собой неизбежное загрязнение пробы парами масел. При работе с порошками синтетических кордиеритов (размер индивидов до 90 мкм) оптимальным был признан метод ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО).

Широкое применение этой методики до сих пор было ограничено затруднениями, возникающими при количественной интерпретации спектров (экспериментально сложно оценить коэффициент поглощения и рассеивания оптического луча образцом). Целью работы является обоснование применимости метода ИКСДО для идентификации и полуколичественного анализа флюидных компонентов (H_2O , CO_2 , C_nH_m) в тонкозернистых порошках кордиеритов. Корректность данной процедуры доказывается путем сопоставления спектров, полученных традиционным методом пропускания для монокристаллических пластин, с ИК спектрами ДО монокристаллов и порошков.

Тесты были выполнены на двух пластинах кордиерита ювелирного качества обр. 86-11 (Сангилен, пироксен-роговиковая фация, 5,5x5x1,1 мм) и обр. Г-155А (Памир, Музкольский комплекс, эпидот-амфиболитовая фация, 5x3,5x0,82 мм). Алгоритм исследования включал ИК-сканирование в неполяризованном излучении неориентированных пластин в режиме пропускания и отражения. Затем образец разрушался до порошка (фракция 0,20 – 0,25 мм) и выполнялась его повторная съемка в режиме отражения. Спектры пропускания представлены в единицах оптической плотности (А), спектры ДО представлены в единицах функции Кубелка-Мунка $F(R)=(1-R)^2/2R$, где R - коэффициент отражения. Применение функции F(R) позволяет проводить количественный анализ спектров аналогично применению закона Бугера-Ламберта-Бера для традиционной методики пропускания. Известно, что рассеивание инфракрасного излучения для одного образца в близлежащей спектральной области изменяется незначительно, поэтому для сопоставления интенсивностей одинаковых по положению полос поглощения различных образцов для полуколичественного анализа ИК спектров ДО можно выбрать внутренний стандарт. Поскольку образцы содержат близкие количества SiO_2 (48 - 49 мас. %), в качестве репера были выбраны интенсивности п.п. обертонов колебаний Si-O-Si каркаса кордиерита ($\nu \sim 1880 \text{ см}^{-1}$). Спектры отражения нормировали по выбранной полосе поглощения.

ИК-спектры пропускания и диффузного отражения пластин и ИКСДО порошков были сняты без кюветы при вакуумировании камеры спектрометра до 10^{-1} тор в интервале 1000–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} на ИК-Фурье спектрометре IFS-113v фирмы "Bruker" с приставкой диффузного отражения. Порошки без растирания и прессования наносили в виде толстого слоя на алюминиевое зеркало.

Объектом детального исследования и сопоставления явилась наиболее информативная область ИК-спектра ($\nu=2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$), в пределах которой проявлены колебания всех основных флюидных компонентов кордиерита - H_2O , CO_2 и C_nH_m . Интервал $\nu=3500-3700 \text{ см}^{-1}$ включает полосы, отвечающие валентным колебаниям канальных молекул H_2O I- и II-типов и, возможно, OH- групп; $\nu=2800-3240 \text{ см}^{-1}$ - область колебаний C-H связей различных углеводородов; $\nu=2235-2500 \text{ см}^{-1}$ - область колебаний C-O связей молекул CO_2 . Все они отчетливо выявляются в пределах спектров, снятых различными методами и прошедших процедуру математической обработки (рис.1, 2).

Очевидно, что эталонные спектры пропускания монокристаллических пластин (1) идентичны математически обработанным спектрам отражения пластин (3) и порошков (4). Они содержат один и тот же набор наиболее интенсивных полос поглощения, смещение которых не превышает 5 см^{-1} . Все полосы

поглощения, зафиксированные методом ИКСДО в пределах спектральной зоны 2000-4000 cm^{-1} , однозначно интерпретируются и соответствуют полосам традиционным для H_2O , CO_2 и C_nH_m . Спектры диффузного отражения в диапазоне 1000-2000 cm^{-1} также содержат значительное количество полос поглощения, но их интерпретация пока затруднена.

Можно сделать вывод, что предлагаемая методика ИКСДО корректна и, следовательно, применима для идентификации флюидных компонентов, локализованных внутри силикатного каркаса. Принципиальным является тот момент, что исследования могут выполняться не только на монокристаллических пластинах, но и на микрочернистых порошках. Последнее обстоятельство открывает широкие перспективы экспериментального изучения кинетики газонасыщения (или дегазации) кордиеритов с использованием микрочернистого материала, поскольку в этом случае резко сокращается время экспозиции опытов. Методика исключает возможность случайного загрязнения проб органическими соединениями и поэтому пригодна для фиксации и идентификации углеводородов даже в микроколичествах.

