

УДК 544.35: 543.421/.424

БЛИЖНЯЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ В ТРОЙНОЙ СМЕСИ LiCl–H₂O–CO₂

© 2022 г. Р. Д. Опарин^{а,*}, М. Г. Киселев^а^а Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: r.d.oparin@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Продемонстрирована возможность применения ближней ИК-спектроскопии для анализа влияния изобарического нагрева на водородное связывание в водном растворе LiCl, находящемся в равновесии со сверхкритическим диоксидом углерода (тройная смесь LiCl–H₂O–скCO₂) в широком диапазоне концентрации электролита. Показано, что данный подход имеет высокую эффективность при исследовании ион-молекулярных систем с различным типом межчастичных взаимодействий. Так, использование ближней ИК-спектроскопии позволяет разделять спектральные вклады от водородно-связанных *n*-меров объемной воды и молекул воды, находящихся в сольватных оболочках ионов или являющихся частью ионно-водных цепочек, как в случае растворов с предельно высокой концентрацией электролита, в которых отсутствует объемная вода. Для исследованной тройной смеси показано, что ростом концентрации электролита полностью нивелируется разрушающее действие диоксида углерода на формирование водородно-связанной структуры воды. При этом происходит ее стабилизация под действием поля ионов, что приводит к значительному ослаблению температурного эффекта.

Ключевые слова: ближняя ИК-спектроскопия, ион-молекулярные системы, водородные связи

DOI: 10.31857/S0044453722040240

Классические исследования водородных связей в воде и водных растворах в широком диапазоне параметров состояния методом колебательной ИК-спектроскопии основаны на анализе изменения формы и интенсивности спектральных полос, отнесенных к нормальным колебательным модам, активным в ИК-спектрах (δ – деформационное колебание и ν_{as} – антисимметричное валентное колебание), расположенных в средней области ИК-спектра (1000 см⁻¹–4000 см⁻¹). Однако, сильное поглощение молекулами воды в данной спектральной области приводит к пересыщению спектров, что определяет необходимость использования предельно малых (единицы микрон) расстояний между окнами оптической ячейки. Данный факт, в свою очередь, также накладывает весомые ограничения на исследования двух- и многокомпонентных систем, например, на основе воды и диоксида углерода. Основная проблема связана с установлением равновесия в таких системах при изменении параметров состояния, что в случае использования расстояний между оптическими окнами ячейки <10 мкм, может приводить к возникновению капиллярных эффектов и,

как следствие, к значительному увеличению времени достижения равновесия. Одним из путей решения данных проблем является использование ИК-спектроскопии ближней ИК-области (4000–7500 см⁻¹), в которой расположены спектральные полосы, относящиеся к комбинационным колебаниям молекул воды $\nu_{as}(H_2O) + \delta(H_2O)$ и первому обертому антисимметричных валентных колебаний ее молекул $2\nu_{as}(H_2O)$. Во-первых, поскольку вероятность переходов, связанных с этими спектральными полосами значительно меньше по сравнению с переходами, связанными с нормальными спектральными модами, поглощающая способность в данном ИК-диапазоне существенно уступает поглощающей способности в области нормальных колебательных мод. Это позволяет использовать большую оптическую длину образца порядка 100–200 мкм. Во-вторых, расстояние между линиями, отнесенными к колебаниям водородно-связанных кластеров различной размерности, значительно расширяется в ближней ИК-области, что позволяет проводить их более эффективное разделение при анализе.

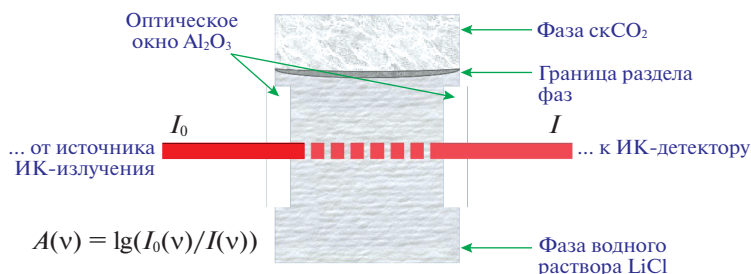


Рис. 1. Схема регистрации спектра фазы раствора, находящегося в равновесии со сверхкритическим CO_2 .

