

ПРИБОРЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ В ЛАБОРАТОРИЯХ

УДК 542.07+53.06+53.07

Памяти проф. В.Н. Баграташвили (1947–2018 гг.) посвящается

РЕАКТОР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 2019 г. Н. В. Минаев^а, О. И. Громов^б, Е. Н. Голубева^б,
А. Х. Воробьев^б, В. Н. Баграташвили^а

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

После доработки 09.10.2018 г.

Принята к публикации 10.10.2018 г.

DOI: 10.1134/S0032816219020253

Метод электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) широко применяется для изучения парамагнитных центров: радикалов, ион-радикалов, ионов переходных металлов, дефектов в кристаллах и др. [1, 2]. Метод позволяет определять структуру парамагнитных центров и измерять их молекулярную подвижность. Это свойство широко используется в так называемом методе спиновых меток и зондов, который основан на введении в исследуемую среду стабильных парамагнитных центров и регистрации их спектров э.п.р. В качестве зондов и меток, как правило, используются нитроксильные радикалы, содержащие парамагнитный N-О-фрагмент [3].

Большой интерес представляет использование спиновых зондов и меток для исследования свойств сверхкритических флюидов, в частности сверхкритического диоксида углерода (скСО₂), и процессов, протекающих с участием сверхкритического диоксида углерода в различных материалах. Известно, что среда скСО₂ имеет достаточно необычную комбинацию физико-химических свойств. По достижении параметров критической точки (7.3 МПа, 32°C) диоксид углерода, сохраняя высокую плотность, характерную для жидкого состояния, имеет высокие значения коэффициента сжимаемости и крайне привлекательные диффузионные свойства, а также может выступать в роли неполярной среды с высокой растворяющей способностью [4]. Такие уникальные свойства скСО₂ используются во многих физико-химических процессах, в частности для экстракции разнообразных биологиче-

ски активных компонентов из природного сырья; синтеза и модификации множества полимерных материалов, в том числе биомедицинского назначения.

Одной из важнейших задач при разработке методов модификации материалов с помощью скСО₂ является контроль состояния материала и его раствора в сверхкритическом флюиде. Метод э.п.р. является весьма чувствительным и неразрушающим и поэтому перспективен для осуществления такого контроля непосредственно в ходе обработки материала сверхкритическим флюидом. Преимуществом метода также является возможность регистрации и изучения радикальных химических превращений в ходе такой обработки. Реализация измерения э.п.р.-спектров в условиях скСО₂ затруднительна из-за умеренно высоких давлений (до 20 МПа) и температур (60°C) при проведении реальных экспериментов.

Существуют методы регистрации э.п.р.-спектров в сверхкритических флюидах, основанные на использовании проточных установок, при этом через резонатор спектрометра проходят толстостенные капилляры либо из кварца [5, 6], либо из стеклопластика [7], либо из полиэфирэфиркетона (РЕЕК) [8]. Однако вследствие малого внутреннего объема капилляров чувствительность метода значительно снижается, кроме того, установка таких систем на спектрометр э.п.р. требует замены штатной системы термостатирования и существенного времени. Описаны примеры использования запаянных кварцевых капилляров [9], однако высок риск их разрушения в трубке Дьюара, помещенной в резонатор, что может привести к порче дорогостоящего оборудования. Известны также реакторы высокого давления для регистрации спектров ядерного магнитного резо-

