

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

Spôsob prípravy vzoriek pre štúdium difúzných reflexných spektier v inertnej atmosfére

M. ZIKMUND, M. BLAŽEKOVÁ, T. OBERT

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám

V práci sa opisuje spôsob prípravy vzoriek a konštrukcia kyvety pre štúdium difúzných reflexných spektier na vzduchu nestálych práškových látok v inertnej atmosfére bez použitia vzduchotesnej komory.

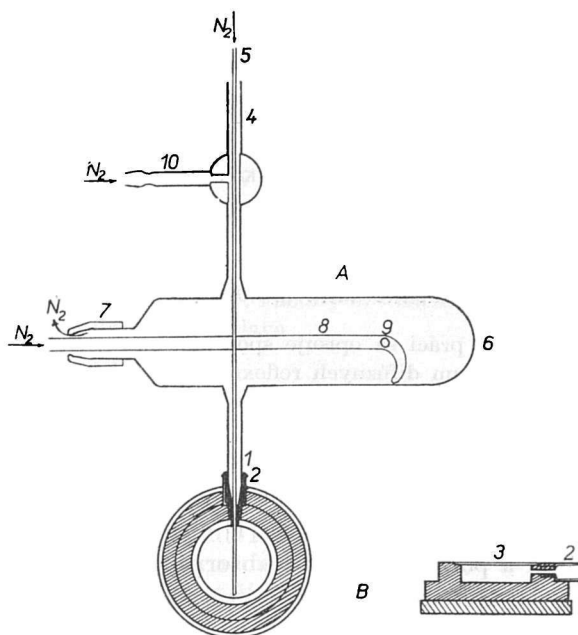
Difúzna reflexná spektroskopia umožňuje jednak študovať adsorpčné spektrá molekúl adsorbovaných na povrchu tuhých látok, jednak za použitia Kubelkovej—Munkovej funkcie [1] charakterizovať absorpčné spektrá práškových látok a porovnávať ich s absorpčnými spektrami tých istých látok v roztoku [2, 3]. Metodika prípravy vzoriek a snímania difúzných reflexných spektier látok na vzduchu stálych je pomerne jednoduchá [4, 5]. Naproti tomu pri látkach citlivých voči kyslíku a vlhkosti treba všetky operácie, ako je rozomletie tuhej vzorky, jej premiešanie s referenčnou látkou, ako aj plnenie práškovej zmesi do kyvety, robiť spravidla vo vzduchotesnej komore („glove-box“) [6—10] v ochrannej inertnej atmosfére (napríklad v prúde dusíka), čo je značne prácne, zdĺhavé a nákladné. Ako kyvety sa obvykle používajú dve na seba položené sklené alebo kremenné doštičky, ktoré sa po nasýpaní vzorky na okrajoch zatmelia silikónovým alebo iným vhodným tmelom, aby sa zabezpečila ich vzduchotesnosť [7—10].

V našej práci sme sa pokúsili vylúčiť použitie vzduchotesnej komory a nahradiť ju pracovnou technikou v uzavrených sklenených aparátúrach, obvyklou pri syntézach komplexných zlúčenín v inertnej atmosfére [11, 12, 15].

Experimentálna časť

Na plnenie práškovej vzorky do kyvety sa používa aparátúra (obr. 1), skladajúca sa zo sklenej časti *A*, ktorá je pomocou zúženej rúrky *1*, zasunutej do kovovej (napríklad hliníkovej) rúrky *2*, pripojená k hliníkovej kyvete *B*. Utesnenie spojenia sklenej rúrky *1* s kovovou rúrkou *2* sa dosiahne zaliatím medzery včelím voskom alebo iným vhodným tmelom. Obidve časti sú pri práci stabilne upevnené na vhodne konštruovanom držiaku, umožňujúcim otáčanie aparátúry. Na hliníkovej kyvete je zvrchu včelím voskom prilepené krycie mikroskopické sklíčko *3* (pre meranie vo viditeľnej oblasti spektra) alebo opticky zabrúsená doštička z kremenného skla (pre meranie v ultrafialovej oblasti spektra).

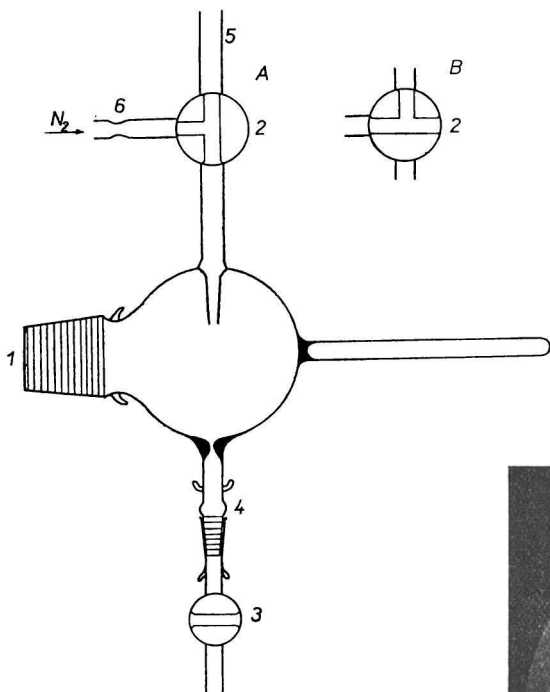
Obr. 1. Aparatúra na plnenie kyviat pre difúziu reflexnú spektroskopiu.