Кроме этого, при исследовании фазы воды в системах [вода– CO_2] применение ближней ИК-спектроскопии имеет то преимущество, что влиянием вкладов, обусловленных присутствием молекул CO_2 можно пренебречь. Так, например, в работах [1–3] было показано, что в данном частотном диапазоне присутствуют комбинационные линии молекул CO_2 (комбинационная триада [$4\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3$] в области $4500\text{--}6600\text{ см}^{-1}$) и второй обертоном антисимметричных валентных колебаний ($3\nu_3$ с максимумом около 6955 см^{-1}). Однако, как показано в этих работах, вследствие низкой вероятности таких переходов, которая в десятки, а то и в сотни раз ниже, чем вероятность базовых переходов, при малых оптических длинах образца соответствующие им спектральные полосы имеют очень низкую интенсивность.

В одной из наших предыдущих работ [4] мы продемонстрировали возможность применения результатов ближней ИК-спектроскопии, в частности, анализ спектральной области, относящейся к обертоном $2\nu_{\text{ас}}(\text{H}_2\text{O})$, при исследовании водородных связей в чистой воде и бинарной смеси вода–сверхкритический CO_2 [H_2O –ск CO_2] в условиях изобарического нагрева. Нами было показано, что в случае анализа обертона $2\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ значительно расширяются возможности получения более детальной информации о влиянии факторов внешнего воздействия на топологию сетки водородных связей в воде. В частности, имеются заметные различия в качестве данных, получаемых на основании анализа результатов ИК-спектроскопии средней и ближней ИК-областей, что особенно проявляется в случае их низкочастотных составляющих, определяющихся наличием сильных водородных связей, присущих H -связанным n -мерам воды высокого порядка.

Целью настоящей работы является демонстрация возможности применения данного подхода для анализа влияния изобарического нагрева на водородное связывание в фазе раствора тройной смеси LiCl – H_2O –ск CO_2 в широком диапазоне концентрации электролита от разбавленного рас-

твора (1.1 м) до насыщенного (18.5 м) в пересчете на чистую воду. Вследствие способности хлорида лития образовывать водные растворы очень высокой концентрации, такая система представляет особый интерес для исследования. Действительно, с увеличением концентрации электролита, доля объемной воды в растворе уменьшается, а при предельно высоких концентрациях электролита все молекулы воды ассоциированы в ионно-водные цепочки [5]. Таким образом, можно ожидать, что применение ближней ИК-спектроскопии позволит проводить корректное разделение спектральных вкладов, относящихся к колебаниям молекул объемной воды и воды в сольватных оболочках ионов или воды, входящей в состав ионно-водных цепочек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В рамках данной работы были исследованы растворы с молярной концентрацией LiCl : 1.1 м, 2.2 м, 3.7 м, 6.9 м и 18.5 м, что соответствует мольному соотношению $[\text{LiCl}] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 50$, $1 : 25$, $1 : 15$, $1 : 8$, $1 : 3$, находящиеся в равновесии с фазой сверхкритического CO_2 в интервале температур: $T = 80\text{--}360^\circ\text{C}$ с шагом $\Delta T = 20^\circ$, при постоянном давлении $P = 250$ бар.

Для исследования была использована оптическая ячейка в составе экспериментального комплекса, которая была детально описана в наших предыдущих работах [6, 7]. В качестве материала для оптических окон ячейки был использован синтетический сапфир (Al_2O_3), имеющий высокий коэффициент пропускания в области волновых чисел выше 2500 см^{-1} и включающей область видимого спектра. ИК-спектры фазы раствора были измерены согласно схеме, приведенной на рис. 1.

Для достижения оптимального соотношения сигнал/шум в результирующем спектре расстояние между окнами оптической ячейки было установлено равным ~ 180 мкм. Температура образца в ячейке поддерживалась с точностью $\Delta T = \pm 0.5^\circ\text{C}$, давление – с точностью $\Delta P = \pm 1$ бар. Измерения проводились на спектрометре BRUKER Vertex