^а Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Россия, Москва, Троицк

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва

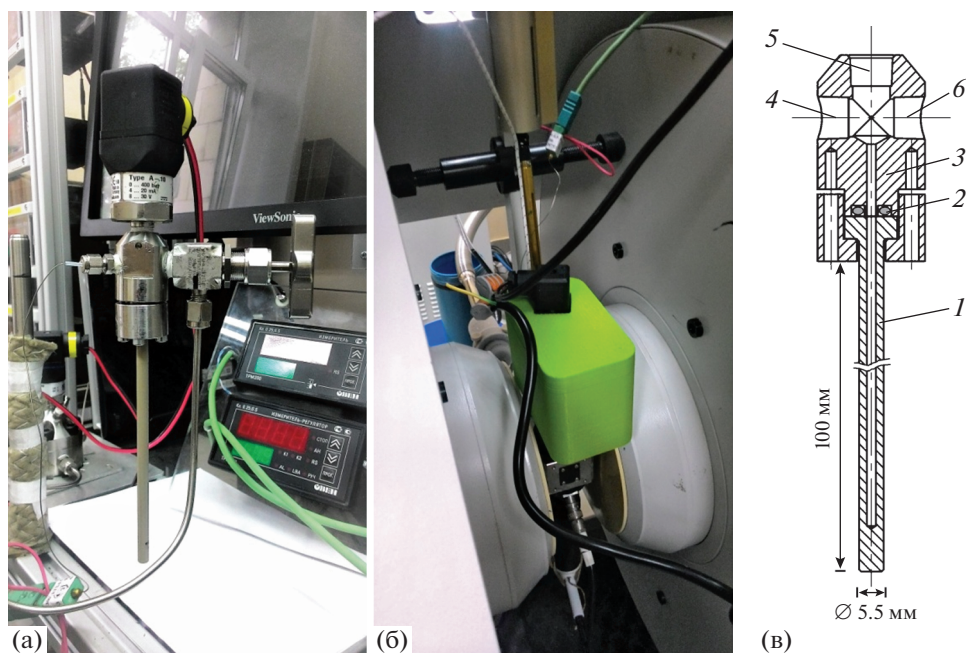


Рис. 1. а — э.п.р.-реактор высокого давления на установке “СКФ-минилаб”; б — э.п.р.-реактор высокого давления в теплоизолирующем кожухе, установленный в э.п.р.-спектрометр; в — схема-чертеж реактора высокого давления. 1 — ампула высокого давления, выполненная из ПEEK; 2 — уплотнительное кольцо; 3 — верхняя часть реактора высокого давления; 4 — порт для вентиля высокого давления; 5 — порт для датчика давления; 6 — порт для ввода подвижной термодпары.

нанса, изготавливаемые с использованием толстостенных трубок из лейкосапфира [10, 11], заглушенный конец которых позволяет применять их на стандартных спектрометрах. Использование таких ампул для регистрации э.п.р.-спектров затруднено тем, что высокая величина диэлектрической константы лейкосапфира приводит к значительному ухудшению добротности резонатора э.п.р.-спектрометра. Кроме того, такие реакторы имеют очень высокую стоимость, а их изготовление и эксплуатация осложнены необходимостью сопряжения сапфировой части реактора с системой высокого давления, изготовленной из металла.

Для проведения исследований scCO_2 методом э.п.р. нами разработан реактор высокого давления (рис. 1), в котором в качестве элемента, помещаемого в резонатор э.п.р.-спектрометра, используется ампула, выполненная из материала ПEEK (полиэфирэфиркетон). Этот материал отличается химической инертностью и термической устойчивостью до 250°C . Ампула имеет глухое внутреннее отверстие диаметром 2 мм и длиной 110 мм. Набор таких ампул был изготовлен из прутка ПEEK (марка ZX-324, “Wolf-Kunststoff-Gleitlager GmbH”, Германия). Ампула 1 подсоединена к верхней части реактора 3 с помощью уплотнений o-ring 2 из бутадиен-нитрильного каучука. На верхней части реактора, выполненной из нержавеющей стали, размещены порты высокого давления с резьбой NPT 1/8" для вентиля 4

высокого давления (Hy-Lok, Республика Корея), датчика давления 5 (A-10, Wika, Германия) и ввода подвижной термодпары 6. Благодаря использованию термодпар, размещенных в нержавеющей капилляре диаметром 0.5 мм, имеется возможность перемещения их по высоте ампулы для точного измерения температуры в разных точках.

Верхняя часть реактора располагается вне области магнитов э.п.р.-спектрометра, что позволяет использовать датчик давления и сопутствующее оборудование. Термостатирование верхней части реактора обеспечивается с помощью автоматически управляемого нагревательного элемента, размещаемого в кожухе, изготовленном методом экструзионной 3D-печати и накрывающем верхнюю часть реактора. В рабочем положении ампула, закрепленная в реакторе высокого давления, фиксируется внутри кварцевой трубки Дьюара с помощью стандартного для э.п.р.-спектрометров цангового зажима. Температура ампулы поддерживается с помощью потока азота заданной температуры. Для поддержания необходимых условий сверхкритической среды в реакторе высокого давления используется установка “СКФ-минилаб”, описанная ранее [12, 13]. Перед началом работы реактор откачивается до давления 0.02 бар для снижения концентрации кислорода в ампуле и предотвращения обменного уширения линий в спектрах э.п.р.

