

УДК 543.42

СПЕКТРОСКОПИЯ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. И. Якутин и О. Г. Струков

В обзоре рассмотрен и систематизирован материал по применению спектроскопии внутреннего отражения (СВО) в химии и промышленности. Кратко рассмотрены вопросы теории СВО, а также аппаратура и техника эксперимента.

Библиография — 297 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1504
II. Некоторые основы теории спектроскопии внутреннего отражения	1506
III. Аппаратура и техника эксперимента	1513
IV. Применение спектроскопии внутреннего отражения	1518

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет в печати появилось большое число работ по применению спектроскопии внутреннего отражения (СВО) как в химии, так и в смежных с нею областях науки и промышленности.

Интерес к СВО вызван прежде всего тем, что с ее помощью можно изучать различные объекты, которые невозможно или трудно исследовать абсорбционными методами.

Особенность СВО состоит в том, что она основывается на явлении полного внутреннего отражения, в отличие от абсорбционных методов, основанных на пропускании света.

Принцип метода заключается в следующем: при полном внутреннем отражении луч света способен проникать из прозрачной оптически более плотной среды в среду оптически менее плотную на глубину порядка длины волны. Если менее плотная среда обладает поглощением, то интенсивность проникающего света ослабляется и отражение не будет полным. Регистрируя с помощью спектральных приборов отражательную способность $R(R=I/I_0)$, где I_0 — интенсивность падающего, I — интенсивность отраженного света), можно получить спектр ослабленного полного отражения (ОПО) исследуемой среды в том случае, если она обладает сильным поглощением.

Так как при полном внутреннем отражении проникновение света не сопряжено с потерей световой энергии, то, используя метод многократного ослабленного полного отражения (МОПО)*, можно также полу-

* ОПО и МОПО — название методов, применяемых в СВО, которым соответствуют английские сокращения ATR и MATR (attenuated total reflection и multiple attenuated total reflection).

Реже в иностранной литературе встречается сокращение FTR (frustrated total reflection), которому ближе всего соответствует русское сокращение НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение).

Распространенный в зарубежной литературе термин FHIR (frustrated multiple internal reflection) равнозначен термину MATR.

Нам кажется, что термины ОПО и МОПО наиболее точно передают физический смысл методов, применяемых в СВО.

чить спектр и очень слабо поглощающих сред, например, тонких пленок и мономолекулярных слоев.

Немаловажно и то, что спектры внутреннего отражения (ВО) объемных материалов, записанные при определенных условиях, весьма схожи со спектрами пропускания, а спектры ВО очень тонких слоев практически идентичны им. Это дает возможность обращаться со спектрами ВО так же, как со спектрами пропускания. Более того, из спектров ВО в ряде случаев можно получить большую информацию о строении вещества, чем из спектров пропускания.

В настоящее время СВО охватывает почти весь оптический диапазон: от ультрафиолетовой до далекой ИК-области.

Наибольший практический интерес представляет ИК СВО. Разработка и создание приставок к серийным ИК-спектрометрам значительно расширило возможности ИК-спектроскопии. В результате стало возможным непосредственно изучать химические, физико-химические и биохимические процессы, протекающие в средах, недоступных для исследования обычными методами.

Обладая более высокой чувствительностью, а в некоторых случаях и точностью, чем ИК-спектроскопия пропускания, ИК СВО находит применение при исследовании поверхностного состояния вещества, а также в аналитической практике. Необходимо отметить, что СВО широко применяется в химической и других отраслях промышленности как наиболее производительный, а в некоторых случаях незаменимый, метод контроля за качеством выпускаемой продукции.

Идея использовать явления полного внутреннего отражения для изучения оптических свойств вещества, вообще говоря, не является новой. Еще в 1914 г. Мандельштам¹ и позже Барышанская² использовали явление полного внутреннего отражения, правильное теоретическое обоснование которому дал впервые Эйхенвальд³, для изучения флюоресценции в тонком слое. Возможности этого метода для исследования веществ обсуждены недавно⁴.

Тейлор и Гловер⁵ использовали явление полного внутреннего отражения для получения спектра ВО водного раствора перманганата калия.

На целесообразность использования того же явления для изучения сильно поглощающих сред указывал Коробко-Стефанов⁶.

Однако интенсивное внедрение СВО в научно-исследовательскую практику началось только в 60-ые годы, когда были устранены теоретические и экспериментальные трудности, стоящие на пути практического применения этого метода.

К сожалению, в отечественной литературе различные аспекты применения СВО освещены недостаточно подробно и широко^{7, 8}. Единственный библиографический обзор⁸, посвященный этой теме, ограничен далеко неполным перечнем литературы, главным образом, до 1967 г.

Имеется ряд работ обзорного характера, опубликованных в зарубежной печати⁹⁻¹⁷. Однако литература по применению СВО рассмотрена в них лишь по 1967 г. Между тем, в последние годы происходит наиболее интенсивное развитие СВО и значительное расширение сферы ее применения, о чем свидетельствует огромное число работ, опубликованных за последнее время. Однако результаты этих работ еще не отражены как в отечественной, так и в зарубежной обзорной литературе.

Составляя настоящий обзор, авторы поставили перед собой цель осветить наиболее полно применение СВО как в химии, так и в смежных с ней областях науки и промышленности, а также ознакомить читателей с некоторыми основами теории методов, аппаратурой и методикой эксперимента.

II. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПЕКТРОСКОПИИ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Как уже упоминалось, полное внутреннее отражение имеет место, когда луч света падает из среды оптически более плотной (n_1) на границу раздела со средой оптически менее плотной ($n_2 < n_1$) при углах падения θ больших критического (θ_k)¹⁸. Критический угол определяется из соотношения:

$$\sin \theta_k = n_{21} \quad (1)$$

где n_{21} — относительный коэффициент преломления: $n_{21} = \frac{n_1}{n_2} < 1$;

n_1, n_2 — абсолютные коэффициенты преломления двух оптически прозрачных сред.

Условие, при котором происходит полное внутреннее отражение света, математически выражается так:

$$\theta > \theta_k = \arcsin n_{21}. \quad (2)$$

В то же время при полном внутреннем отражении, как наблюдал еще Ньютон¹⁹, происходит проникновение света в среду оптически менее плотную.

Оптический эффект проникновения света, который долгое время не удавалось объяснить с позиций механической теории света, получил правильное теоретическое объяснение только на основе электромагнитной теории.

Как показал Эйхенвальд³, при полном внутреннем отражении электромагнитное поле световой волны не обрывается у границы двух сред, а проникает из среды n_1 в среду n_2 , убывая в последней по экспоненциальному закону. Уменьшение амплитуды электрических колебаний E проникающей световой волны дается следующим выражением^{9, 20}:

$$E = E_0 e^{-\gamma z} \quad (3)$$

где $\gamma = 2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2} / \lambda_1$, E_0 — амплитуда на поверхности раздела, z — расстояние от границы раздела (ось z направлена в сторону оптически менее плотной среды), λ_1 — длина волны света в более плотной среде.

Необходимо подчеркнуть, что при полном внутреннем отражении интенсивность отраженного света I равна интенсивности

падающего I_0 , т. е. проникновение света не сопряжено с потерей световой энергии. По образному выражению Эйхенвальда падающий луч как бы «ныряет во вторую среду», описывает в ней криволинейный путь, «чтобы затем целиком появиться в первой среде в луче отраженном» (см. рис. 1).

Принимая за глубину проникновения d_{Π} луча расстояние, на котором амплитуда E уменьшается в e раз, получим:

$$d_{\Pi} = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

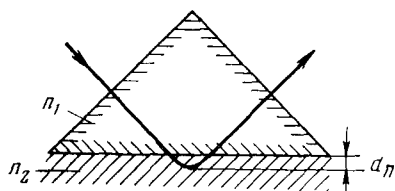


Рис. 1. Оптический эффект проникновения света в среду (n_2) при полном внутреннем отражении (d_{Π} — глубина проникновения)

Из анализа выражения (4) следует, что глубина проникновения: 1) при углах $\theta \gg \theta_K$ составляет доли длины волны, 2) при $\theta = \theta_K$ становится очень большой, 3) увеличивается с ростом критического угла и 4) растет с длиной волны. Выводы, следующие из теории Эйхенвальда³, находятся в согласии с результатами эксперимента^{21, 22}.

Если свет проникает в среду, обладающую поглощением, то $I \neq I_0$. В этом случае R будет зависеть не только от показателя поглощения K , но также от θ , n_{21} и λ , входящих в выражение (4). Однако, эта зависимость, как видно из рис. 2, является очень сложной. К установлению зависимости R от K , θ , n_{21} и поляризации света, можно подойти двумя путями. Первый путь — расчет отражательной способности как функции указанных переменных.

Расчеты обычно проводят по формулам Френеля, предварительно преобразуя их для случая ОПО. Эти преобразования сводятся к замене коэффициента преломления n_2 , характеризующего оптические свойства прозрачной среды, на комплексный коэффициент преломления n_2^* ²³, характеризующий оптические свойства поглощающей среды:

$$n_2^* = n_2(1 - iK) \quad (5)$$

где n_2 и K — действительный коэффициент преломления и действительный показатель поглощения.

Связь между K и α (коэффициентом поглощения в законе Ламберта — Беера) устанавливается с помощью соотношения²⁴:

$$\alpha = \frac{4\pi n_2 K}{\lambda_0} \quad (6)$$

где λ_0 — длина волны света в вакууме, связанная с длиной волны в более плотной среде соотношением $\lambda_0 = \lambda_1 n_1$.

Для случая ОПО формулы Френеля имеют вид²⁵

$$R_{\perp} = \left| \frac{(n_{21}^{*2} - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} - \cos \theta}{(n_{21}^{*2} - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + \cos \theta} \right|^2 \quad (7)$$

$$R_{\parallel} = R_{\perp} \left| \frac{(n_{21}^{*2} - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} - \sin \theta \operatorname{tg} \theta}{(n_{21}^{*2} - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + \sin \theta \operatorname{tg} \theta} \right|^2 \quad (8)$$

где индексом \perp и \parallel обозначают: \perp — вектор электрических колебаний перпендикулярен и \parallel — параллелен плоскости падения.

Результаты расчетов R как функции K , θ_K , θ и поляризации приведены и обсуждены в ряде работ^{9, 24–29}.

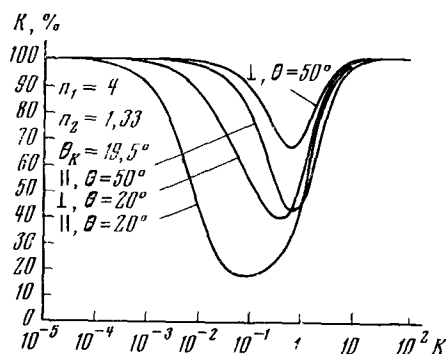


Рис. 2. По оси ординат R как функция K , θ и поляризации света

Здесь будут рассмотрены некоторые общие закономерности, имеющие важное значение для практического применения метода ОПО.

Из рис. 2, 3 и 4 видно, что наибольшая чувствительность метода приходится на интервал значений $0 < K < 0,2$, которым соответствуют ИК-полосы поглощения большинства органических соединений.

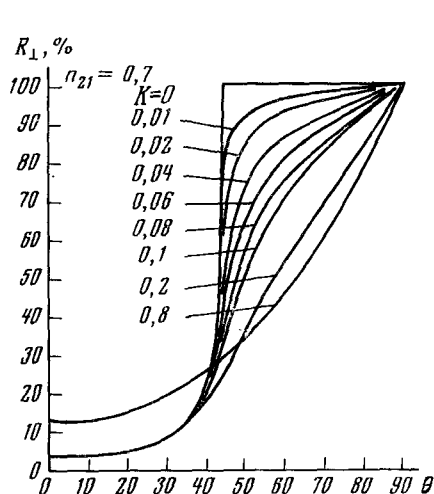


Рис. 3. R_{\perp} как функция K и θ

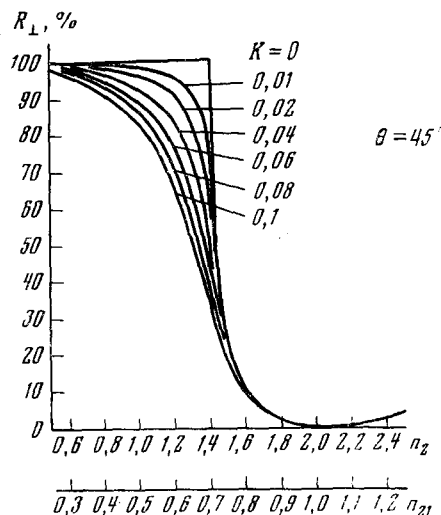


Рис. 4. R_{\perp} как функция K и n_2

Нетрудно заметить, что отражательная способность зависит не только от K , но также от θ , θ_k и поляризации: R уменьшается с уменьшением θ и с увеличением θ_k .

При прочих равных условиях $R_{\perp} < R_{\parallel}$

Резкое уменьшение R наблюдается когда $\theta \rightarrow \theta_k$, т. е. условия для максимальной чувствительности и, следовательно, точности метода ОПО^{26, 28} должны выполняться вблизи критических углов падения, оптимальный выбор которых зависит от значений K ²⁶.

Однако полосы в спектрах ВО, записанных при оптимальных критических углах, хотя и имеют наибольшую интенсивность, являются искаженными по сравнению со спектрами пропускания тех же образцов: полосы уширены с длинноволновой стороны, и максимумы смещены в низкочастотную область^{7, 9-11, 13, 29-31}.

Между тем при изучении физико-химических свойств вещества и ряде других исследований важно получить спектры ВО, схожие со спектрами пропускания.

На основании расчетов, проведенных по формулам Френеля, установлено, что спектры ВО являются неискаженными, если получены от очень слабо поглощающих образцов^{30, 32}. От сильно поглощающих образцов неискаженные спектры могут быть получены только в том случае, если они записаны при углах $\theta \gg \theta_k$ ^{29, 30, 32}.