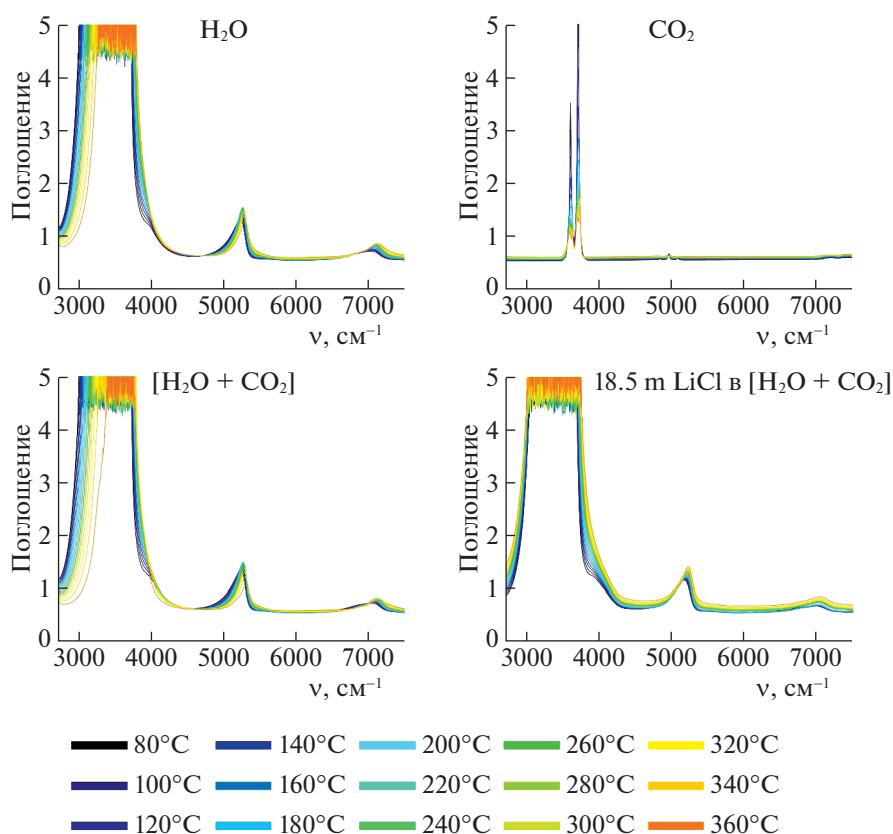


Рис. 2. Сравнение эволюции спектров воды, scCO_2 , бинарной смеси $[\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2]$ и тройной смеси $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2]$ в условиях изобарического нагрева.

80ν в интервале волновых чисел $2750-7500\text{ см}^{-1}$ с точностью 1 см^{-1} . Результирующий спектр представлял собой разность спектров образца, помещенного в ячейку и пустой ячейки, измеренных при одинаковых температурах. Для исключения влияния паров атмосферной воды и атмосферного диоксида углерода на конечный спектр, экспериментальная ячейка устанавливалась в герметичную камеру спектрометра, в которой создавался вакуум $\sim 10^{-4}$ бар. Для уменьшения статистической ошибки каждый спектр был получен путем усреднения 128 спектрограмм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 в качестве примера приведено сравнение эволюции спектров в области волновых чисел $2750-7500\text{ см}^{-1}$ для воды, scCO_2 , бинарной смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2$ и тройной смеси $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2$ с максимальной концентрацией LiCl в условиях изобарического нагрева. Как видно из представленных спектров, при использовании выбранной оптической длины образца в области, относящейся к антисимметричным валентным колебаниям воды, наблюдается пересыщение спектра, не позволяющее провести его анализ.

Напротив, в ближней ИК-области, спектральные полосы воды $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ и $2\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$, расположенные в спектральных областях $4600-5800\text{ см}^{-1}$ и $6000-7500\text{ см}^{-1}$, соответственно [8], хорошо разрешены и имеют достаточную интенсивность, что дает возможность проведения их корректного анализа. Кроме того, спектральные вклады комбинационной триады CO_2 ($4\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3$) в области $4500-6000\text{ см}^{-1}$, а также его второго обертона $3\nu_3$ с максимумом около 6955 см^{-1} вследствие малой оптической длины образца имеют очень низкую интенсивность даже в случае чистого CO_2 по сравнению со спектральными вкладками воды (см. рис. 2), что позволяет избежать вычитания спектра чистого CO_2 из полного спектра фазы раствора бинарных систем и тройных систем при анализе соответствующих спектральных полос воды. Как видно из рис. 2 интенсивность комбинационной линии $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ заметно превосходит интенсивность обертона $2\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$, тем не менее, в качестве аналитической спектральной полосы был выбран именно обертон, поскольку природа колебаний, приводящих к появлению комбинационной линии носит более сложный характер.

На рис. 3 приведены температурные эволюции обертона $2\nu_{\text{ас}}(\text{H}_2\text{O})$ для чистой воды, а также фазы раствора бинарной смеси $[\text{H}_2\text{O}-\text{сКCO}_2]$ и тройных смесей $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{сКCO}_2]$ в исследованном интервале температур. Поведение спектрального профиля в условиях изобарического нагрева в случае чистой воды носит классический характер (см. например, [9]). Разрушение сетки водородных связей в жидкой воде с ростом температуры приводит к уменьшению низкочастотной составляющей спектрального профиля и общему смещению его положения ($\nu_{\text{макс}}$) в область высоких частот и уменьшению его дисперсии ($\Delta\nu_{1/2}$) (см. рис. 4). При этом температурная зависимость интегральной интенсивности (A) спектрального профиля носит экстремальный характер. Так, в интервале температур $80-260^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение его интегральной интенсивности, после чего происходит ее уменьшение. Как уже отмечалось в одной из наших предыдущих работ [4] такое поведение связано с протеканием как минимум двух процессов в системе. С одной стороны, в условиях изобарического нагрева происходит уменьшение плотности воды и, в таком случае, согласно закону поглощения Бугера–Ламберта–Бера это должно приводить к уменьшению интегральной интенсивности полосы. С другой стороны, частичное разрушение сетки водородных связей на фоне уменьшения плотности приводит к увеличению либрационной подвижности молекул воды, что влечет за собой увеличение поглощающей способности системы и, как следствие, рост величины A спектральной полосы. Однако, с дальнейшим нагревом влияние плотности на поглощающую способность среды становится доминирующим, что в результате и приводит к уменьшению интегральной интенсивности.