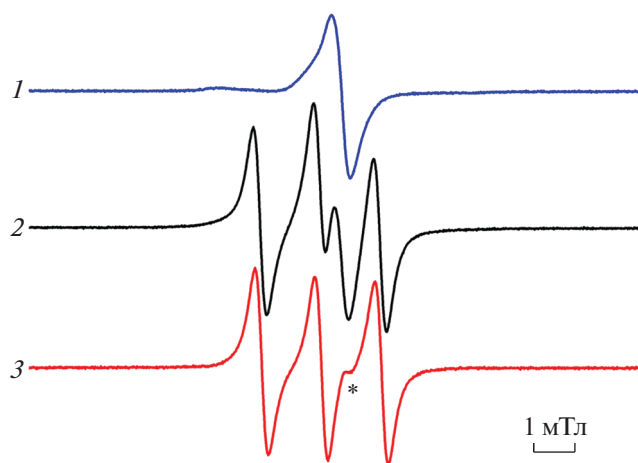


Рис. 2. Э.п.р.-спектры: 1 – ампулы реактора высокого давления; 2 – нитроксильного радикала 4-гидрокси-ТЕМПО, зарегистрированный с использованием реактора высокого давления в scCO_2 при 66°C и 10 МПа; 3 – нитроксильного радикала 4-гидрокси-ТЕМПО в scCO_2 после вычитания э.п.р.-спектра ампулы, звездочкой отмечен артефакт, полученный в результате вычитания.

Реактор высокого давления адаптирован для работы со сверхкритическим диоксидом углерода при давлениях до 20 МПа и температурах до 70°C . Возможно использование и других сверхкритических сред, например гексафторида серы или ксенона, которые допускают контакт с материалом уплотнений и с нержавеющей сталью, а также имеют критические значения температуры и давления, не превышающие указанные выше рабочие параметры.

Материал ампулы высокого давления имеет собственный анизотропный спектр э.п.р. (рис. 2, спектр 1, $g_{\text{эф}} = 2.0032$), который необходимо вычитать из э.п.р.-спектра образца. В качестве примера приведен спектр э.п.р. нитроксильного радикала 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (4-гидрокси-ТЕМПО) в scCO_2 при 66°C и 10 МПа, зарегистрированный с использованием реактора высокого давления, до вычитания спектра ампулы (рис. 2, спектр 2) и после (рис. 2, спектр 3). Видно, что использование данного реактора позволяет получать спектры нит-

роксильных радикалов удовлетворительного качества.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки сверхкритических флюидных методов формирования полимерных структур, Российского научного фонда (проект № 14-33-00017-П) в части разработки методик изучения СКФ в пространственно-ограниченных системах и РФФИ (проект № 16-03-00333) в части регистрации и обработки э.п.р.-спектров растворов нитроксильных радикалов в scCO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертуц Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
2. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
3. Метод спиновых меток. Теория и применение / Под ред. Л. Берлинера. М.: Мир, 1979.
4. Eckert C.A., Knutson B.L., Debenedetti P.G. // Nature. 1996. V. 383. № 6598. P. 313.
5. Livingston R., Zeldes H. // Rev. Sci. Instrum. 1981. V. 52. № 9. P. 1352.
6. Tachikawa T., Tojo S., Fujitsuka M., Majima T. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 376. № 3–4. P. 350.
7. Randolph T.W., Carlier C. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 12. P. 5146.
8. de Grazia J.L., Randolph T.W., O'Brien J.A. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 10. P. 1674.
9. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2011. V. 57. № 3. P. 247.
10. Roe C.D. // J. Magn. Reson. 1985. V. 63. № 2. P. 388–391.
11. Horváth I.T., Ponce E.C. // Rev. Sci. Instrum. 1991. V. 62. № 4. P. 1104.
12. Минаев Н.В., Юсупов В.И., Баграшвили В.Н. Патент № 147199 РФ // Бюл. № 30. Опубл. 27.10.2014.
13. Минаев Н.В., Минаева С.А., Юсупов В.И. // ПТЭ. 2019. № 1. С. 147. doi 10.1134/S0032816219010208.

Адрес для справок: Россия, 108840, Москва, Троицк, ул. Пионерская, 2, Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Тел.: +79150532103. E-mail: minaevn@gmail.com (Минаев Н.В.)