Важно отметить, что при расчетах R от слабо поглощающих образцов можно пользоваться простыми выражениями, полученными из (7) и (8) при их разложении в ряд до членов, содержащих K^3 ^{29, 32}. Они имеют вид:

$$R_{\perp} = 1 - \alpha \cdot d_{\text{эф}\perp} \quad (9)$$

$$R_{\parallel} = 1 - \alpha \cdot d_{\text{эф}\parallel} \quad (10)$$

где $d_{\text{эф}}$ — эффективная толщина, имеющая размерность длины волны.

Как следует из (9) и (10), эффективная толщина играет ту же роль, что и толщина слоя в спектроскопии пропускания и может быть рассчитана из следующих выражений^{9, 20, 29, 33, 34}:

$$d_{\text{эф}\perp} = \frac{n_{21} \cos \theta \lambda_1}{\pi (1 - n_{21}^2) (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

$$d_{\text{эф}\parallel} = \frac{n_{21} \cos \theta (2 \sin^2 \theta - n_{21}^2) \lambda_1}{\pi (1 - n_{21}^2) [\sin^2 \theta (1 - n_{21}^2) - n_{21}^2] (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (12)$$

Несложно показать, что выражения (9) и (10) аналогичны уравнению Ламберта — Беера для случая очень слабого поглощения^{9, 35} и, следовательно, могут быть представлены в следующем виде:

$$R = e^{-\alpha d_{\text{эф}}} \quad (13)$$

Таким образом, к неискаженным спектрам ВО формально применим закон Ламберта — Беера^{26, 32}, что дает возможность использовать спектры ВО для тех же количественных измерений, что и спектры пропускания.

Рассмотренные закономерности, вытекающие из решения уравнений Френеля, хотя и послужили основой для теоретического обоснования метода ОПО, однако не дают нам физического представления о механизме взаимодействия света с поглощающей средой. Следует также отметить, что применение уравнений (7) и (8) в повседневной научно-исследовательской практике встречает трудности, связанные с необходимостью использования электронно-вычислительных машин²⁰.

В связи с этим целесообразно рассмотреть второй путь решения задачи. Этот путь приводит к очень простым математическим выражениям, с помощью которых можно описать механизм поглощения проникающего света, а также объяснить основные закономерности в спектрах ВО для случаев, представляющих практический интерес ($0 < K < 0,2$), не прибегая при этом к расчетам с помощью ЭВМ.

Рассмотрим случай слабого поглощения. Для этого случая, как уже упоминалось, R может быть рассчитана с помощью выражений (9) — (12), из которых следует, что $d_{\text{эф}}$ и, следовательно, n_{21} и θ не зависят от α . Из тех же выражений нетрудно понять, что произведение $\alpha \cdot d_{\text{эф}}$ представляет собой не что иное, как часть лучистой энергии, поглощенной менее плотной средой. Таким образом, в слабо поглощающей среде поведение электрического поля можно рассматривать независимо от α ^{9, 20, 29, 32–34}.

Согласно²⁰, поглощение α , т. е. взаимодействие света со слабо поглощающей средой на всем пути проникновения света, можно определить с помощью следующего выражения:

$$\alpha = \alpha \frac{n_{21}}{\cos \theta} \int_0^\infty E^2 dz \quad (14)$$

где $E = E_0 e^{i\gamma \cdot z}$ — амплитуда электрического поля в менее плотной среде, отнесенная к амплитуде падающего света.

Из (14) следует:

$$\frac{n_{21}}{\cos \theta} \int_0^{\infty} E^2 dz = \frac{a}{\alpha} \quad (15)$$

где выражение, стоящее слева, представляет собой эффективную толщину^{9, 20, 33, 34}:

$$d_{\text{эф}} = \frac{n_{21}}{\cos \theta} \int_0^{\infty} E^2 dz \quad (16)$$

Из (14) следует, что поглощение зависит не только от величины α , но также и от величины интеграла, определяющего суммарную интенсивность света на всем пути проникновения. Очевидно, что эта интенсивность зависит от величины амплитуды E_0 на поверхность раздела фаз со стороны менее плотной среды. Величина E_0 как функция углов падения и поляризации света может быть рассчитана из уравнения стоячей электромагнитной волны, которая образуется у границы раздела сред со стороны оптически более плотной среды в результате суперпозиции падающего и отраженного света. Из расчетов, выполненных Хэрриком^{20, 33, 34}, следует, что: 1) E_0 максимальна при $\theta = \theta_{\text{к}}$, 2) E_0 убывает с увеличением θ , 3) E_0 становится равной нулю при $\theta = \frac{\pi}{2}$ и 4) для $E_{0\perp} < E_{0\parallel}$.

Рассмотрим, как зависит $d_{\text{эф}}$ и, следовательно, поглощение от факторов, входящих в выражение (16).

Рассмотрим случаи, когда толщина поглощающего слоя d больше (первый случай) и меньше (второй случай) глубины проникновения.

Для «толстых» слоев ($d > d_{\text{П}}$) из (16) получаем следующую формулу для эффективной толщины:

$$d_{\text{эф}} = \frac{n_{21} E_0^2 d_{\text{П}}}{2 \cos \theta} \quad (17)$$

Из (17) следует, что для случая «толстых» слоев эффективная толщина зависит от четырех факторов. Физический смысл трех из них (n_{21} , E_0 и $d_{\text{П}}$) ясен из предыдущего. Четвертым фактором $\left(\frac{1}{\cos \theta}\right)$ определяется площадь взаимодействия света с образцом.

Изменение $d_{\text{эф}}$, посредством которой выражается сила взаимодействия проникающего электрического поля со слабо поглощающей средой, в зависимости от углов падения и поляризации показано на рис. 5. Из него видно, что $d_{\text{эф}}$ принимает наибольшие значения вблизи критических углов и является максимальной, как следует из (17), когда коэффициент преломления n_1 элемента внутреннего отражения (ЭВО)* очень близок к действительному коэффициенту преломления n_2 , т. е. когда $n_{21} \rightarrow 1$. Поэтому, для получения более интенсивных полос в спектре ВО необходимо выбирать коэффициенты преломления ЭВО, близкие к коэффициенту преломления исследуемого вещества n_2 в максимуме дисперсионной кривой (см. рис. 6), а углы падения — близкие к критическим²⁶. При этих условиях величины n_{21} , E_0 и $d_{\text{П}}$, определяющие $d_{\text{эф}}$, являются максимальными.

* В СВО оптически прозрачная более полная среда обозначается термином ЭВО.

С увеличением θ величины E_0 и d_{Π} уменьшаются, что приводит к уменьшению $d_{эф}$ и, следовательно, — поглощения³⁶. При $\theta = \frac{\pi}{2}$ $E_0 = 0$ и, следовательно, $d_{эф} = 0$ (поглощение отсутствует). Заметим, что при $\theta = 45^\circ$ $d_{\Pi}^* = (d_{эф\parallel} + d_{эф\perp})/2$

Установлено^{20, 33–35}, что формулы (9)–(13), которые являются точными для слабого поглощения, — эти формулы могут быть получены из

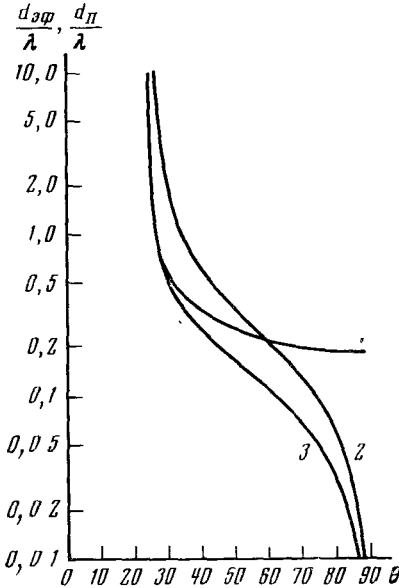


Рис. 5

Рис. 5. Изменения относительной глубины проникновения и относительной эффективной толщины в зависимости от θ ($n_{21}=0,423$) 1— d_{Π}/λ , 2— $d_{эф\parallel}/\lambda$; 3— $d_{эф\perp}/\lambda$

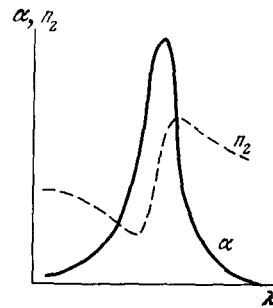


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения α (сплошная кривая) и коэффициента преломления n_2 (пунктирная кривая) от длины волны в области полосы поглощения

(14) и (17)²⁰, — оказались пригодными для более широкой области значений K ($0 < K < 0,2$), так как отличаются от точных формул Френеля только на 10% при уменьшении R до 10% (рис. 2).

Исходя из (17), можно объяснить те различия, которые имеют место между спектрами ВО, полученными от «толстых» слоев, и спектрами пропускания. Так как d_{Π} увеличивается с ростом λ , то и поглощение также увеличивается с ростом λ . Следовательно, интенсивность полос в спектрах ВО увеличивается с ростом длины волны^{10, 11, 20, 29, 33, 34}.

Как отмечалось, спектры ВО, записанные при θ близких к θ_k , являются искаженными. Для установления причин искажений обратимся к рис. 6. Из него видно, что с длиной волны меняется не только α , но и n_2 . Наибольшее значение n_2 принимает с длинноволновой стороны полосы поглощения. Так как критический угол достигает максимального значения, а разность $\theta - \theta_k$ (при данном θ) — минимального значения с длинноволновой стороны кривой поглощения, то это приводит к увеличению значений n_{21} , E_0 и d_{Π} и, следовательно, поглощения с длинноволновой стороны полосы. В результате имеем сдвиг максимума поглощения в об-

ласть низких частот и уширение полосы со стороны низких частот^{7, 9-13, 29-31}.

Очевидно, искажения в спектрах ВО обусловлены чувствительностью метода ОПО к изменению обеих оптических постоянных K и n_2 . Это дает возможность использовать СВО для их определения^{24, 25, 28, 37-49}.

Чтобы получить спектр ВО, неискаженный за счет аномальной дисперсии, необходимо создать такие условия, при которых $d_{эф}$ не будет чувствительна к изменению коэффициента n_2 . Из рис. 5 видно, что при углах θ , намного превышающих θ_k , т. е., когда разность $\theta - \theta_k$ велика, колебания этой разности, обусловленные изменением критического угла, не приводят к существенному изменению глубины проникновения. То же самое можно сказать и о величине E_0 , которая, как показал Хэррик⁹, мало меняется с изменением θ_k , если $\theta \gg \theta_k$. Поэтому для получения спектров ВО, схожих со спектрами пропускания, необходимо работать при углах падения намного превышающих критический угол. Однако даже в этом случае возможны незначительные различия между частотами (порядка нескольких $см^{-1}$) в спектрах ВО и пропускания⁵⁰.

Исходя из коэффициента преломления исследуемого вещества n_2 , определенного обычным рефрактометрическим методом, ожидаемого показателя поглощения K и условия $K/\sin^2\theta - n_2^2 \ll 1$ ²⁹, можно выбрать углы падения и коэффициенты преломления ЭВО, при которых спектр ВО не будет искажен за счет аномальной дисперсии. Нетрудно установить, что указанное условие выполняется для небольших K , а с увеличением K — при $\theta \gg \theta_k$.

Однако спектр ВО, записанный при больших углах падения, является мало интенсивным^{7, 9-11, 30, 35, 51}. Для увеличения интенсивности спектра можно применить метод МОПО, с помощью которого удастся получить интенсивный неискаженный спектр^{7, 9-11, 30, 35, 52-56}.

В этом случае $d_{эф}$ увеличивается пропорционально числу отражений N и, следовательно, поглощение увеличивается в N раз. Очевидно, что уравнение (13) для метода МОПО имеет вид^{20, 35}:

$$R^N = e^{-\alpha \cdot d_{эф}^N} \quad (18)$$

Должно быть ясно, что применение метода МОПО позволяет не только получить интенсивный спектр ВО, но также повысить чувствительность метода.

Рассмотрим теперь случай «тонких» слоев ($d < d_n$). В этом случае электрическое поле проникает за пределы тонкого поглощающего слоя в оптически прозрачную среду, лежащую над ним*. Так как слой очень тонкий, то можно считать, что в его пределах электрическое поле остается постоянным²⁰. Тогда из (16) получим:

$$d_{эф} = \frac{n_{21} E_0^2 d}{\cos \theta} \quad (19)$$

Таким образом, $d_{эф}$ «тонких» слоев, так же как и «толстых», зависит от четырех факторов. Для расчета $d_{эф}$ «тонкого» слоя можно воспользоваться формулами, предложенными Хэрриком^{9, 20, 33, 34**}:

$$d_{эф\perp} = \frac{4n_{21} \cdot \cos \theta \cdot d}{1 - n_{31}^2} \quad (20)$$

* Теория многослойных систем применительно к методу ОПО изложена в⁵⁷.

** Формулы (20) и (21) даны автором²⁰ без вывода. Вывод этих формул можно найти в²⁵. Однако формула (21) отличается от формулы, приводимой в²⁵.

$$d_{эф\parallel} = \frac{4n_{21} \cos \theta [(1 + n_{32}^4) \sin^2 \theta - n_{31}^2] d}{(1 - n_{31}^2)[(1 + n_{31}^2) \sin^2 \theta - n_{31}^2]} \quad (21)$$

где $n_{21} = \frac{n_2}{n_1}$; $n_{32} = \frac{n_3}{n_2}$; $n_{31} = \frac{n_3}{n_1} < 1$ — относительные коэффициенты преломления. Формулы (20) и (21) являются однако, точными, когда

$$\frac{2\pi d}{\lambda_1} < 0,1 \quad \text{и} \quad K_2 < 0,1$$

Выражения (19)—(21) позволяют установить некоторые особенности в спектрах ВО, полученных от «тонких» слоев.

Из (19) следует, что $d_{эф}$ не зависит от глубины проникновения. Следовательно, интенсивность полос в спектрах ВО «тонких» слоев не увеличивается с ростом длины волны. Кроме того, как следует из (20) и (21), $d_{эф}$ ограничена, когда $\theta = \theta_k$, где $\theta_k = \arcsin \frac{n_3}{n_1}$. Ясно, что спектр

ВО «тонких» слоев, в отличие от спектра «толстых», не искажен влиянием аномальной дисперсии и практически идентичен спектру пропускания.