С переходом к бинарной смеси $[\text{H}_2\text{O}-\text{сКCO}_2]$ температурное поведение спектрального профиля заметно изменяется. Происходит смещение его максимума в область высоких частот при всех температурах, а его дисперсия уменьшается. При этом наибольшие отличия от чистой воды наблюдаются в случае температурной зависимости интегральной интенсивности спектральной полосы. Несмотря на то, что экстремальный характер данной зависимости сохраняется, величина A достигает своего максимума уже при 160°C , причем ее увеличение в интервале температур $80-160^\circ\text{C}$ носит менее выраженный характер в сравнении с чистой водой.

Такое поведение обусловлено разрушающим действием диоксида углерода на сетку водородных связей конденсированной воды, которое усиливается с ростом температуры. Как было показано в одной из наших предыдущих работ [10], с ростом температуры происходит значительное увеличение растворимости CO_2 в воде. Это при-

водит к изменению топологии сетки водородных связей, в результате чего, преобладающими структурными единицами при умеренных температурах становятся молекулы воды, имеющие, в среднем, две водородные связи, а при высоких температурах – одну Н-связь.

С переходом к тройной системе $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{сКCO}_2]$ увеличение концентрации электролита оказывает противоположное влияние на температурное изменение спектральной полосы в сравнении с бинарной системой $[\text{H}_2\text{O}-\text{сКCO}_2]$ (см. рис. 3). Так в случае низких (1.1 и 2.2 м) и средних (3.7 м) концентраций LiCl температурное изменение параметров (положения максимума, дисперсии и интегральной интенсивности) спектральной полосы качественно приближается к соответствующим температурным зависимостям, имеющим место в чистой воде (см. рис. 4). Это связано с увеличением доли молекул воды в гидратных оболочках ионов и, как следствие, с сокращением доли молекул объемной воды. Поскольку взаимодействия ион–вода более сильные, чем взаимодействия между молекулами объемной воды (вода–вода), то насыщение системы электролитом, с одной стороны, препятствует переходу молекул воды в фазу CO_2 , как было показано в одной из наших работ [11], с другой стороны значительно уменьшается растворимость диоксида углерода в фазе раствора, что связано с явлением высаливания. Однако при умеренной концентрации электролита парциальная плотность объемной воды в системе остается доминирующей.

Дальнейшее увеличение концентрации LiCl в системе до 6.9 м и далее до 18.5 м приводит к резкому качественному изменению температурной эволюции спектральной полосы (см. рис. 3), а также к изменению температурных зависимостей ее основных параметров (см. рис. 4). Во-первых, при данных концентрациях оптическая плотность полосы $2\nu_{\text{ас}}(\text{H}_2\text{O})$ увеличивается во всем интервале температур, при этом положение ее максимума значительно смещается в область низких частот, со значительным увеличением ее дисперсии. Во-вторых, полностью изменяется характер температурной зависимости интегральной интенсивности данного спектрального профиля. Так, данная зависимость теряет свой экстремальный характер и приобретает вид сигмоидальной функции (функции с точкой перегиба), при этом сама зависимость значительно смещается в направлении малых значений A . Такое поведение напрямую связано с исчезновением в системе объемной воды, характеризующейся сеткой водородных связей, и образованием устойчивых ионно-водных цепочек [5], имеющих более высокую энергию связи и большую термическую устойчивость по сравнению с Н-связанными n -мерами воды. Та-