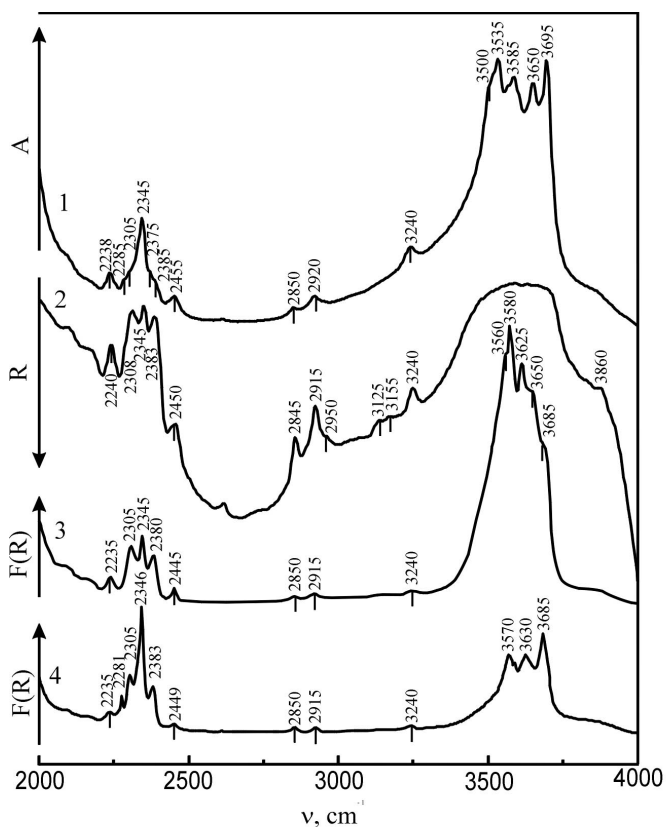


Рис. 1. ИК- спектры кордиерита (обр. 86-11).

- 1- эталонный спектр пропускания монокристаллической пластины;
 - 2- исходный спектр отражения пластины;
 - 3- нормированный спектр отражения пластины;
 - 4- нормированный спектр отражения порошкового образца.
- A- пропускание (оптическая плотность/грамм); R- коэффициент отражения (%); F(R)- функция Кубелка-Мунка.

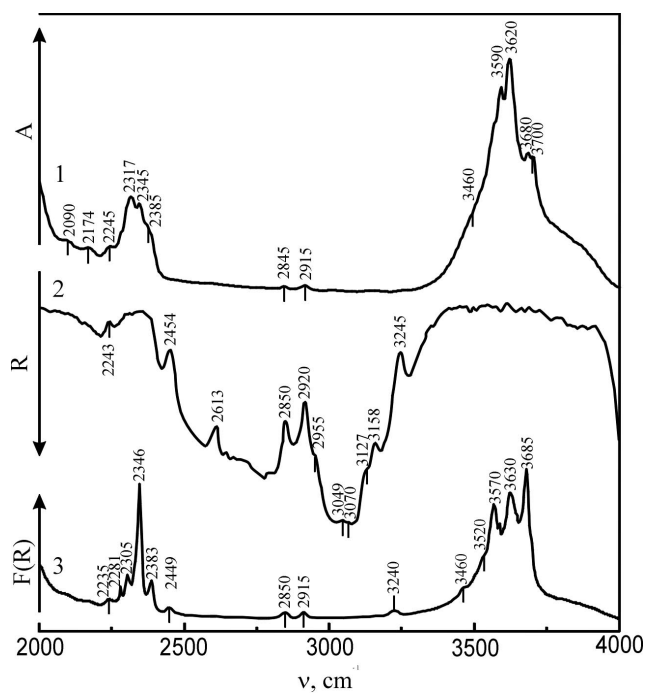


Рис. 2. ИК- спектры кордиерита (обр. Г 155).

1- эталонный спектр пропускания монокристаллической пластины;
 2- исходный спектр отражения пластины;
 3- нормированный спектр отражения порошкового образца.
 А- пропускание (оптическая плотность/грамм); R- коэффициент отражения (%); F(R)- функция Кубелка-Мунка.