Важно отметить, что спектр ВО «тонких» слоев может быть получен даже в том случае, когда действительный коэффициент преломления «тонкого» слоя больше коэффициента преломления ЭВО. Кроме того, в отличие от «толстых» слоев, где $d_{эф\parallel} > d_{эф\perp}$, для «тонких» слоев $d_{эф\parallel}$ может быть больше или меньше $d_{эф\perp}$, в зависимости от того, является ли отношение $\frac{n_{32}^4}{n_{31}^2}$ в уравнении (21) больше или меньше единицы.

Для «тонких» слоев, как следует из (20) и (21), $d_{эф}$ может быть много больше фактической толщины слоя, если $\frac{n_3}{n_1} \rightarrow 1$. Применяя метод

МОПО, можно значительно увеличить чувствительность метода (до $\sim 10^{-14}$ моля)⁵⁸.

Ранее отмечалось, что параллельно поляризованный свет взаимодействует с поглощающей средой сильнее, чем перпендикулярно поляризованный⁵⁹, что справедливо только для изотропных сред. Для анизотропных сред взаимодействие будет зависеть от ориентации диполей. Поэтому методы ОПО и МОПО можно использовать для изучения анизотропных сред^{20, 25, 27, 60–62}.

III. АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аппаратурой для получения спектров ВО служат обычный спектрометр и приставка, размещенная в кюветном отделении прибора. Оптическая система приставки рассчитывается, исходя из конструктивных особенностей как ЭВО, так и спектрометра. В зависимости от ЭВО, приставки могут быть однократного и многократного отражения. В приставках однократного отражения в качестве ЭВО может применяться призма^{15, 54, 63–65} (главным образом в ультрафиолетовой и видимой области), полусфера или полуцилиндр^{24, 35, 37, 66–71} (в ИК-области).

Применение полуцилиндра удобно тем, что при работе с ним можно выбрать любой угол падения и, следовательно, обходиться одним ЭВО

вместо нескольких сменных призм с различными углами падения. Кроме того, применяя полуцилиндр, легко добиться параллельности пучка света внутри полуцилиндра^{9, 24, 25, 35, 68, 70} в широком диапазоне углов падения, что дает возможность однозначно и с большой точностью ($\sim 0,5'$)⁶⁶ считывать угол падения. Такая точность необходима, например, при определении оптических постоянных методом двух углов^{25, 45}.

Описаны приставки, где в качестве ЭВО служит полуцилиндр, к приборам ИКС-14⁶⁷, Хильгер Н-800⁶⁸ и UR-20⁷⁰. Принцип работы приставки с полуцилиндром легко понять из рис. 7.

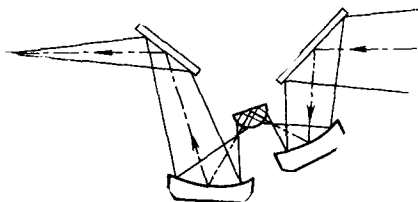


Рис. 7. Схема приставки однократного отражения

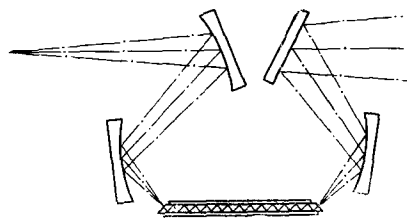


Рис. 8. Схема приставки многократного отражения

Существенный недостаток приставок однократного отражения состоит в том, что с их помощью невозможно получить неискаженный интенсивный спектр. Этого недостатка лишены приставки многократного отражения, в которых могут быть использованы ЭВО различной геометрической конфигурации, например, в виде пластинки с фиксированным и переменным углом падения (как с однократным^{10, 11, 15, 72-77}, так и двухкратным^{9, 15, 20, 78} прохождением света). Применяются ЭВО типа трапезоида⁷⁹ и розеточного⁸⁰ с многократным прохождением света, а также в виде светопровода^{15, 81}. Описан ЭВО с искривленной поверхностью^{82, 83}. Из названных элементов чаще всего применяют пластинки многократного внутреннего отражения (МВО) с фиксированным углом падения и однократным прохождением света. Это связано с тем, что изготовление и расчет пластинки МВО проще, чем других элементов. Простая геометрия пластинки позволяет легко рассчитать теоретическое число отражений:

$$N = \frac{L}{t} \operatorname{ctg} \theta \quad (22)$$

где L — длина, t — толщина пластинки.

Из (22) следует, что отражений тем больше, чем меньше угол падения. Число отражений увеличивается пропорционально длине и обратно пропорционально толщине пластинки. Однако надо иметь в виду, что увеличение длины пластинки может привести к полному ослаблению светового потока за счет рассеяния от неидеально отшлифованной поверхности. Величина рассеяния зависит от длины волны и является наибольшей в УФ-области⁵⁸. Поэтому отражательная способность пластинки во многом зависит от качества полировки пластинки^{35, 54}. Толщина пластинки тоже ограничена и не может быть меньше, чем это необходимо для заполнения щели спектрометра^{10, 11, 35}.

Следует отметить, что расходимость пучка света внутри пластинки, хотя и приводит к полному заполнению светом всей поверхности пластинки^{10, 11}, но в то же время является причиной неоднозначности определения угла падения^{9, 35}.

В настоящее время пластинки МВО широко применяются в серийных приставках (см. рис. 8), выпускаемых как отечественной промышленностью, так и многими зарубежными фирмами. В частности описаны приставки к приборам ИКТ-14⁷¹, UR-20^{84, 85} и приборам фирмы Перкин — Эльмер^{54–56}.

Приставки, где в качестве ЭВО служит пластинка МВО, применяются в ультрафиолетовой и видимой области⁵⁴, а также ИК-⁷⁶ и далекой ИК-⁸⁶ области. Изготовлены пластинки МВО, дающие до 50—300 отражений^{87–89}.

На основе пластинки МВО в настоящее время разработаны кюветы, предназначенные для специальных исследований. Некоторые из этих кювет, выпускаемых фирмой Wilks Scientific Corporation^{54, 55} (США), заслуживают внимания, так как могут найти применение как в аналитической практике, так и при исследовании различных физико-химических процессов.

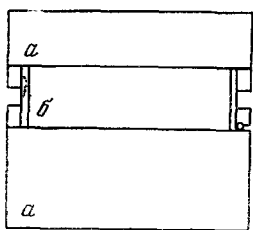


Рис. 9. Кювета для вязких веществ (а — тефлоновый держатель, б — пластинка МВО).



Рис. 10. Микрокапиллярная кювета

На рис. 9 показана кювета для анализа высококипящих веществ. Такими веществами могут быть, например, смазки, масла, клеи и другие вязкие вещества. Кювета состоит из тефлонового держателя и ЭВО в виде пластинки. Для получения спектра ВО вещество наносится на поверхность пластинки. Число отражений 25.

Микрокапиллярная кювета (см. рис. 10) предназначена для исследования фракций веществ, выделенных с помощью газо-жидкостной хроматографии. Кювета состоит из тефлонового держателя и двух тонких пластинок МВО, между которыми помещается анализируемое вещество. Большое число отражений (~ 50) дает возможность анализировать $\sim 10^{-4}$ г вещества.

Для получения спектров жидких образцов применяется кювета, показанная на рис. 11. Зазор между пластинкой МВО и металлическим держателем может быть любым, так как поглощение не зависит от толщины слоя анализируемой жидкости.

Кювета — реакционный сосуд (рис. 12) и проточная кювета (рис. 13) предназначены для изучения кинетики и механизмов химических реакций⁸⁸.

Для спектроскопического изучения порошков, бумаги, тканей, резины, полимерных материалов, пленок и различных покрытий применяют кювету для твердых образцов, показанную на рис. 14. Для увеличения контакта между пластинкой и исследуемым материалом применяется механическое сжатие.

Известны также кюветы для непосредственного спектроскопического изучения состава аэрозольных частиц⁹⁰, кюветы для исследования в условиях глубокого вакуума⁹ и при высоких температурах^{54, 55}. Для

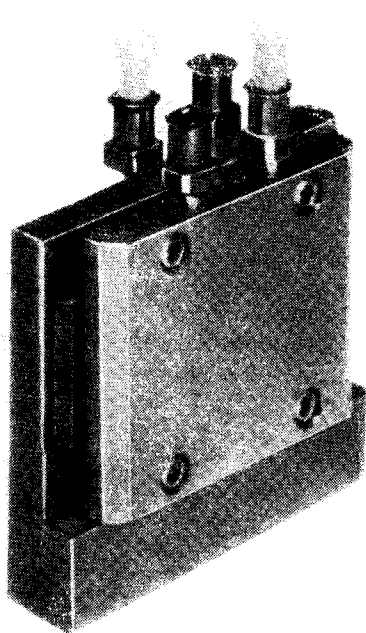


Рис. 11. Кювета для жидких образцов

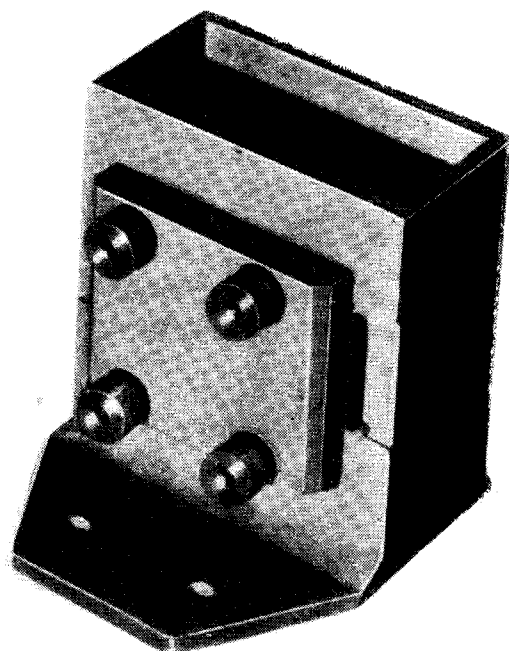


Рис. 12. Кювета — реакционный сосуд

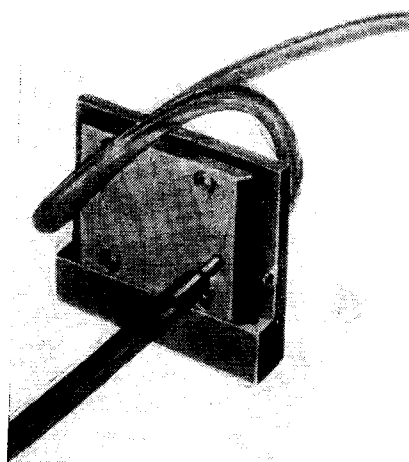


Рис. 13. Проточная кювета

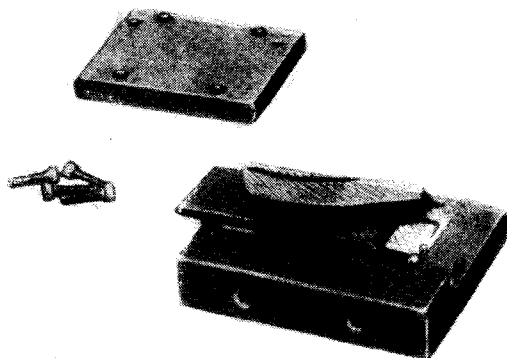


Рис. 14. Кювета для твердых образцов

изучения образцов больших размеров применяют специальную приставку, где ЭВО вынесен за пределы кюветного отделения прибора^{10, 11}.

С помощью приставок однократного и многократного отражения в случае необходимости можно получить дифференциальный спектр. Однако неравноценность двух ЭВО не всегда может быть полностью скомпенсирована. Для изотропных сред остаточное фоновое поглощение

Характеристика материалов

№№ п/п	Название	Химич. состав	n_D	θ_K^*	Спектр. обл., $\mu\text{м}$	Макс. темпл., $^{\circ}\text{C}$	Примечание
1	Германий		4,0	14,5	2—11,5	125	Твердый, хрупкий, химически устойчив. Применяется в ИК-области.
2	Кремний		3,5	16,6	2—6,5 40—300	300	Твердый, хрупкий, химически устойчив. Применяется в ИК- и далекой ИК-области.
3	KRS-5	42% — TlBr 58% — TlCl	2,5	23,6	1—40	125	Упругий, мягкий, не растворим во многих растворителях. Плохо растворим в воде. Применяется в ИК-области.
4	Иртран-4	ZnSe	2,4	24,6	2—16	300	Твердый, прочный, не растворим в воде. Применяется в ИК-области.
5	KRS-6	40% TlBr 60% TlCl	2,2	27,0	0,4—25	100	Мягче, чем KRS-5. Применяются в ИК-области. Может применяться в видимой области.
6	Хлористое серебро	AgCl	2,0	30,0	1—20	200	Очень мягкий, не растворим в воде. Применяется в ИК-области.
7	Сапфир	Al ₂ O ₃	1,7 (выше 2 при <0,2 $\mu\text{м}$)	36,0	0,18—6		Очень твердый. Применяется в УФ- и видимой области.
8	Кварц (плавл.)	SiO ₂	1,43 (1,65 при <0,2 $\mu\text{м}$)	44,4	0,18— —0,75		Применяется в УФ- и видимой области.

* θ_K — рассчитан относительно воздуха.

можно скомпенсировать путем применения поляризаторов⁹¹ или кювет с переменной площадью⁵⁴. Следует отметить, что помимо приставок имеются также и специальные спектрометры^{10, 11, 54, 55, 92} для получения спектров ВО. Основным инструментом для получения спектров ВО служит ЭВО, от которого во многом зависит качество спектра. Очевидно, что материал для изготовления ЭВО должен обладать определенными оптическими, физическими и химическими свойствами.

Материал должен отличаться: 1) большим коэффициентом преломления, это необходимо для получения неискаженных спектров веществ с различными коэффициентами преломления; 2) высокой чистотой и оптической прозрачностью, это связано с тем, что длина пути луча в пластинке МВО составляет 100 и более мм ; 3) большой упругостью, твердостью, прочностью, ЭВО не должен деформироваться, царапаться и ломаться от механических воздействий; 4) химической стойкостью, материал не должен растворяться или вступать в химическое взаимодействие с анализируемым веществом.