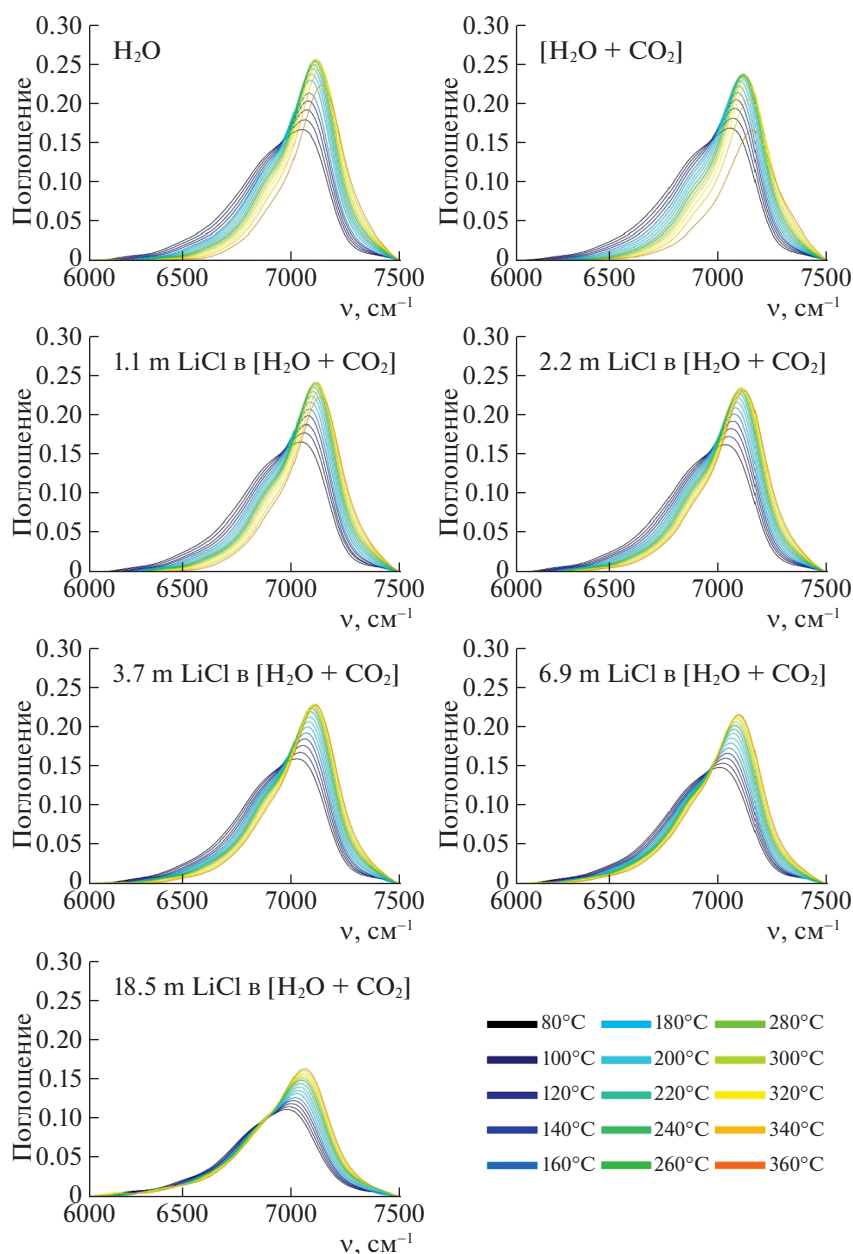


Рис. 3. Сравнение температурных изменений обертона $2\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ для чистой воды, а также фазы раствора бинарной смеси $[\text{H}_2\text{O}-\text{скCO}_2]$ и тройных смесей $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{скCO}_2]$.

ким образом, можно ожидать, что для тройных систем с высокой концентрацией LiCl должны проявляться особенности колебательной структуры в низкочастотной области спектральной полосы. Действительно, в случае систем с концентрациями LiCl 6.9 m и 18.5 m, в отличие от систем с меньшей концентрацией LiCl низкочастотная область спектральной полосы $2\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ демонстрирует наличие дополнительных спектральных составляющих во всем интервале температур (см. рис. 3).

Одним из параметров, позволяющих оценить влияние как внешних параметров состояния, так и

концентрации электролита (в случае тройной смеси) на форму спектральной полосы является фактор асимметричности, предложенный Ю.Е. Горбатым [12] и определяемый как разность положения центра тяжести профиля $\nu_{ц.т}$ и положения его максимума $\nu_{\text{макс}}$. Положение центра тяжести спектральной полосы, рассчитывается следующим образом:

$$\nu_{ц.т} = \frac{M_{OY}}{A},$$

где M_{OY} – момент относительно оси ординат – OY , A – интегральная интенсивность полосы. Для