Do kyvety *B* sa cez prírodnú trubičku *4* trojcestného kohúta zasunie dlhá kovová injekčná ihla *5*, ktorou prechádza čistený dusík na prepláchnutie priestoru v kyvete. Podobne do sklenej nádoby *6* sa cez uzáver z gumovej hadice *7* zasunie lopatka zo sklenej rúrky *8* s malým otvorom *9*, ktorým vchádza do aparatúry prúd dusíka. Pre zabezpečenie inertnej atmosféry privádza sa do aparatúry cez prírodnú trubicu *10* trojcestného kohúta takisto silný prúd dusíka. Dusík z aparatúry ustavične uniká otvormi *4* a *7*, v dôsledku čoho zabraňuje prístupu vzduchu dovnútra a uzatvára tak aparatúru od okolia. Pred plnením vzorkou sa takto pripravená aparatúra prefukuje asi 1 hodinu dusíkom, pričom sa sklenená časť *A* súčasne vyhrieva infralampou, aby sa odstránila vlhkosť prípadne adsorbovaná na stenách.

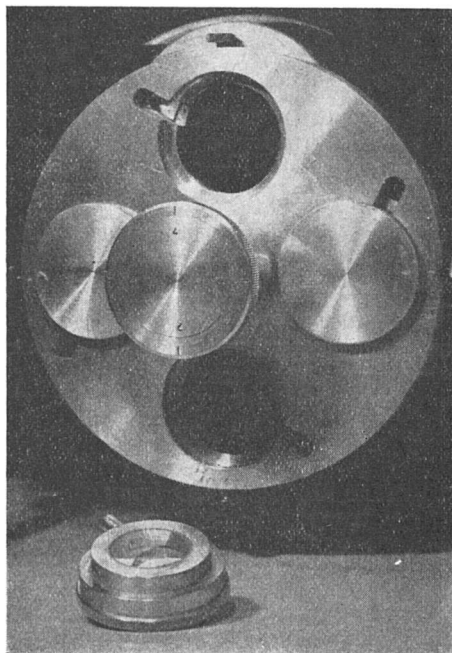
Po dosiahnutí inertnej atmosféry sa aparatúra otočí do horizontálnej polohy, sklenená lopatka sa vytiahne a otvorom *7* sa prúdom dusíka presype zo zásobníka vysušená a vytriedená zriedovacia, resp. referenčná prášková látka (napríklad MgCO_3) vhodnej zrnitosti. Tým istým otvorom sa potom prisype aj skúmaná prášková vzorka, načo sa do aparatúry opäť zasunie sklenená lopatka, ktorou sa obidve látky v prúde dusíka dôkladne premiešajú. Aparatúra sa znovu otočí do vertikálnej polohy a homogenizovaná prášková vzorka sa pomaly za pomoci sklenej lopatky presypáva cez trubičku *1* do kyvety *B* za občasného uvoľňovania vstupného otvoru kyvety pretláčaním injekčnou ihlou *5* a za ustavičného striasania vzorky v kyvete napríklad udieraním tyčinkou s gumovým ochranným obalom do podstavca, na ktorý je celá aparatúra uchytená. Pri takomto postupe vzorka rovnomerne zaplní celý priestor kyvety a vytvorí dobre stesnanú súvislú vrstvu s hladkým povrchom. Po úplnom naplnení vzorkou sa kyveta uzavrie tak, že kovová rúrka sa vhodným spôsobom (napríklad malým plamienkom plynového kahana) opatrne zahreje, aby sa roztopil veľký vosk, ktorým bola medzera medzi obidvoma trubičkami zatmelená, načo sa kyveta *B* opatrne uvoľní z držiaka a pomaly sa stiahne smerom dolu.

Roztopený vosk ihneď stečie do trubičky a uzavrie vstupný otvor kyvety. Ak je to potrebné, možno rúrku 2 po vytiahnutí rúrky 1 celkom zaliť včelím voskom; po jeho stuhnutí je kyveta pripravená na meranie. Tým istým spôsobom možno naplniť aj druhú kyvetu so samotnou referenčnou látkou.



Obr. 2. Sklený nástavec na pre-miestovanie práškovej vzorky z otáčavého reaktora do aparatury na plnenie kyviet.

Obr. 3. Spôsob upevnenia kyviet k integračnej guľi spektrálneho fotometra CF-4 fy Optica Milano.