Кроме того материал должен: 5) хорошо шлифоваться, полироваться; 6) оставаться оптически прозрачным при повышенных температурах.

В связи с этими высокими требованиями материалы, применяемые для получения спектров пропускания, не всегда пригодны для СВО.

Имеется обширная литература по материалам, применяющимся в спектроскопии внутреннего отражения^{9-17, 34, 54-56, 72, 85, 93}. Некоторые свойства материалов, применяемых в СВО, приведены в таблице.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Как уже упоминалось, спектры ВО, не искаженные аномальной дисперсией (условия их получения рассмотрены выше) качественно сходны со спектрами пропускания. Это позволяет при интерпретации спектров ВО широко использовать имеющиеся в литературе данные по спектрам пропускания родственных соединений. В связи с этим методы СВО могут быть использованы для решения самых разнообразных проблем, в том числе идентификации соединений, изучения их строения, реакционной способности, а также различных прикладных вопросов.

Однако СВО, по сравнению со спектроскопией пропускания, обладает значительно большими возможностями. Основу их составляют уникальные особенности методов СВО, позволяющие исследовать объекты в любом агрегатном состоянии, любой консистенции и практически без всякого ограничения их размеров (в том числе толщины).

1. Объекты исследования

Не имея в ряде случаев никаких преимуществ перед спектроскопией пропускания при исследовании жидкостей и некоторых растворов, методы СВО гораздо эффективнее (а иногда просто незаменимы) при исследовании почти всех других объектов.

Порошки. Задача исследования порошков в ИК-спектроскопии является одной из самых ординарных. Однако существующие методики (прессование в таблетках из щелочногалоидных солей, приготовление суспензий и др.)⁹⁴ трудоемки и обладают рядом недостатков, к числу которых нужно отнести загрязнение вещества и нарушение его кристаллического строения, которые возможны при измельчении и растирании в ступке, а в некоторых случаях — взаимодействие вещества с матрицей. Помимо этого, указанные методики часто не позволяют за счет сильного рассеяния и маскировки полосами разбавителя получить достаточно удовлетворительные и полные спектры.

Методы СВО свободны от всех перечисленных недостатков. Предварительная подготовка образца в данном случае сводится к нанесению его на клейкую ленту⁵⁴, которая затем приводится в контакт с ЭВО, а во многих случаях, особенно для аморфных порошков, эта процедура может быть предельно упрощена: порошок наносится непосредственно на пластинку внутреннего отражения⁵⁴. Таким путем могут анализироваться образцы песка, донных осадков⁹⁵, а также любые другие порошки с достаточно крупными (до 300 мк)⁸⁷ размерами частиц, причем во всех случаях получают спектры высокого качества (рис. 15).

Твердые цельные образцы. Проблема исследования цельных твердых образцов достаточно больших размеров не может быть прямо решена методами спектроскопии пропускания. Для этого прибегают к измельчению вещества и в дальнейшем используют методики, упомянутые выше. При этом (как, впрочем, и при анализе порошков) в некоторых случаях, например, при анализе углей⁹⁶, требуется длительная (до 8 часов) подготовка образца к съемке.

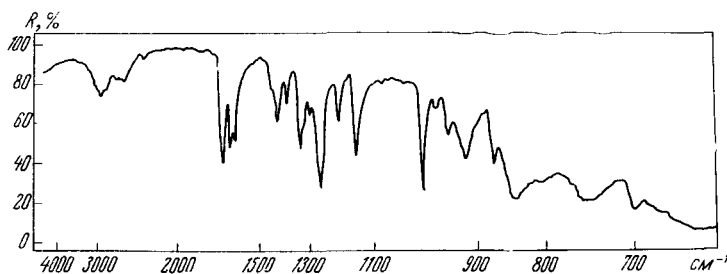


Рис. 15. Спектр ВО порошка сорбиновой кислоты. ЭВО — Ge — пластинка (25 отражений)

Между тем методами СВО изучение цельных объектов (в том числе и углей⁹⁷) не представляет никаких трудностей, причем, используя специальные приспособления^{10, 11, 54}, можно получить спектры образцов любого размера.

Не приходится говорить о том, насколько мало пригодны методики, используемые в спектроскопии пропускания, для изучения монокристаллов⁹⁸. В то же время эти объекты весьма удобны для получения спектров ВО^{60, 99–103}. Особенно эффективны эти методы при изучении анизотропных сред. В частности, СВО имеет серьезные преимущества перед спектроскопией пропускания при изучении дихроизма^{60–62, 99}.

Пленки. Определенные трудности возникают при использовании классических методов спектроскопии пропускания применительно к достаточно толстым пленкам. Уже при толщине в несколько десятков микрон⁹⁸ такие пленки не могут быть в большинстве случаев проанализированы этими методами. В противоположность этому, пленки являются едва ли не самыми удобными объектами для исследования методами СВО (рис. 16). Помимо различных вопросов, связанных с физикой пленок¹⁰⁴, эти методы с успехом используются для идентификации пленок⁵⁴ (в том числе пленок на металлических основах^{7, 105}). Легко анализируются покрытия на пленках⁷, причем возможно не только определение их состава^{106, 107}, но и толщины¹⁰⁷. Наиболее эффективны методы СВО при анализе многослойных пленок^{7, 108, 109} — в этом случае удастся получить спектры отдельных слоев и идентифицировать их.

Вязкие вещества. В натуральном виде вязкие вещества не очень удобны для исследования при помощи спектроскопии пропускания, в то время, как для СВО они являются почти идеальными объектами⁵⁴. На-

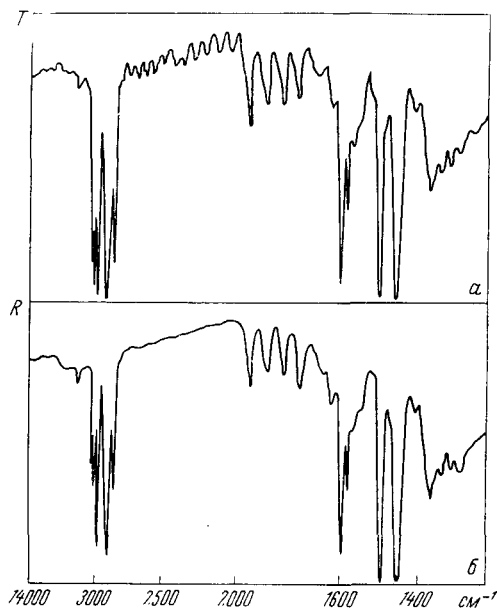


Рис. 16. Спектры пропускания (а) и ВО (б) пленки полистирола, ЭВО — пластинка KRS-5 (25 отражений)

пример, очень легко могут быть получены спектры ВО различных сортов клея⁷⁹, в том числе применяющегося в промышленности^{110, 111}, а также клейких покрытий¹¹².

Расплавы. Для получения ИК-спектров расплавов используется довольно сложная методика, которая значительно упрощается, когда применяют СВО^{113, 114}.

Жидкости и растворы. При исследовании ИК-спектров жидкостей и некоторых растворов применение СВО вряд ли целесообразно. Однако получить УФ-спектр пропускания чистых жидкостей и достаточно концентрированных растворов практически невозможно. Возможности ИК-спектроскопии растворов также существенно ограничены выбором растворителей, поскольку большинство из них обладает сильным поглощением и пригодно для получения спектров лишь в более или менее широких интервалах. К числу таких растворителей относится и вода. Между тем, водные растворы часто являются единственной формой, в которой данное соединение может быть исследовано. В случае биологически активных веществ и препаратов, а также соединений, которые могут служить моделями их, исследование водных растворов приобретает особое значение, поскольку эти условия максимально приближаются к реальным (*in vivo*). Однако задача исследования водных растворов и в настоящее время остается достаточно сложной¹¹⁵ и, кроме того, даже при использовании очень тонких кювет из поля зрения исследователя выпадает несколько важных областей спектра.

С развитием методов СВО границы использования ИК-спектроскопии водных растворов значительно расширяются, причем одновременно упрощается техника работы. Используя широкий ассортимент кристаллов (KRS-5¹¹⁵, AgCl^{116, 117}, Иртран-2¹¹⁸, Ge⁹⁵) * и применяя, в зависимости от целей и задач исследования, методы ОПО¹¹⁶⁻¹²² или МОПО^{115, 123, 124}, а также используя богатые возможности современных приборов^{117, 119}, удается получить ИК-спектры водных растворов практически во всей области спектра.

Возможности методов СВО и их преимущества во многих случаях по сравнению с методом пропускания были успешно продемонстрированы на примерах исследования водных растворов ацетилхолина¹²⁵, ряда аминокислот^{115, 116, 118-120} и углеводов^{115, 120, 126}. Широко используются эти методы для изучения водных растворов органических и неорганических кислот и их солей^{16, 115, 117, 118, 120-122, 127-132} и других соединений^{115, 120}, а также структуры самой воды^{121, 129, 133}. Особенно эффективны методы СВО при изучении многофазных систем, например, водных эмульсий диспергированных и мутных сред и т. д.^{95, 118, 120}, которые, как правило, невозможно исследовать обычными методами пропускания. Исследованы также спектры ВО концентрированных водных растворов в УФ-области^{72, 81}.

Методы СВО значительно расширяют ассортимент растворителей, которые можно использовать в ИК-спектроскопии. Так, в этом методе возможно применять такие универсальные растворители, как спирты, диметилформамид, диметилсульфоксид и др. Сравнительное изучение спектров ВО наиболее употребительных в химии растворителей показало¹³⁴, что область пропускания их в ИК-спектрах ВО значительно шире, чем в спектрах поглощения.

* Необходимо иметь в виду, что KRS-5 несколько растворим в воде, особенно теплой⁹⁵, а AgCl в ряде случаев взаимодействует с водными растворами, что приводит к коррозии стальных деталей кюветы^{16, 95}.

2. Области применения

Уникальные методические возможности СВО открывают широкие перспективы ее использования в самых различных областях химии и смежных с ней наук и производства. Ниже приводятся некоторые примеры применения СВО в областях, где, на наш взгляд, этому методу принадлежит большое будущее.

а. Исследование химических реакций

Молекулярная спектроскопия, бесспорно, является одним из наиболее эффективных методов исследования различных химических превращений и таких важных вопросов химии, как кинетика и механизмы реакций. Однако сфера приложения спектроскопии пропускания здесь в значительной степени ограничена возможностями метода. Так, в большинстве случаев не удастся изучать реакции, протекающие без участия растворителей или в концентрированных растворах; нередко случаи, когда применяемые растворители сильно поглощают, и реакционные системы не могут быть поэтому исследованы методами пропускания и в разбавленных растворах.

Все эти трудности полностью или в значительной степени устраняются с применением СВО. Используя богатый технический арсенал методов СВО (разнообразные кристаллы с различными углами падения и числом отражений, специальные реакционные сосуды^{54, 55}), можно исследовать практически любые реакции в достаточно большом объеме, протекающие в растворах (число используемых растворителей при этом расширяется¹³⁴) или без участия растворителей.

В качестве одного из примеров, демонстрирующих преимущества СВО перед обычными методами пропускания, приведем исследование реакций с участием карбониевых ионов¹³⁵ по УФ-спектрам ВО. Карбониевые ионы характеризуются очень сильным поглощением в УФ-области и не могут быть исследованы без достаточно сильного разбавления. С другой стороны, они отличаются большой реакционной способностью, так что присутствие растворителя приводит к нежелательным побочным взаимодействиям с ним. В силу этих обстоятельств изучение реакций карбониевых ионов с использованием обычных методов УФ-спектроскопии весьма затруднительно или невозможно вообще.

В то же время методы СВО оказываются в данном случае весьма эффективными, позволяя исследовать эти реакции (в том числе и промежуточные) при различных концентрациях, температуре и давлении.

Достаточно широко используется СВО (в ИК-области) для изучения реакций полимеризации^{76, 136–138} (в том числе при высоких температурах¹³⁸), труднодоступных для исследования обычными методами спектроскопии пропускания (рис. 17).

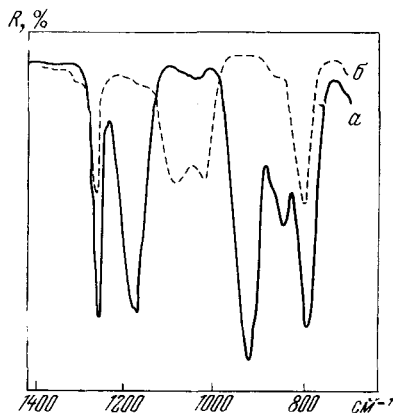


Рис. 17. Спектры ВО гексаметилциклотрисилазана во время гидролиза: а — исходное соединение, б — продукт гидролиза. ЭВО — пластинка KRS-5 (25 отражений)

СВО является одним из эффективных способов наблюдения поверхностных процессов, протекающих на непрозрачных материалах. Например, по спектрам ВО изучалось влияние УФ-излучения на устойчивость полимеров и влияние ингибиторов на характер и скорость процессов, протекающих на их поверхности¹³⁹. Исследовалось также поведение модификаторов и добавок к полимерам под воздействием света¹⁴⁰. СВО применялась для изучения поверхностного окисления¹⁴¹, реакций окислительной полимеризации, сопровождающих высыхание некоторых масел¹⁴², а также других процессов, протекающих на поверхности полимеров¹⁴³.

б. Поверхностные явления и адсорбция

В изучении этих важных вопросов химии СВО, несомненно, принадлежит большое будущее^{144, 145}. В частности, методы СВО — одни из немногих, позволяющие исследовать поверхностные состояния в полупроводниках, определяющие электрические свойства поверхности¹⁴⁴. Применение этих методов в данном случае основано на том, что отражательная способность зависит от электронного заряда поверхности, который, в свою очередь, может меняться под влиянием внешнего электрического поля или адсорбции. Впервые СВО для изучения поверхностных состояний применил Хэррик^{27, 53, 82, 146}, а позже его использовали для этих целей и другие авторы^{147–149}. В дальнейшем СВО применялись для изучения самых разнообразных вопросов, связанных с поверхностной химией полупроводников. Исследовались химическая природа и поведение твердых и жидких пленок, образующихся на их поверхности под воздействием электролитов, при травлении и т. д.^{73, 150–157}, а также адсорбционные процессы на полупроводниках^{27, 158}.