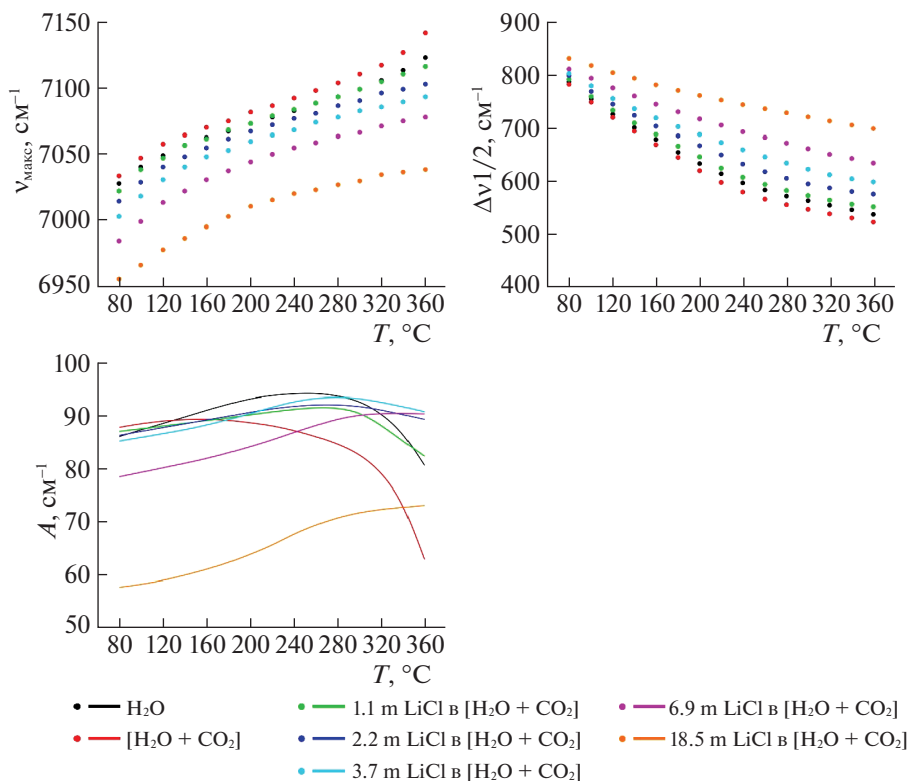


Рис. 4. Сравнение температурных зависимостей положения максимума, дисперсии и интегральной интенсивности обертона $2\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ для чистой воды, а также фазы раствора бинарной смеси $[\text{H}_2\text{O}-\text{с}\text{к}\text{CO}_2]$ и тройных смесей $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{с}\text{к}\text{CO}_2]$.

фигуры, ограниченной линиями $y = F(v), y_1 = 0, x_1 = v_1, x_2 = v_2$, значение M_{OY} может быть рассчитано как:

$$M_{OY} = \int_{v_1}^{v_2} v(F(v)) dv.$$

Температурные зависимости величин центра тяжести $\nu_{\text{ц.т}}$ и разности $\nu_{\text{ц.т}} - \nu_{\text{макс}}$ спектрального профиля $2\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ представлены на рис. 5. Вследствие того, что данная спектральная полоса имеет выраженную низкочастотную составляющую для всех систем (см. рис. 3), положение ее центра масс смещено в низкочастотную область относительно положения максимума, поэтому величина $[\nu_{\text{ц.т}} - \nu_{\text{макс}}] < 0$. При этом, чем выше ее значение по модулю, тем более ассиметричной является полоса, что свидетельствует о наличии в системе Н-связанных кластеров различной топологии.

Как видно из рис. 5 с ростом температуры значение $|\nu_{\text{ц.т}} - \nu_{\text{макс}}|$ уменьшается как для чистой воды, так и для бинарной $[\text{H}_2\text{O}-\text{с}\text{к}\text{CO}_2]$ и тройных смесей $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{с}\text{к}\text{CO}_2]$. Однако, с увеличением концентрации электролита в системе характер температурной зависимости величины $|\nu_{\text{ц.т}} - \nu_{\text{макс}}|$ значительно изменяется. Так, начиная с концен-

трации LiCl 3.7 m и выше на данной температурной зависимости появляется участок, где величина $|\nu_{\text{ц.т}} - \nu_{\text{макс}}|$ практически не изменяется, и протяженность данного участка увеличивается с увеличением концентрации электролита в системе.