Ak skúmaná látka nemá dostatočne jemnú zrnitosť, možno ju v ochrannej inertnej atmosfére rozomlieť, prípadne aj v požadovanom pomere rozmiešať so zriedovacou látkou v sklenom otáčavom guľovom reaktore [14], na ktorý sa (do zábrusového hrdla 5 na obr. 1 v práci [14]) pripojí sklený nástavec 1 (obr. 2). Pri mletí je sklený nástavec uzavrený

jednak trojcestným kohútom 2 (v polohe B), jednak kohútom 3. Po skončení mletia sa vzorka spolu so sklenými guľôčkami presype z reaktora do nástavca, ktorého trubička 4 sa za ustavičného prúdenia dusíka zasunie po odstránení kohúta 3 do otvoru 7 sklenej časti aparatury na obr. 1, ktorá je takisto ustavične preplachovaná dusíkom. Presýpanie rozomletej práškovej vzorky z nástavca do aparatury na plnenie kyviet možno urýchliť zasúvaním dlhej injekčnej ihly (ktorou prúdi dusík) rúrkou 5 cez trojcestný kohút 2 (v polohe A) a cez rúрку 4.

Naplnená kyveta sa vloží do prístroja (v našom prípade do spektrálneho fotometra CF 4 fy Optica Milano), ktorý sme pre meranie vhodne upravili (obr. 3). Štyri kyvety sa upevnia vo vertikálnej polohe na hliníkový kotúč, ktorého otáčaním sa striedajú jednotlivé kyvety pri povrchu Ulbrichtovej integračnej gule. Poloha kyvety i po vrátení na pôvodné miesto (po dopadnutí zarážky) je tá istá, takže sa premeriava stále rovnaká oblasť vzorky, čím sa zabezpečuje dobrá reprodukovateľnosť merania.

Chyba merania, spôsobená tým, že svetelné žiarenie dopadá na vzorku cez tenké ochranné sklené sklíčko, je veľmi malá [12], pretože sa voči referenčnej látke, ktorá je takisto chránená sklíčkom, eliminuje. Ak je účelné namiesto spektrálnych fotometrov, využívajúcich integračnú guľu, použiť absolútnu metódu podľa K. Shibatu [13], zakryje sa vzorka v hliníkovej kyvete opálovým sklom.

Uvedený spôsob prípravy vzoriek a plnenia kyviet na meranie difúzných reflexných spektier sa overil na komplexných zlúčeninách titanitých [15].

Kovové súčiastky zariadenia zhotovil mechanik Ústavu anorganickej chémie SAV P. Durček.

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

М. Зикмунд, М. Блажекова, Т. Оберт

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

В работе описан способ приготовления образцов и конструкция кюветы для изучения диффузионных спектров отражения на воздухе нестабильных порошкообразных веществ в инертной атмосфере без применения воздухонепроницаемой камеры.

Preložil M. Fedoroňko

THE METHOD OF PREPARATION OF SAMPLES FOR THE STUDY OF DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRA IN AN INERT ATMOSPHERE

M. Zikmund, M. Blažeková, T. Obert

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

In the present paper the way of preparation of samples and cell-construction for the study of diffuse reflectance spectra, at the air unstable powder substances, in an inert atmosphere, not requiring a glove-box is preported.

Preložil I. Kompiš

LITERATÚRA

1. Kubelka P., Munk F., *Z. tech. Phys.* **12**, 593 (1931).
2. Wendlandt W. W., Hecht H. H., *Reflectance Spectroscopy*. Interscience Publishers, New York—London 1966.
3. Kortüm G., *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, 4. Aufl. 345—359. Springer-Verlag, Berlin 1962.
4. Kortüm G., Braun W., Herzog G., *Angew. Chem.* **75**, 653 (1963).
5. Plško E., *Acta Phys. Chem. (Szeged)* **5**, 58 (1959).
6. König E., Schläfer H. L., Herzog S., *Z. Chem.* **4**, 95 (1964).
7. Clark R. J. H., *J. Chem. Educ.* **41**, 488 (1964).
8. Clark R. J. H., *J. Chem. Soc.* **1964**, 417.
9. Dijkgraaf C., *Nature* **201**, 1121 (1964).
10. Thomas G., *Chem. Ztg. — Chem. Apparatur* **58**, 507 (1961).
11. Herzog S., Dehnert J., *Z. Chem.* **4**, 1 (1964).
12. Frei R. W., Frodyma M. M., *Anal. Chim. Acta* **32**, 501 (1965).
13. Shibata K., *J. Opt. Soc. Am.* **47**, 172 (1957).
14. Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 723 (1965).
15. Zikmund M., Valent A., Blažeková M., Štepiňková E., *Chem. zvesti* **20**, 775 (1966).

Do redakcie došlo 30. 7. 1966

Adresa autorov:

Ing. Miroslav Zikmund, CSc., prom. chem. Marta Blažeková, prom. fyz. Teodor Obert, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.