Адсорбция — одна из областей химии, где возможности СВО проявляются особенно ярко, о чем свидетельствует уже достаточно большое количество работ, посвященных изучению этого явления. Среди них — исследование адсорбции различными поверхностями углеводов⁸², производных жирных кислот^{154–159} и других органических и неорганических веществ^{159–161}, а также газов^{27, 158}.

Важными адсорбентами, находящими, в частности, практическое использование в качестве поглотителей, являются различные модификации углерода. Однако изучение их обычными методами спектроскопии пропускания и отражения, например, в ИК-области, часто встречает практически непреодолимые трудности, вследствие очень сильного (в десятки раз большего, чем для органических соединений) поглощения¹⁶². Между тем, используя технику многократного отражения в сочетании с высокочувствительными спектрометрами, удается, например, идентифицировать функциональные группы на поверхности углеродных модификаций, определяющих их адсорбционную способность, определить их концентрацию, а также изучать различные проблемы, касающиеся природы адсорбционных процессов. В частности, можно получить ответы на такие вопросы: как влияют адсорбаты на структуру поверхности, какие из функциональных групп участвуют в процессе сорбции и каким образом связываются и др.^{96, 141, 162–164}.

в. Электрохимия

При электрохимических исследованиях важнейшими задачами являются установление механизмов реакций на электродах, изучение природы промежуточных активированных состояний веществ, образующихся в ре-

зультате перехода электрона и др. Однако данные об этих процессах, протекающих на поверхности раздела электрод — раствор, не могут быть получены непосредственно из электрохимических измерений. Мало-пригодными оказываются здесь и другие методы, в том числе спектроскопия пропускания.

В то же время СВО является в данном случае эффективнейшим средством, позволяющим исследовать электрохимические процессы *in situ* («на месте»).

Разработанная Хансеном¹⁶⁵ теория СВО применительно к многослойным системам нашла широкое практическое использование при изучении электрохимических реакций по УФ- и ИК-спектрам внутреннего отражения.

В качестве электрода для исследований в УФ-области используются стеклянные призмы или пластинки, покрытые для улучшения электропроводности тонкими пленками окиси олова^{166–169}, золота^{149, 170–172}, платины и палладия¹⁷³, сурьмы¹⁷¹. Для исследований в ИК-области в качестве электрода служит либо чистый германий¹⁷⁴, либо германий, покрытый металлической пленкой, например, из галлия^{88, 175}.

Примером эффективного использования УФ СВО в электрохимии может служить серия работ^{166–168, 173}, посвященная изучению электрохимического окисления *o*-толидина, в которых изучены кинетика и механизм этого процесса при различных условиях, идентифицированы продукты электролиза на поверхности электрода и определена их концентрация. Аналогичные исследования выполнены также для эозина-У^{165, 170, 171}.

Примеры использования СВО в ИК-области для изучения электрохимических процессов включают исследование дискретных состояний на границе раздела электрод — раствор^{147, 176, 177}, а также изучение восстановления 8-хинолина, тетраметилбензидина и некоторых карбонильных соединений^{88, 175}. В этих случаях исследованы механизмы электролиза, идентифицированы продукты восстановления и определена их концентрация, а также найдена зависимость между интенсивностью полос в спектрах промежуточных продуктов и потенциалом электрода (рис. 18).

г. Биохимия, клиническая химия и фармакология

Молекулярная спектроскопия, в частности колебательная, находит широкое использование при различных биохимических исследованиях. В настоящее время достигнут значительный прогресс в этой области^{178–180}, однако техника подготовки образца для съемки спектров остается еще достаточно сложной, трудоемкой¹⁸⁰ и включает множество предварительных операций (гомогенизация, удаление воды, прессование в таблетки из щелочногалоидных солей и др.), приводящих к потере и

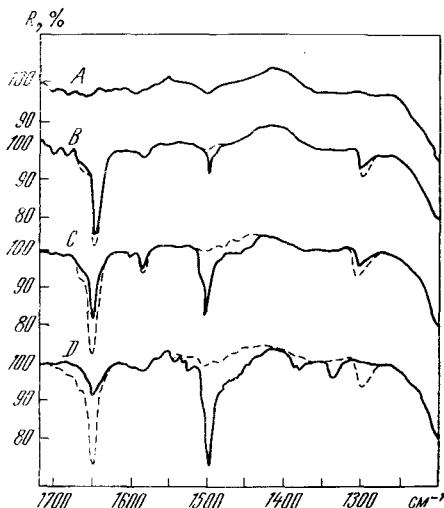


Рис. 18. Спектр ВО *p*-бензохинона (пунктирная линия) и продукты его электролиза (сплошная линия), *B* — при 0,7 в, *C* — 1,1 в, *D* — 2,0 в, *A* — спектр растворителя. ЭВО — германиевая пластинка (25 отражений), покрытая пленкой галлия

загрязнению объектов исследования. Главное же — в процессе этих операций образцы биологических объектов могут в значительной степени терять свои естественные свойства.

Методы СВО открывают, на наш взгляд, принципиально новую страницу в биохимии и клинической химии, поскольку позволяют исследовать биологические ткани непосредственно. Так, удается получить спектр цельной крови¹²⁶, костных тканей и коллагенов¹⁸¹, сухожилий^{181, 182} и т. д.

Одно из важнейших достоинств методов СВО состоит в том, что они дают уникальную возможность исследования не только самих тканей, но и различных процессов, протекающих в них под влиянием разных причин. Например, получены спектры верхних покровов коры головного мозга белой крысы, подвергнутой действию наркоза⁷⁶. Методы СВО использованы также для обнаружения вынужденных химических изменений в тканях животных под воздействием биологически активных препаратов¹⁸³. При этом, в частности, обнаружено избирательное действие этих препаратов на различные органы: в спектрах, например, тканей печени и почек найдены изменения после инъекции вещества, в то время как спектры других тканей не претерпевают изменений после введения препарата. Таким образом, методы СВО позволяют, в принципе, изучать

распределение внутри организма вводимых в него препаратов и, возможно, изучать процессы взаимодействия вещества с организмом¹⁸³.

Несомненный интерес представляет использование СВО для изучения биохимии нормальных и патологических тканей животных и человека, что может оказать серьезную помощь при диагностике и исследовании раз-

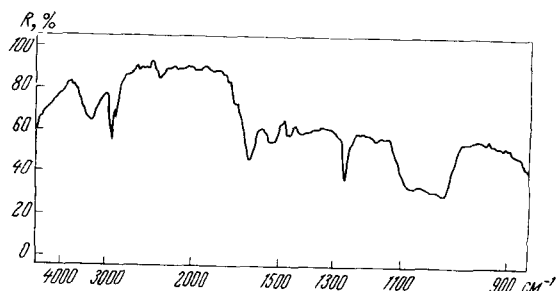


Рис. 19. Спектр ВО кожи человека с нанесенной на нее мазью. ЭВО — пластинка AgBr

личных заболеваний. Результаты предпринятых в этом направлении работ сулят весьма заманчивые перспективы. Так, удалось получить спектры нормальных и патологических эритроцитов крови человека⁷⁶. Получены и исследованы¹⁸⁴ ИК-спектры ВО тканей различных органов человека — селезенки, печени, кровеносных сосудов. В последнем случае обнаружено, что спектры аорты новорожденного младенца и аорты взрослого человека, пораженного атеросклерозом, имеют заметные различия. Эти данные позволяют рассматривать СВО как способ сравнительного изучения химического состава и свойств нормальных и патологических тканей. Упоминается также¹⁸⁴ о возможности использования методов СВО при исследовании здоровых и больных роговых оболочек глаза человека и тканей хрусталика.

Дальнейшее совершенствование аппаратуры СВО открывает новые возможности для биохимических и клинических исследований, связанных, например, с диагностикой дерматологических заболеваний. Так, используя специальные приставки¹⁸⁵, можно получить спектр ВО поверхности практически любой части человеческого тела. В результате может быть получена информация об удерживании кожей мазей, кремов и других препаратов и о природе взаимодействия их с кожей (рис. 19).

Одним из интересных биохимических приложений СВО является изучение и в некоторых случаях идентификация микроорганизмов — бактерий и водорослей. Используя специальные мембранные фильтры в качестве «накопителей» микроорганизмов, удастся не только получить их спектры^{95, 186, 187}, но и идентифицировать их, поскольку спектры, например, двух разновидностей водорослей явно отличаются⁹⁵. С помощью электронно-вычислительных машин по спектрам ВО в принципе можно анализировать смеси культур.

Среди других работ, представляющих определенный интерес в биологическом плане, отметим исследования по спектрам ВО состояния жидкой воды в кристаллическом гемоглобине животных⁷⁶, изучение поверхностных реакций биополимеров^{188, 189}, а также исследование УФ-спектров хлорофилла⁷⁹ и ИК-спектров углеводов^{120, 126, 190}, аминокислот^{118–120}, стероидных гормонов¹⁹¹, а также некоторых биологически активных веществ и препаратов^{160, 192, 193}.

Весьма перспективны методы СВО в фармакологии¹⁹⁴, где они могут быть использованы для изучения строения и анализа качества медицинских препаратов¹⁹⁵.

д. Хроматография

Одним из самых эффективных методов анализа и идентификации хроматографических фракций является ИК-спектроскопия. Однако этот метод не всегда может быть использован: в хроматографии для достижения наилучших условий разделения приходится работать с весьма малыми количествами вещества, которые в ряде случаев не могут быть проанализированы при помощи стандартных методов из-за недостаточной их чувствительности.

В случае газохроматографических фракций эта проблема решается применением описанной в предыдущей главе капиллярной кюветы многократного отражения^{54, 185, 196}, в которую непосредственно из хроматографа отбирается фракция. Такая методика исключает потери вещества, неизбежные при использовании обычных методов, и, кроме того, обеспечивает за счет многократного отражения (до 50 раз) высокую чувствительность — до 0,01 мкл¹⁹⁶. Приспособление может быть использовано для веществ, кипящих в довольно широком интервале температур (60–200°)^{185, 196}.

Примерами использования СВО в хроматографии могут служить анализ фракций стероидов¹⁹¹, пестицидов¹⁹², клеев¹¹⁰ и других веществ¹¹², причем для этого чаще всего требуется не более нескольких микрограммов¹⁹² (см. рис. 20).

В случае тонкослойной и бумажной хроматографии дело имеет так же с незначительными количествами вещества, которые после разделения на фракции и извлечения их из субстрата, как правило, не могут быть проанализированы обычными методами ИК-спектроскопии. Чтобы получить для этого достаточное количество вещества, требуется прове-

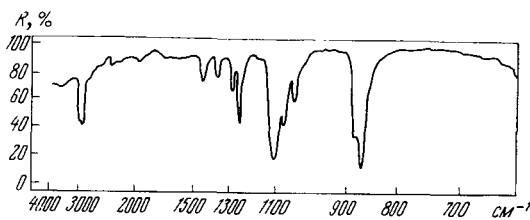


Рис. 20. Спектр ВО хроматографической фракции диоксана, выделенной из 0,7 мкл смеси диоксан — ацетон.

ЭВО — KRS-5 (50 отражений)

ление нескольких циклов хроматографирования¹⁹², на что необходимо много времени.

Применение методов СВО значительно сокращает время на предварительные операции и часто существенно упрощает методику эксперимента. Так, иногда удается идентифицировать фракции, получив спектр непосредственно от поверхности хроматограммы, и даже количественно анализировать смеси, разделенные таким способом¹⁹⁷. В других случаях^{191, 192} хроматографическое пятно извлекают подходящим растворителем и раствор затем наносят на пластинку ВО. При этом достаточно нескольких микрограммов вещества, чтобы получить сильный спектр, особенно если использовать пластинки, дающие 50 и более отражений⁵⁴.

е. Промышленность

Принципиально новые возможности СВО по сравнению со спектроскопией пропускания открывают широкие перспективы использования этого метода не только в научно-исследовательской практике, но и в заводских лабораториях при анализе промышленной продукции. Становится возможным широкое внедрение молекулярной спектроскопии как способа контроля процессов и качества продукции в области промышленности, где ранее этот метод находил весьма ограниченное применение или не мог использоваться вовсе.

Сказанное можно иллюстрировать некоторыми примерами.

1. *Бумага.* Методы СВО уже находят широкое применение при анализе различных сортов бумаги, картона и т. д. Они применяются для анализа пульпы и неотбеленной бумаги^{198, 199}, идентификации и определения состава бумажных покрытий^{200, 201}, в том числе связующих^{7, 202-204} и красящих^{16, 106} веществ. Анализировались самые различные изделия: бумажная сторона алюминиевой фольги²⁰⁵, картонные ящики и ярлыки¹⁹⁹, марки²⁰⁶. Методы СВО привлекались для решения таких сугубо специфических задач в бумажной промышленности, как идентификация загрязнений войлока бумагоделательных машин¹⁹⁹, а также для определения устойчивости бумажных покрытий под действием температуры, света и т. п.^{54, 204}.

2. *Древесина.* Здесь методами СВО решаются такие задачи, как определение состава древесины^{198, 207} и анализ различных покрытий на ней¹²⁶.

Химический состав поверхности древесины определяет ряд ее важных свойств, в частности, способность к склеиванию с другими поверхностями. При исследовании спектров ВО некоторых сортов древесины²⁰⁷ было обнаружено, что количественный химический состав древесины на поверхности среза очень сильно зависит от угла, под которым сделан этот срез. В частности, содержание ксилена на поверхности изменяется в зависимости от угла среза в несколько раз.