Очевидно, что уменьшение модуля $|\nu_{\text{ц.т}} - \nu_{\text{макс}}|$ отражает изменение формы спектральной полосы, а именно уменьшение ее низкочастотной составляющей, связанной с колебанием молекул воды, в составе Н-связанных кластеров высокого порядка, другими словами, разрушение сетки водородных связей в структуре воды с ростом температуры. Таким образом, постоянство данной величины свидетельствует об отсутствии термического эффекта в определенной температурной области, что является следствием некоторого подобия стабилизации структуры воды под действием поля ионов. Однако, в тройной системе с максимальной концентрацией LiCl 18.5 m, при которой соотношение мольных долей компонентов $[\text{LiCl}] : [\text{H}_2\text{O}] \approx 1 : 3$ говорить о структуре объемной воды не имеет смысла, поскольку основными структурными единицами данной системы являются ионно-водные цепочки типа $[-\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-]_n$ [5]. Для данной системы форма спектрального профиля $2\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ остается практически не-

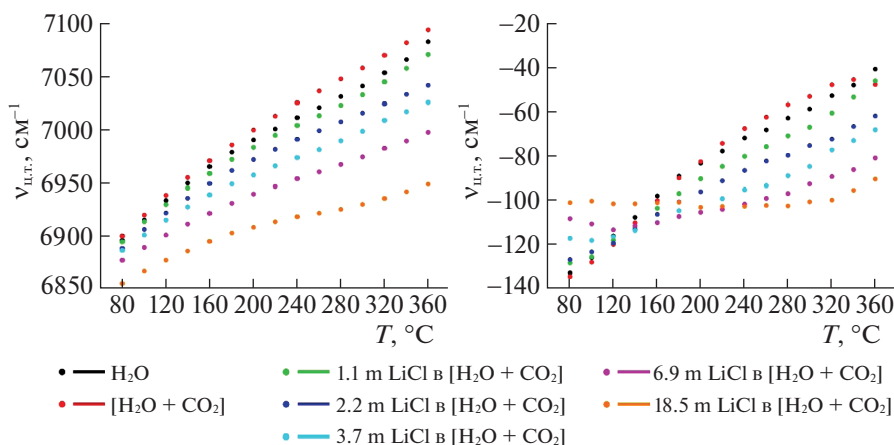


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей положения центра тяжести ($v_{ц.т.}$) и фактора асимметрии [$v_{ц.т.} - v_{макс}$] спектральной полосы $2\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ для чистой воды, а также фазы раствора бинарной смеси $[\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2]$ и тройных смесей $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2]$.

изменной во всем интервале исследованных температур, что свидетельствует о высокой термической стабильности такой структуры. Данный факт хорошо согласуется с результатами этой же работы [5], в которой в рамках метода интегральных уравнений в теории конденсированных систем были проведены исследования особенностей формирования структуры растворов $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур при постоянном давлении ($P = 20$ МПа, $T = 298-623$ К).

Также для получения детальной информации о спектральных изменениях, в частности, определения границ основных спектральных составляющих, а также направлении и восприимчивости их изменений к изменению факторов внешнего воздействия, применяется так называемый метод разностных спектров [13, 14]. Разностные или динамические спектры получаются путем вычитания базового спектра из каждого спектра группы. В качестве базового может быть выбран, например, первый или последний спектр группы, а также усредненный спектр, в зависимости от того какую информацию необходимо получить. В данной работе для установления влияния диоксида углерода и концентрации электролита на характер поведения аналитической спектральной полосы при наименьшей и наивысшей исследованных температур в качестве базовых были выбраны спектры чистой воды при 80 и 360°C . Данные спектры вычитались из спектров бинарной и тройной систем при этих значениях температуры. На рис. 6 приведены разностные спектры относительно базового при $T_{\text{ref}} = 80^\circ\text{C}$ и при $T_{\text{ref}} = 360^\circ\text{C}$ соответственно.

При обеих температурах каждый динамический спектр состоит из двух основных составляющих (низкочастотной и высокочастотной). При

этом для бинарной системы $[\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2]$ высокочастотная составляющая имеет положительный знак, а низкочастотная — отрицательный, а их значения по модулю увеличиваются с ростом температуры. В случае тройной смеси $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{scCO}_2]$, напротив, низкочастотная составляющая имеет положительный знак, а высокочастотная — отрицательный, но так же, как и в случае бинарной системы их значения по модулю увеличиваются с ростом температуры.

В случае бинарной смеси данные изменения отражают процесс разрушения сетки водородных связей воды, сопровождающийся уменьшением доли n -меров высокого порядка и увеличением доли n -меров низкого порядка под действием растворенного в ней диоксида углерода. При этом, очевидно, что формирование последних при обеих температурах происходит значительно быстрее, о чем свидетельствует большая интенсивность высокочастотной составляющей по модулю, в сравнении с низкочастотной. В случае тройной смеси с умеренной концентрацией электролита, напротив, функциональные изменения отражают процесс восстановления сетки водородных связей воды под действием поля ионов, что связано с ослаблением разрушающего действия диоксида углерода на структуру воды вследствие эффекта высаливания. Однако с увеличением концентрации электролита в системе появление разрешенных спектральных вкладов на низкочастотной составляющей и их рост является свидетельством формирования термически устойчивых ионно-водных структур различной топологии.