3. *Текстильные изделия.* С появлением методов СВО становится возможным решение разнообразных задач, возникающих в текстильной промышленности. Так, успешно проводится идентификация как натуральных^{54, 105, 208-210}, так и синтетических^{54, 99, 126, 210, 211} волокон и тканей, стекловолокна¹⁰⁵, определяется состав их покрытий^{105, 111, 208}. Высокая чувствительность методов СВО позволяет в некоторых случаях обнаруживать компоненты покрытий при содержании их вплоть до 1%¹¹¹. Возможно количественное определение состава волокон (например, определение соотношения хлопка и нейлона в полусинтетических тканях³¹), анализ остатков обработочных материалов²⁰⁸, среди которых могут находиться примеси, вредно влияющие на качество тканей¹¹¹.

4. *Кожа*. Методами СВО легко осуществляется идентификация различных сортов как натуральных²¹², так и искусственных^{7, 111} кож, анализируется состав покрытий и остатков обработочных материалов на поверхности кожи.

5. *Полимерные материалы*. Изделия из полимеров широко используются в различных областях промышленности и быта. Все они могут быть идентифицированы и проанализированы при помощи спектров ВО. Методы СВО могут использоваться как для контроля промышленных процессов получения полимеров^{76, 136, 213}, так и для анализа готовых изделий^{7, 24, 69}. В сочетании со специальными пиролитическими приставками методы СВО с успехом используются для идентификации присадок, добавок и наполнителей^{185, 211, 214, 215}.

Имеются примеры использования СВО для анализа и идентификации полимерных изделий, применяющихся в обувной промышленности¹¹⁰, а также использующихся в качестве упаковочных материалов¹⁰⁸ и др.

6. *Пищевые продукты*. Получены ИК-спектры ВО многих пищевых продуктов, в том числе маргарина, желатина^{70, 126}, порошкового молока¹⁸². Используя мембранные фильтры¹⁸⁷, можно анализировать в жидких пищевых продуктах компоненты, находящиеся во взвешенном состоянии (например, пивных дрожжей в различных марках пива¹⁸⁶). В принципе СВО позволяет анализировать качество любых пищевых продуктов, наличие посторонних добавок и т. п.

7. *Косметические изделия*. Анализ этих изделий методами СВО намного эффективнее классических методов спектроскопии пропускания, использовавшихся ранее²¹⁶. Могут анализироваться самые различные сорта крема^{189, 217}, в том числе нанесенного непосредственно на кожу¹⁸⁵, зубная паста^{182, 217}, жидкое мыло²¹⁸, мыльная пена⁵⁴, шампуни²¹⁸, моющие жидкости, применяющиеся в домашнем хозяйстве²¹⁸, и другие²¹⁹.

Хорошо известно, какую важную роль играет ИК-спектроскопия в промышленности в качестве оперативного метода определения качества продукции и контроля процессов²²⁰. С развитием СВО границы приложения ИК-спектроскопии в промышленности резко расширяются: становится возможным, как видно из предыдущего, использование ИК-спектроскопии для анализа продукции бумажной, текстильной, пищевой и других видов промышленности. Важную роль может сыграть СВО при решении такой актуальной проблемы для промышленных предприятий, как анализ сточных вод^{95, 115}.

Принципиально новые возможности дает СВО для решения важнейшей задачи химического производства — обеспечения непрерывного контроля процесса, т. е. анализа в потоке^{24, 221, 222}.

Классическими методами спектроскопии пропускания, ограниченными в этом случае необходимостью использования очень тонких кювет, редко удается решить подобные задачи. В то же время анализаторы, работающие на принципах СВО, могут применяться в любых узлах автоматического процесса для анализа любых жидких систем, в том числе обладающих большой вязкостью.

Уже разработаны ИК-анализаторы ВО промышленного типа^{223, 224}, которые прошли успешное испытание в заводских условиях²²⁴.

ж. Индикация

Одним из важнейших качеств СВО является высокая чувствительность, позволяющая без труда обнаруживать и идентифицировать 10^{-6} — 10^{-7} 54, 87, 95, 191, 193 и даже 10^{-9} г³⁵ вещества. Упоминается о возможности обнаружения еще меньших количеств⁵⁸. Все это позволяет

говорить о методах СВО как весьма перспективных для целей индикации — обнаружения очень малых концентраций различных вредных и опасных веществ, что является важнейшей проблемой для химических и других предприятий, складов хранения различной продукции и т. п.

Один из индикаторов¹⁵⁹, основанный на принципах СВО, разработан применительно к проблеме обнаружения токсичных паров ракетных топлив, опасные концентрации которых могут образовываться в результате утечки на складах хранения ракет. Более совершенная его модификация¹⁶⁰ использовалась для обнаружения следов фосфорорганических соединений в воздухе. Основу прибора составляет германиевая пластинка многократного отражения, на которую с обеих сторон нанесена тонкая платиновая пленка, служащая адсорбирующей поверхностью. При оптимальных условиях (толщина пленки 500—800 Å и температура поверхности 15—20°) удается за 30 сек. обнаружить диметилметилфосфонат при содержании его 10^{-7} г в литре воздуха.

Важным свойством платинового адсорбирующего покрытия является обратимость процесса адсорбции — адсорбированное вещество может быть удалено с поверхности пленки за несколько секунд простым продуванием воздуха, причем чувствительность пленки не теряется, так что прибор можно использовать многократно.

Аналогичные устройства могут быть, по-видимому, использованы и для обнаружения твердых частиц⁹⁰.

3. Количественные измерения

Ранее отмечалось, что при правильном выборе коэффициента преломления и угла падения ЭВО отражательная способность может быть аппроксимирована уравнением, аналогичным закону Ламберта — Беера.

В этом случае формальная оптическая плотность $\ln \frac{R_0}{R}$ линейно связана с концентрацией c .

Из (13) имеем:

$$\ln \left(\frac{R_0}{R} \right)_v = \alpha_v \cdot c \cdot d_{\text{эф}} \quad (23)$$

Уравнение (23) можно использовать для расчета концентрации анализируемого вещества, пользуясь при этом приемами и методами, применяемыми при количественном анализе по спектрам пропускания.

Практические основы количественного анализа по спектрам ВО обобщены Вилксом³¹, который рассматривает влияние на точность, воспроизводимость и чувствительность метода таких факторов и параметров, как материал пластинки, число отражений, угол падения, площадь покрытия образцом пластинки, положение образца и его неоднородность, эффективность контакта.

Необходимо отметить, что линейная зависимость эффективной толщины от длины волны не позволяет непосредственно сравнить интенсивность полос в спектрах ВО и пропускания. Однако можно показать, что интегральная интенсивность полосы в спектре ВО равна интегралу Γ в спектрах пропускания, полученному интегрированием по логарифму частоты^{46, 76}. Таким образом, методы СВО открывают простой путь определения интегральных интенсивностей полос в спектрах индивидуальных жидкостей и растворов³².

Весьма перспективны методы ОПО и, особенно, МОПО при так называемом рутинном анализе. Абсолютный метод в этих случаях исполь-

зуется крайне редко, поскольку здесь приходится учитывать влияние очень многих факторов. Относительный же метод уже применяют достаточно широко. В качестве примеров успешного применения СВО назовем количественный анализ водных и спиртовых растворов^{72, 95, 112, 117, 118, 124, 127}, покрытий на бумаге^{201, 203}, тканях²⁰⁸ и пленках^{107, 219}. Среди других применений количественных методов СВО — определение состава алкидных смол²¹⁵ и клея¹¹², полусинтетических тканей³¹ и бумажной пульпы¹⁹⁸. Упомянется о количественном анализе медицинских препаратов¹⁹⁵, косметических изделий^{218, 219}, хроматографических фракций¹⁹⁷ и смеси порошков³¹. Показана возможность определения концентрации продуктов электрохимических реакций на поверхности электрода¹⁹⁷, концентрации функциональных групп на поверхности адсорбентов¹⁶⁴, проводилось количественное изучение процессов полимеризации¹³⁸. Наконец сконструированы анализаторы, позволяющие осуществлять непрерывный количественный контроль промышленных процессов в потоке^{223, 224}.

Точность количественных методов СВО во всех случаях составляет несколько процентов^{117, 124, 127, 198, 215, 218}, что не хуже, чем в обычном методе пропускания. При этом СВО имеет ряд преимуществ перед последним, включающих, в частности, отсутствие мешающего влияния интерференции (рис. 16). Нельзя не упомянуть о высокой оперативности метода, который во многих случаях требует значительно меньше времени, чем методы спектроскопии пропускания (главным образом за счет сокращения числа операций при подготовке образцов к съемке).

* * *

Выше были продемонстрированы многочисленные примеры весьма успешного применения СВО для решения важных научных и практических задач. Однако число их можно значительно умножить. Можно без преувеличения сказать, что возможности СВО и, следовательно, сфера приложения методов ОПО и МОПО практически неограниченны. Трудно перечислить все области науки и промышленности, где методы СВО находят применение.

СВО используется для исследования жидкокристаллического состояния²²⁵, электрофореза⁵⁴ и диффузии⁹, в минералогии¹⁰³; для анализа асфальта²²⁶ и кафеля¹⁵⁶. Методы ОПО и МОПО применяются для анализа загрязнений в воздухе²²⁷, определения состава дыма сигарет⁹⁵ и выхлопных газов¹⁸⁶, идентификации чернил¹⁸⁶ и проволочных покрытий⁵⁴. СВО предлагают использовать для анализа донных осадков⁹⁵ и состава лунной почвы⁸⁷. Имеются примеры успешного использования СВО в филателии^{75, 206} и криминалистике¹⁰. Методы СВО могут оказать существенную помощь при установлении подлинности картин на основании изучения состава красок¹⁸⁵ (при этом можно получить спектр ВО непосредственно от картины). Один из основоположников практической СВО Вилкс совершенно справедливо замечает, что границы применения СВО и конкретные области промышленности и науки, где методы ее могут быть использованы, в значительной мере определяются фантазией исследователя.

В заключение отметим, что методы СВО следует в общем рекомендовать лишь в тех случаях, когда использование обычных методов спектроскопии пропускания затруднено или невозможно вообще. Однако число таких случаев в практике спектроскописта встречается все больше и больше — наука и промышленность повседневно ставят задачи, которые в принципе могут быть решены, но в силу методической

ограниченности спектроскопии пропускания встречаются трудности, подчас непреодолимые. Поэтому дальнейшее еще более широкое внедрение оптической молекулярной спектроскопии в различные области химии и промышленности все же немислимо без освоения и введения СВО в практику работы научно-исследовательских и заводских лабораторий.

*
*
*

За время подготовки обзора к печати опубликованы некоторые исследования, неизвестные нам ранее. Из них необходимо прежде всего отметить монографию Хэррика²²⁸, изданную на русском языке с дополнением В. М. Золоторева, в котором дано, в частности, описание отечественных серийных приставок для съемки спектров ВО.

Некоторые общие вопросы и различные аспекты применения СВО рассмотрены в обзорах^{229, 230}. В последнем даны формулы для расчета эффективных толщин, математическое обоснование которых еще раз недавно обсуждено²³¹.

Ряд интересных обзорных докладов содержится в материалах очередного совещания по прикладной спектроскопии, состоявшегося в 1970 г. в США²³².

Раздел обзора, касающийся аппаратуры и техники эксперимента, необходимо дополнить некоторыми работами, в которых описаны многоцелевые приставки, позволяющие получать ИК- и УФ-спектры²³³, исследовать процессы адсорбции²³⁴, работать при низких температурах^{235, 236}, изучать твердые вещества в процессе пиролиза²³⁷, а также приставка, снабженная ЭВО с двухкратным прохождением света²³⁸.

Укажем также и на ряд интересных работ методического характера, в которых рассмотрены возможности компенсационных измерений в СВО²³⁹, обсуждаются оптимальные условия записи спектров²⁴⁰ и еще раз показаны возможности использования спектроскопии внутреннего отражения для исследования самых различных объектов, в том числе дисперсионных сред²⁴¹, суспензий²⁴², монокристаллов^{243, 244} и порошков^{245, 246}, в том числе и окислов металлов²⁴⁷.

Сфера практического приложения СВО продолжает интенсивно расширяться, о чем свидетельствует значительное количество работ, появившихся в самое последнее время. Среди них — изучение методами СВО лакокрасочных²⁴⁸ и текстильных²⁴⁹ материалов, целлюлозы²⁵⁰, пищевых продуктов²⁵¹ и органических примесей в воде²⁵².

Все шире и шире используются методы СВО для исследования химических реакций. Новыми примерами успешного применения СВО в этой области могут служить: изучение взаимодействия протеинов с полисахаридами²⁵³, резорцина с формальдегидом²⁵⁴, исследование процесса образования эластомеров в твердой фазе²⁵⁵ и механизма электрохимических реакций^{256–260}.

В биохимии метод МОПО использован недавно для контроля процесса разделения стероидов с помощью тонкослойной хроматографии²⁶¹, в фармакологии — для идентификации лекарственных веществ и препаратов^{262–264}.

СВО продолжает широко использоваться для изучения поверхностных явлений и адсорбции. Последние работы в этой области посвящены изучению физико-химических процессов, протекающих в поверхностном слое полимеров при фотохимическом окислении^{265–267}, под действием коронного разряда²⁶⁸, в присутствии озона^{269, 270} и исследованию ряда других процессов в полимерах^{271–274}. Изучалась адсорбция²³⁴, поверхностные явления в полупроводниках^{275–279} и ингибиторы коррозии²⁸⁰. Помимо этого, СВО используется для изучения поверхностной ориентации полимеров²⁸¹, биополимеров^{282, 283}, поведения молекул поверхностно-активного вещества на границе фаз²⁸⁴, растворов щелочных металлов в жидком аммиаке²⁸⁵, адгезии на границе раздела эпоксидная смола — целлюлоза^{286, 287}, гидролиза поверхности стекла²⁸⁸, а также для исследования различных пленок и защитных покрытий^{289–291}.

Кроме того метод ОПО, по-прежнему, широко используется для определения оптических констант^{292–297}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мандельштам, Полное собр. трудов, т. 1, Изд. АН СССР, М., 1948, стр. 261.
2. Ф. С. Барышанская, ДАН, 17, 99 (1937).
3. А. А. Эйхенвальд, О движении энергии при полном внутреннем отражении, т. 2, Изд. известий Моск. инж. уч., 1908.
4. T. Hirschfeld, Canad. Spectroscopy, 10, 128 (1965).
5. A. M. Taylor, A. M. Glover, J. Opt. Soc. Am., 23, 206 (1933).
6. А. А. Коробко-Стефанов, Усп. физ. наук, 42, 433 (1950).
7. С. Полчлопек, Сб. Прикладная инфракрасная спектроскопия, «Мир», М., 1970, стр. 299.
8. В. М. Золотарев, ЖПС, 7, 286 (1967).
9. N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, N. Y., 1967.

10. P. A. Wilks, T. Hirschfeld, *Appl. Spectroscopy Rev.*, **1**, 99 (1967).
11. P. A. Wilks, T. Hirschfeld, *Applied Spectroscopy reviews*, N. Y.—London, 1968, стр. 99.
12. J. Merka, *Canad. Spectroscopy*, **10**, 93 (1965).
13. P. A. Wilks, *Chim. Anal.*, **48**, 456 (1966).
14. N. A. Puttnam, *Spectrovision*, **1966**, No 15, 11.
15. W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, N. Y., 1966.
16. J. A. Pawlak, G. Fricke, H. Szymanski, *Progress in Infrared Spectroscopy*, v. 3, N. Y., 1967, стр. 39.
17. P. A. Wilks, *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*, N. Y., 1968, стр. 170.
18. Г. С. Ландсберг, *Оптика ГИТЛ*, М.—Л., 1940.
19. И. Ньютон, *Оптика*, кн. 2, ч. 1, ГИТЛ, М., 1954, стр. 46.
20. N. J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 851 (1965).
21. C. Schaefer, G. Groos, *Ann. Phys.*, **32**, 648 (1910).
22. F. Goos, H. Hanchen, *Там же*, **6**, 333 (1947).
23. А. Зомерфельд, *Оптика*, ИЛ, М., 1953.
24. J. Fahrenfort, *Spectrochim. acta*, **17**, 698 (1961).
25. J. Fahrenfort, *Molecular Spectroscopy*, Proc. 4th. conf., London, 1968, стр. 111.
26. В. М. Золотарев, Л. Д. Кисловский, *Опт. и спектр.*, **19**, 623 (1965).
27. N. J. Harrick, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **101**, 928 (1963).
28. J. Fahrenfort, *Infra-red Spectroscopy and molecular structure*, Amsterdam — London, N. Y., 1963, стр. 377.
29. W. N. Hansen, *Spectrochim. acta*, **21**, 815 (1965).
30. В. М. Золотарев, Л. Д. Кисловский, *Опт. и спектр.*, **19**, 809 (1965).
31. P. A. Wilks, *Appl. Spectrosc.*, **23**, 63 (1969).
32. P. A. Flournoy, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3156 (1963).
33. N. Y. Harrick, F. K. du Pre, *Appl. Optics*, **5**, 1739 (1966).
34. N. Y. Harrick, *Modern aspects of reflectance spectroscopy*, N. Y., 1968, стр. 207.
35. В. М. Золотарев, *см.*, стр. 322.
36. P. A. Wilks, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 782 (1968).
37. J. Fahrenfort, W. M. Visser, *Spectrochim. acta*, **18**, 1103 (1962).
38. W. N. Hansen, *ISA Transaction*, **4**, 263 (1965).
39. W. N. Hansen, *Spectrochim. acta*, **21**, 209 (1965).
40. J. Fahrenfort, W. N. Visser, *Там же*, **21**, 1433 (1965).
41. A. Engelsrath, E. V. Lowenstein, *Appl. Optics*, **5**, 656 (1966).
42. В. М. Золотарев, *ДАН*, **170**, 317 (1966).
43. G. M. Irons, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **A298**, 160 (1967).
44. J. A. Horton, W. N. Hansen, *Anal. Chem.*, **39**, 1097 (1967).
45. В. М. Золотарев, Б. А. Михайлов, Л. И. Альперович, С. И. Попова, *Опт. и спектр.*, **27**, 790 (1969).
46. A. C. Gilby, J. Burr, W. Krueger, B. Crawford, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1525 (1966).
47. В. М. Золотарев, *Ж. прикл. спектроск.*, **5**, 62 (1966).
48. J. M. Bennet, J. L. Stauford, E. J. Ashley, *J. opt. Soc. Am.*, **60**, 224 (1970).
49. T. Hirschfeld, *Appl. Spectroscopy*, **24**, 277 (1970).
50. E. F. Young, R. W. Hannach, *см.*, стр. 218.
51. M. K. Withers, *Austral. Paint J.*, **14**, № 11, 9 (1969).
52. M. K. Withers, *Там же*, **14**, № 12, 10 (1969).
53. N. J. Harrick, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 224 (1960).
54. *Techmation Analytex Seminars*, 1969.
55. *Internal Reflection Spectroscopy*, v. 1, Wilks Scientific Corp., 1965.
56. *Techmation Application Bulletin* № 2.
57. W. N. Hansen, *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 380 (1968).
58. T. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.*, **20**, 336 (1966).
59. A. H. Reed, E. Yeager, *Appl. Optics*, **7**, 451 (1968).
60. K. Gottlieb, *Zischr. Inst.*, **75**, 125 (1967).
61. P. A. Flournoy, W. J. Schaffers, *Spectrochim. acta*, **22**, 5 (1966).
62. P. A. Flournoy, *Там же*, **22**, 15 (1966).
63. W. N. Hansen, J. A. Horton, *Anal. Chem.*, **36**, 783 (1964).
64. W. N. Hansen, *Там же*, **37**, 1142 (1965).
65. S. Toda, M. Nakamura, Y. Nihei, S. Tanaka, *Spectrochim. acta*, **26A**, 937 (1970).
66. A. C. Gilby, J. Burr, B. Crawford, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1520, (1966).
67. В. М. Золотарев, Л. Д. Кисловский, *ПТЭ*, **1964**, № 5, 175.
68. В. М. Золотарев, В. А. Каринский, Ю. Д. Пушкин, *Опыт.-мех. пром.*, **1966**, № 8, 24.
69. D. E. McCarthy, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 460 (1968).
70. Д. С. Булатов, *ПТЭ*, **1969**, № 1, 145.

71. В. А. Никитин, *Ж. прикл. спектроск.*, **12**, 583 (1970).
72. T. Hirschfeld, *Canad. Spectroscopy*, **11**, 102 (1966).
73. В. М. Золотарев, *Структура и роль воды в живом организме*, сб. 1, ЛГУ, 1966, стр. 108.
74. J. Dechant, K. Frigge, *Experim. Tech. Phys.*, **17**, 221 (1969).
75. A. J. Barnes, *Instrument News*, **21**, № 1, 1 (1970).
76. В. М. Золотарев, Кандид. диссерт., ГОИ, Ленинград, 1966.
77. N. J. Harrick, *Anal. Chem.*, **37**, 1445 (1965).
78. N. J. Harrick, *Appl. Optics*, **5**, 1 (1966).
79. T. Hirschfeld, Там же, **6**, 715 (1967).
80. N. J. Harrick, Там же, **5**, 1236 (1966).
81. W. N. Hansen, *Anal. Chem.*, **35**, 765 (1963).
82. N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1110 (1960).
83. N. J. Harrick, A. F. Turner, *Appl. Optics*, **9**, 350 (1970).
84. D. Schmitz, *Plaste Kaut.*, **16**, 936, 1969.
85. G. Kortum, *Reflexionsspectroscopy*, Berlin, 1969.
86. G. L. Carlson, W. G. Fateley, *Appl. Spectrosc.*, **23**, 374 (1969).
87. N. J. Harrick, N. H. Riederman, *Spectrochim. acta*, **21**, 2135 (1965).
88. D. R. Tallant, D. H. Evans, *Anal. Chem.*, **41**, 835 (1969).
89. В. А. Берштейн, В. В. Никитин, *ДАН*, **190**, 823 (1970).
90. N. J. Harrick, *Appl. Optics*, **9**, 349 (1970).
91. В. М. Золотарев, *Опт. и спектр.*, **29**, 519 (1970).
92. N. J. Harrick, *Appl. Optics*, **4**, 1664 (1965).
93. N. J. Harrick, Там же, **36**, 188 (1964).
94. S. A. Fridmann, см.¹⁶, стр. 1.
95. J. S. Mattson, H. B. Mark, *Environm. Sci. Techn.*, **3**, 161 (1969).
96. Р. Фридель, см.¹⁷, стр. 164.
97. R. Bent, W. R. Ladner, *J. Fuel Sci.*, **44**, 243 (1965).
98. Р. Збинден, *Инфракрасная спектроскопия высокополимеров*, «Мир», М., 1966.
99. K. Gottlieb, B. Schrader, *Ztschr. anal. Chem.*, **216**, 307, (1966).
100. N. Yamada, K. Suzuki, *Spectrochim. acta*, **23A**, 1735 (1967).
101. K. Tsuji, N. Yamada, K. Suzuki, I. Nitta, Там же, **26A**, 475 (1970).
102. A. M. Deane, E. W. Richards, Там же, **22**, 1253 (1966).
103. G. Rigault, D. Aquilano, *Period. Mineral.*, **33**, 445 (1964).
104. Физика тонких пленок, т. 4, «Мир», М., 1970.
105. T. S. Hermann, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3953 (1965).
106. R. J. McGowan, *Anal. Chem.*, **35**, 1664 (1963).
107. K.-H. Reichert, *Farbe Lack*, **72**, 13 (1966).
108. W. Morris, *J. Assoc. Offic. Agricult. Chem.*, **48**, 497 (1965).
109. C. A. Lucchesi, *Offic. Diegest*, **35**, 975 (1963).
110. W. Fischer, G. Leukroth, *Adhasion*, **11**, 247 (1967).
111. W. Krentz, *Melliand Textilber.*, **50**, 557 (1969).
112. E. Medeck, *Canad. Spectroscopy*, **13**, 76 (1968).
113. A. Bondy, J. P. Devlin, R. Burger, B. McCay, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 1206 (1964).
114. J. P. Devlin, K. Williams, G. Austin, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2203 (1966).
115. K. Burner, *Ztschr. anal. Chem.*, **243**, 68 (1968).
116. F. P. Robinson, S. N. Vinogradov, *Appl. Spectroscopy*, **18**, 62 (1964).
117. R. N. Wilhite, R. F. Ellis, Там же, **17**, 168 (1963).
118. B. Katlafsky, R. E. Keller, *Anal. Chem.*, **35**, 1665 (1963).
119. F. S. Parker, *Nature*, **200**, 1093 (1963).
120. G. Peters, *Ztschr. anal. Chem.*, **215**, 41 (1966).
121. Л. В. Иванова, В. М. Золотарев, *Ж. структ. химии*, **9**, 385 (1968).
122. J. J. Fripiat, F. Van Cauwelaert, H. Bosmans, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2458 (1965).
123. J. D. S. Goulden, D. J. Manning, *Nature*, **203**, 403 (1964).
124. C. P. Malone, P. A. Fluorney, *Spectrochim. acta*, **21**, 1361 (1965).
125. F. G. Canera, E. F. Mooney, *Nature*, **207**, 78 (1965).
126. *Instrument News*, **14**, № 1, 1 (1962).
127. G. E. B. Y. Ahlijah, E. F. Mooney, *Spectrochim. acta*, **25A**, 619 (1969).
128. G. E. B. Y. Ahlijah, E. F. Mooney, Там же, **22**, 547 (1966).
129. E. F. Roger, *Diss. Abstr.*, **B28**, 960 (1968).
130. J. D. S. Goulden, D. J. Manning, *Spectrochim. acta*, **23A**, 2249 (1967).
131. J. P. Devlin, P. P. J. Cooney, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5495 (1970).
132. Л. В. Иванова, В. М. Золотарев, *Структура и роль воды в живом организме*, сб. 2, Л., 1968, стр. 30.
133. В. А. Михайлов, В. М. Золотарев, Там же, стр. 43.
134. B. Katlafsky, R. E. Keller, *Instrument News*, **15**, № 2, 1 (1964).