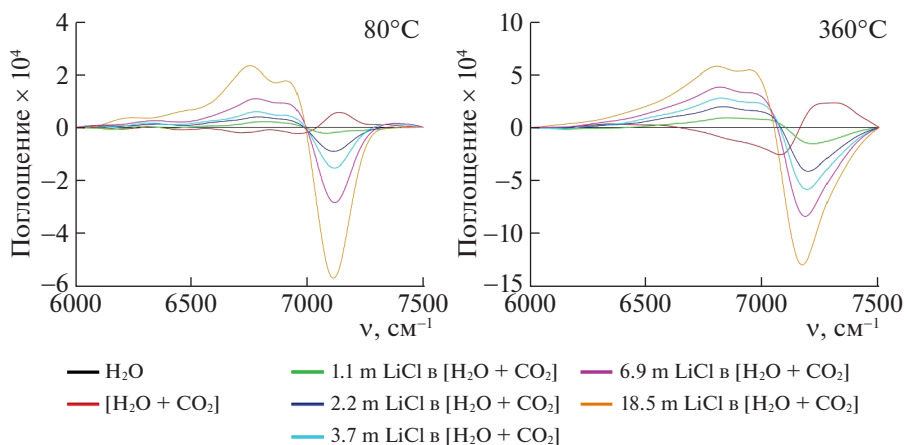


Рис. 6. Разностные спектры в области аналитической спектральной полосы для бинарной $[\text{H}_2\text{O}-\text{скCO}_2]$ и тройных смесей $[\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{скCO}_2]$ относительно базового спектра (спектра чистой воды) при $T_{\text{ref}} = 80^\circ\text{C}$ и при $T_{\text{ref}} = 360^\circ\text{C}$.

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрирована возможность применения ближней ИК-спектроскопии для анализа влияния изобарического нагрева на водородное связывание в фазе раствора электролита тройной смеси $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{скCO}_2$ в широком диапазоне концентрации соли от разбавленного до насыщенного. Было показано, что данный подход имеет высокую эффективность при исследовании ион-молекулярных систем с различным типом межчастичных взаимодействий. Так, использование ИК-спектроскопии ближней области спектра позволяет разделять спектральные вклады от водородно-связанных n -меров объемной воды и молекул, воды находящихся в сольватных оболочках ионов или являющихся частью ионно-водных цепочек, как в случае растворов с предельно высокой концентрацией электролита в которых отсутствует объемная вода. Для исследованной тройной смеси было показано, что ростом концентрации электролита полностью нивелируется разрушающее действие диоксида углерода на формирование водородно-связанной структуры воды. При этом происходит ее стабилизация под действием поля ионов, что приводит к значительному ослаблению температурного эффекта. Однако, полученные данные могут рассматриваться лишь как результат предварительного анализа, демонстрирующий наличие особенностей формирования Н-связей в исследуемой тройной системе. Для получения более детальной информации требуется привлечение дополнительных методов анализа представленных в работе спектральных данных. Одним из таких подходов является хемометрика, основанная на применении матричного анализа, успешное применение которой было

продемонстрировано в ряде наших предыдущих работ [4, 15, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Toronto; New York; London: D. Van Nostrand Company, 1945. 273 p.
2. Buback M., Schweer J., Tups H. // Zeitschrift für Naturforsch. Sect. A J. Phys. Sci. 1986. V. 41. № 3. P. 505.
3. Buback M., Schweer J., Tups H. // Ibid. 1986. V. 41. № 3. P. 512.
4. Oparin R.D., Dyshin A.A., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. № 7. P. 863.
5. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. физ. химии. 2001. V. 75. № 5. P. 873.
6. Oparin R.D. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 152. P. 104547.
7. Oparin R.D. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 11. P. 3517.
8. Kjaergaard H.G. et al. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 9. P. 6228.
9. Gorbaty Y.E., Gupta R.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 8. P. 3026.
10. Oparin R. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 22. P. 224501.
11. Oparin R. et al. // Ibid. 2005. V. 122. № 9. P. 94505.
12. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. // Докл. АН СССР. 1973. Вып. 210. № 1. С. 132.
13. Grdadolnik J. // Vib. Spectrosc. 2003. V. 31. № 2. P. 279.
14. Grdadolnik J., Y. Maréchal // Ibid. 2003. V. 31. № 2. P. 289.
15. Oparin R.D., M.G. Kiselev // Appl. Spectrosc. 2018. V. 72. № 10. P. 1548.
16. Oparin R.D. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. № 8. P. 888.