135. G. L. Roberts, *Appl. Spectr.*, **23**, 165 (1969).
136. В. М. Золотарев, *Ж. прикл. спектроск.*, **7**, 743 (1967).
137. T. S. Hermann, L. J. Leng, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2725 (1968).
138. K. Fujimoto, K. Wataya, *Там же*, **13**, 2513 (1969).
139. T. J. Gedemer, *Appl. Spectrosc.*, **19**, 141 (1965).
140. D. A. Olsen, A. J. Osteraas, *J. Polymer Sci.*, **7**, part 1, 1927 (1969).
141. J. S. Mattson, L. Lee, H. B. Mark, W. J. Weber, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 284 (1970).
142. A. E. Rheineek, R. H. Peterson, G. M. Sastry, *J. Paint Technol.*, **39**, 484 (1967).
143. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Canad. J. Chem.*, **48**, 2397 (1970).
144. Электронные явления на поверхности полупроводников, «Наукова думка», Киев, 1968.
145. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», М., 1969.
146. N. J. Harrick, *Phys. Rev.*, **125**, 1165 (1962).
147. H. Seliger, *Phys. Letters*, **30A**, 278 (1969).
148. G. Chiarotti, G. del Signore, A. Frova, G. Samoggia, *Nuovo Cimento*, **26**, 403 (1962).
149. W. N. Hansen, A. Prostak, *Phys. Rev.*, **174**, 500 (1968).
150. T. G. R. Rawlins, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 810 (1964).
151. K. H. Beckmann, *Phys. Verhand.*, **16**, 19 (1965).
152. K. H. Beckmann, *Angew. Chem.*, **80**, 213 (1968).
153. K. H. Beckmann, *Surface Sci.*, **5**, 187 (1969).
154. L. H. Sharpe, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 461.
155. L. H. Sharpe, *Bull. Labor. Record.*, **40**, 62 (1962).
156. L. H. Sharpe, *Instrument News*, **15**, № 4, 1 (1965).
157. Д. Н. Щепкин, А. Л. Белозеров, Симпозиум по применению спектроскопии для контроля химических производств, Тезисы докладов, Дзержинск, 1967, стр. 8.
158. G. E. Becker, G. W. Gobell, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2942 (1963).
159. M. J. Prager, *Am. Ind. Hug. Assoc. J.*, **27**, 272 (1967).
160. M. J. Prager, C. N. La Rosa, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 449 (1968).
161. P. Peyser, R. R. Stromberg, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2066 (1967).
162. J. S. Mattson, H. B. Mark, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 131 (1969).
163. J. S. Mattson, H. B. Mark, W. J. Weber, *Anal. Chem.*, **41**, 355 (1969).
164. J. S. Mattson, H. B. Mark, M. D. Malbin, W. J. Weber, *J. C. Critenden*, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 116 (1969).
165. W. N. Hansen, *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*, N. Y., 1968, стр. 182.
166. W. N. Hansen, T. Kuwana, R. A. Osteryong, *Anal. Chem.*, **38**, 1810 (1966).
167. W. N. Hansen, R. A. Osteryong, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1062 (1966).
168. T. Kuwana, J. W. Strojek, *Disc. Faraday Soc.*, **1968**, № 45, 134.
169. N. Winograd, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem. Interface Electrochem.*, **23**, 333 (1969).
170. A. Prostak, H. B. Mark, W. N. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2576 (1968).
171. V. S. Srinivasan, T. Kuwana, *Там же*, **72**, 1144 (1968).
172. A. S. Prastak, *Diss. Abstr.*, **B30**, 2115 (1969).
173. B. S. Pons, J. S. Mattson, L. O. Winstrom, H. B. Mark, *Anal. Chem.*, **39**, 685 (1967).
174. H. B. Mark, B. S. Pons, *Там же*, **38**, 119 (1966).
175. D. R. Talant, D. H. Evans, Abstract of Papers 157th National Meeting American Chemical Society, Minneapolis, April, 1969.
176. K. H. Beckmann, *Berichte Buns.*, **70**, 842 (1966).
177. A. H. Reed, E. Jeager, *Electrochim. acta*, **15**, 1345 (1970).
178. L. May, *Progress in Infrared Spectroscopy*, v. 2, N. Y., 1964, стр. 213.
179. F. S. Parker, *см.¹⁶*, стр. 75.
180. E. Fahr, W. Rohlfing, *Ztschr. anal. Chem.*, **243**, 43 (1968).
181. H. Furedi, A. G. Walton, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 23 (1968).
182. B. Sherman, *Там же*, **18**, 7 (1964).
183. T. S. Hermann, *Anal. Biochem.*, **12**, 406 (1965).
184. F. S. Parker, *R. Ans*, *Там же*, **18**, 414 (1967).
185. P. A. Wilks, *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*, N. Y., 1968, стр. 192.
186. R. H. Hannah, J. L. Dwyer, *Anal. Chem.*, **36**, 2341 (1964).
187. R. D. Jonson, *Там же*, **38**, 160 (1966).
188. R. Baier, W. A. Zisman, *Macromolecules*, **3**, 462 (1970).
189. R. Baier, W. A. Zisman, *Там же*, **3**, 70 (1970).
190. F. S. Parker, *R. Ans*, *Appl. Spectr.*, **20**, 384 (1966).
191. E. L. Saier, *Там же*, **22**, 445 (1968).

192. T. S. Hermann, S. R. Harvey, Abstract of Papers 157th National Meeting American Chemical Society, Minneapolis, 1969.
193. T. S. Hermann, Appl. Spectroscopy, **19**, 10 (1965).
194. Д. Джонсон, П. Райнхарт, см. 7, стр. 105.
195. B. Peutrell, J. S. Wragg, Analyst, **95**, 225 (1970).
196. P. A. Wilks, Gas chromatography and Infrared Spectroscopy, American Laboratory, March, 1969.
197. S. Tanaka, T. Matsui, F. Yogyu, Japan Analyst, **18**, 1125 (1969).
198. J. Marton, H. E. Sparks, Tappi, **50**, 363 (1967).
199. Internal Reflection Spectroscopy in Work, № 2, Wilks Scientific Corp.
200. J. P. Deley, R. G. Gigi, A. J. Liotti, Tappi, **46**, 188a (1963).
201. G. Jayme, E. M. Rohmann, Papier, **20**, 1 (1966).
202. G. Jayme, G. Traser, Там же, **23**, 694 (1969).
203. G. Jayme, E. M. Rohmann, Там же, **19**, 497 (1965).
204. O. Schwab, Там же, **19**, 115 (1965).
205. B. H. Baxter, N. A. Puttnam, Nature, **207**, 288 (1965).
206. A. C. Gilby, J. Cassels, P. A. Wilks, Appl. Spectrosc., **24**, 539 (1970).
207. R. N. O'Brain, K. Hartman, Pulp. Paper Magaz. Can., **70**, № 8, 67 (1969).
208. E. R. McCall, S. H. Miles, R. T. O'Connor, Amer. Dyest. Rep., **55**, 40 (1966).
209. T. Hirschfeld, Appl. Spectrosc., **21**, 335 (1967).
210. E. Loeser, M. Schutz, Melliand Textilber., **46**, 1412 (1966).
211. J. W. Cassel, Appl. Spectrosc., **22**, 477 (1968).
212. D. A. Pettit, A. R. Carter, J. Soc. Leather Trades Chem., **48**, 476 (1964).
213. G. Brown, C. A. Murray, Plast. Technol., **11**, № 9, 45 (1965).
214. S. E. Polchlopek, W. J. Menosky, L. G. Dalli, Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy, N. Y., 1968, стр. 242.
215. R. L. Harris, G. R. Svoboda, Anal. Chem., **34**, 1655 (1962).
216. Д. Роджерс, З. Тот, см. 7, стр. 131.
217. N. A. Puttnam, S. Lee, B. H. Baxter, J. Soc. Cosmet. Chem., **16**, 607 (1965).
218. N. A. Puttnam, B. H. Baxter, S. Lee, P. L. Stott, Там же, **17**, 9 (1966).
219. N. A. Puttnam, Proc. Anal. Chem., **2**, 158 (1965).
220. Р. Крислер, см. 7, стр. 202.
221. Л. Барц, Г. Рул, см. 7, стр. 225.
222. Л. Хиршер, см. 7, стр. 7.
223. A. M. Baritz, Analyst Instrumentation, v. 4, N. Y., 1967, стр. 113.
224. K. G. Karr-Brion, J. A. Godsdon, J. Sci. Instrum., **2** (ser. 2), 155 (1969).
225. В. М. Золотарев, Н. Б. Белявская, Я. С. Бобович, Опт. и спектр., **28**, 195 (1970).
226. J. S. Mattson, H. B. Mark, R. L. Kolpack, C. E. Schutt, Anal. Chem., **42**, 234 (1970).
227. F. M. Nooman, B. Linski, Atoms. Environ., **4**, 125 (1970).
228. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», М., 1970.
229. D. Kunath, A. Reklat, Ztschr. Chem., **11**, 361 (1971).
230. S. Tanaka, Chem. Ind. (Japan), **21**, 928 (1970).
231. N. J. Harrick, A. I. Carlsson, Appl. Optics, **10**, 19 (1971).
232. Appl. Spectrosc., **25**, 142 (1971).
233. В. М. Золотарев, Ю. Д. Пушкин, И. В. Пейсахсон, ПТЭ, **1970**, № 5, 176.
234. С. Л. Григорович, В. И. Лыгин, В. А. Федорова, Колл. ж., **33**, 345 (1971).
235. T. S. Hermann, Appl. Spectrosc., **23**, 473 (1969).
236. T. S. Hermann, Rev. Sci. Instr., **40**, 1062 (1969).
237. W. L. Truett, XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa, London, 1968, стр. 358.
238. N. J. Harrick, Anal. Chem., **43**, 1533 (1971).
239. Б. А. Михайлов, В. М. Золотарев, XVII Всес. съезд по спектроскопии, Минск, 5—9 июля 1971. Тезисы докладов, стр. 124.
240. В. М. Золотарев, Н. П. Спасскова, Л. В. Лесневская, Г. Н. Гусева, М. С. Вилесова, Ж. прикл. спектроск., **15**, 481 (1971).
241. В. М. Золотарев, А. Ф. Первеев, см. 239, стр. 101.
242. J. S. Mattson, H. B. Mark, W. J. Weber, Developments in Appl. Spectr., v. 8, N. Y. — London, 1970, стр. 91.
243. G. L. Haller, R. W. Rice, J. Phys. Chem., **74**, 4386 (1970).
244. J. P. Devlin, G. Pollard, R. Frech, J. Chem. Phys., **53**, 4147 (1970).
245. M. H. Brooker, Там же, **53**, 4100 (1970).
246. M. H. Brooker, J. B. Bates, Там же, **54**, 4788 (1971).
247. K. Sato, F. Kurosawa, N. Yamaguchi, O. Kammori, Kagyo Kagaku Zasshi, **71**, 208 (1968).
248. Д. Шлиц, Иенское обозрение, **16**, 30 (1971).
249. D. Carlsson, T. Supruchuk, D. M. Wiles, Can. Text. J., **87**, № 11, 73 (1970).

250. A. Pande, *Lab. Pract.*, **18**, 287 (1969).
251. J. M. Wilson, I. Ben-Gera, A. Bamer, *J. Food Sci.*, **36**, 162 (1971).
252. J. S. Mattson, H. B. Mark, W. J. Weber, 8-th National Meeting of Soc. Appl. Spectr., Ahaheim, California, 6—11 okt. 1969, *Appl. Spectroscopy*, **23**, 646 (1969).
253. G. F. Trott, E. E. Woodside, *J. Colloid. Interface Sci.*, **36**, 40 (1971).
254. M. Yamao, S. Nukui, H. Kitazawa, S. Tanaka, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 2193 (1971).
255. Н. П. Спасскова, Л. В. Леснев, Г. Н. Гусева, Л. Г. Изранлев, М. В. Золотарев, М. С. Вилесова, см. ²³⁹, стр. 22.
256. N. Winograd, T. Kuwana, *Abstr. of Papers 158-th Nat. Meet. Am. Chem. Soc.*, N. Y., 7—12 sept. 1969.
257. N. Winograd, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **42**, 252 (1971).
258. H. N. Blount, N. Winograd, T. Kuwana, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3231 (1970).
259. N. Winograd, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 224 (1970).
260. N. Winograd, T. Kuwana, *Там же*, **93**, 4343 (1971).
261. E. L. Saier, H. F. Acevedo, B. M. Dick, *Anal. Biochem.*, **37**, 345 (1970).
262. S. C. Mutha, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1264 (1971).
263. J. E. Atkinson, *J. Pharm. Pharmacol.*, **23**, 781 (1971).
264. D. Edwards, *Там же*, **23**, 957 (1971).
265. D. J. Carlson, D. M. Wiles, *Macromolecules*, **4**, 179 (1971).
266. D. J. Carlson, D. M. Wiles, *Там же*, **4**, 174 (1971).
267. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Abstr. of Papers, 260th Nat. Meet. Am. Chem. Soc. Chicago, 14—18 sept. 1970 (Div. Polym. chem., № 71)*.
268. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Abstr. of Papers. 160th Nat. Meet. Am. Chem. Soc. Chicago, 14—18 sept. 1970 (Div. Polym. Chem., № 10)*.
269. Ю. А. Пентин, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, *Материалы Всес. конф. по исследованию строения органических соединений физическими методами. Казань, 1971, стр. 396*.
270. Ю. А. Пентин, Б. Н. Тарасевич, Б. С. Эльцефон, см. ²³⁹, стр. 192.
271. J. P. Luongo, R. Salovey, *J. Polym. Sci., part. 2*, **4**, 997 (1966).
272. J. P. Luongo, H. Schonhorn, *Там же, part. 2*, **6**, 1649 (1968).
273. S. Tanaka, T. Matsui, *Bunsek Kagaku*, **20**, 1128 (1971).
274. D. Kunath, A. Reklat, H. Jost, *Plaste Kaut.*, **17**, 899 (1970).
275. N. J. Harrick, *Surface Sci.*, **13**, 134 (1969).
276. Т. И. Ковалевский, С. Н. Нестерова, А. В. Ржанов, К. К. Свитащев, *ФТП*, **5**, 1720 (1971).
277. А. В. Ржанов, М. П. Синюков, *Там же*, **2**, 504 (1968).
278. А. В. Ржанов, М. П. Синюков, *Там же*, **2**, 514 (1968).
279. А. В. Ржанов, М. П. Синюков, *Там же*, **3**, 52 (1969).
280. S. Thibaut, J. Talbot, *C. r., ser. C.*, **272**, 805 (1971).
281. К. В. Нельсон, Н. В. Ионина, см. ²³⁹, стр. 183.
282. Д. С. Булатов, *Биофизика*, **16**, 977 (1971).
283. G. J. Loeb, *J. Coll. Interface Sci.*, **27**, 38 (1968).
284. H. Müller, S. Friberg, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 515 (1969).
285. D. F. Burrow, J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.*, **72**, 169 (1968).
286. R. N. O'Brien, K. J. Hartmann, *J. Polym. Sci., part. C, Polym. Symp.*, 1971, **№ 34**, 293.
287. R. N. O'Brien, K. J. Hartmann, *Abstr. of Papers, 160th Nat. Meet. Am. Chem. Soc., Chicago, 14—18 sept. 1970 (Div. Coll. and Surf. Chem., № 13)*.
288. В. А. Берштейн, Ю. Д. Варфоломеев, В. В. Никитин, *Физика твердого тела*, **13**, 693 (1971).
289. В. М. Золотарев, В. А. Веремей, Т. А. Горбунова, *Опт. и спектр.*, **31**, 77 (1971).
290. R. J. McGowak, *Anal. Chem.*, **41**, 2074 (1969).
291. *Infrared Spectroscopy, Its Use in the Coating Industry*, Philadelphia, 1969.
292. T. Fujiyama, B. Crawford, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2174 (1968).
293. C. E. Pavelukes, A. A. Clifford, B. Crawford, *Там же*, **72**, 962 (1968).
294. В. М. Золотарев, *Опт. и спектр.*, **29**, 66 (1970).
295. K. Tsuji, H. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1975 (1968).
296. R. P. Young, R. N. Jones, *Chem. Rev.*, **71**, 219 (1971).
297. J. Chamberlain, *Phys. Bull.*, **22**, 333 (1971).