

УДК 549.74:548.75(075.8)

ПРИСТАВКА К ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРУ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ЖИДКОСТЕЙ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

© 2022 г. Д. С. Нехорошева^{a,b,*}, Х. Б. о. Таги-заде^b, Л. С. Клименко^b

^a Ханты-Мансийская государственная медицинская академия
Россия, 628010, Ханты-Мансийский автономный округ-Югра, Ханты-Мансийск, ул. Мира, 40

^b Югорский государственный университет
Россия, 628012, Ханты-Мансийский автономный округ-Югра, Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

*e-mail: serg-nehor@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Разработана приставка к инфракрасным (и.к.) спектрометрам, предназначенная для регистрации и.к.-спектров жидкостей в паровой фазе. Приставка представляет собой обогреваемую газовую кювету, на корпусе которой размещен шприцевой инжектор жидких проб, а также два газовых крана для очистки приставки после регистрации спектра путем продувки инертным газом. Приставка предназначена для количественных исследований методом и.к.-спектроскопии. На примере измерения концентрации метанола в водных растворах показано, что за счет устранения “эффекта растворителя” улучшаются метрологические характеристики количественного химического анализа жидкостей методом и.к.-спектроскопии. По сравнению с методом нарушенного полного внутреннего отражения авторам удалось расширить диапазон измеряемых концентраций метанола с 1–30% (масс.) до 0.03–100% (масс.), не применяя процедуру подготовки проб.

DOI: 10.31857/S003281622203003X

Абсорбционная спектроскопия в средней инфракрасной (и.к.) области электромагнитного излучения (и.к.-спектроскопия) как самостоятельный метод изучения строения вещества активно развивается уже более 100 лет. Развитие и.к.-спектроскопии прочно связано с развитием приборной базы метода, чему во многом способствует стремительное развитие электроники и информационных технологий, а также достижения в области создания новых оптических материалов. Внедрение в экспериментальную и.к.-спектроскопию оптики из селенида цинка позволило значительно расширить область применения этого метода и способствовало появлению нового направления в аналитическом приборостроении, связанного с разработкой и производством приставок (измерительных ячеек, кювет) для и.к.-спектрометров, т.е. вспомогательных устройств, позволяющих регистрировать спектры веществ, находящихся в определенном агрегатном состоянии и обладающих специфическими физико-химическими свойствами [1, 2].

Для регистрации спектров жидкостей в и.к.-спектроскопии традиционно применяются жидкостные кюветы, в которых оптические элементы (торцевые окна) изготовлены из плоских моно-

кристаллов галогенидов щелочных или щелочно-земельных и некоторых других металлов (NaCl, KBr, LiF₂ и др.). Основным недостатком соляной оптики является низкая водостойкость, создающая существенные трудности при работе с водой и ее смесями. Малорастворимая в воде соляная оптика (CaF₂, KRS-5) не находит массового применения из-за токсичности и мягкости материала. В связи с этим в последнее время стал активно применяться селенид цинка – более твердый нетоксичный и нерастворимый в воде материал, обладающий хорошими оптическими характеристиками [3]. При этом наиболее эффективным оказалось применение для регистрации и.к.-спектров оптических элементов из селенида цинка в сочетании с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (н.п.в.о.). По сравнению с регистрацией и.к.-спектров жидких проб в “классических” жидкостных кюветах, отличающихся сложностью обслуживания, метод н.п.в.о. позволил значительно сократить время на подготовку образца, предшествующую регистрации любого и.к.-спектра. Однако массовое внедрение метода н.п.в.о. не устранило “эффект растворителя”. Этот эффект в различной степени присутствует в и.к.-спектрах большинства рас-

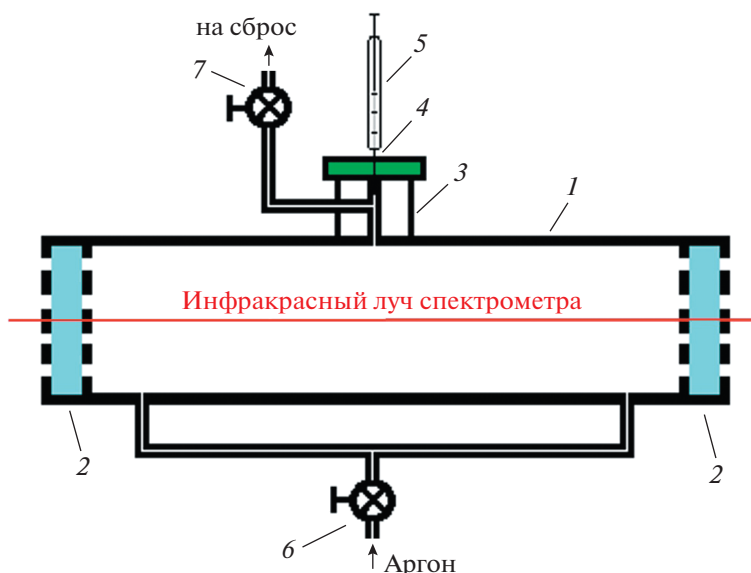


Рис. 1. Принципиальная схема приставки к и.к.-фурье-спектрометру для регистрации и.к.-спектров жидкостей в паровой фазе. 1 – корпус; 2 – окно; 3 – шприцевой инжектор; 4 – мембрана; 5 – шприц; 6 – кран подачи инертного газа; 7 – кран выпускной.

творов органических веществ и вносит свой вклад в суммарную ошибку измерения аналитического сигнала при выполнении количественного химического анализа (относительная ошибка определения обычно составляет 5–10%), а также затрудняет процесс автоматизации обработки спектральной информации [4].

По сравнению с жидкостями в газовом агрегатном состоянии вещества межмолекулярные взаимодействия значительно ослаблены и существуют только в трех формах спектрального проявления: столкновительное уширение спектральных линий; индуцированные давлением полосы; возможное проявление спектров димеров [5]. В связи с этим можно предположить, что и.к.-спектры паров органических веществ должны отличаться от и.к.-спектров этих же веществ в жидком состоянии более стабильным положением полос поглощения и высокой линейностью их зависимости от количественного состава. Для проверки этого предположения была разработана приставка к и.к.-фурье-спектрометру для регистрации и.к.-спектров жидкостей в паровой фазе [6]. На рис. 1 представлена принципиальная схема разработанной приставки.

Приставка к и.к.-фурье-спектрометру представляет собой газовую кювету, в которой торцы корпуса 1 закрыты окнами 2 из кристаллов селенида цинка, через которые при помощи и.к.-спектрометра регистрируется спектр вещества, находящегося во внутреннем пространстве кюветы. На корпусе 1 размещен шприцевой инжектор 3, оснащенный силиконовой мембраной 4. Ввод

жидкой пробы в кювету осуществляется лабораторным хроматографическим шприцем 5 при прокалывании иглой шприца мембраны 4. Жидкая проба испаряется во внутреннем пространстве кюветы, после чего регистрируется и.к.-спектр. Для ускорения процесса испарения жидких проб и предотвращения конденсации паров на внутренних поверхностях приставки ее корпус оснащен нагревательным элементом, теплоизоляцией и устройством термостатирования. Это позволяет регистрировать и.к.-спектры паров жидкостей в диапазоне температур от комнатной до 220°C. После регистрации и.к.-спектра внутренний объем приставки очищается путем продувки инертным газом (аргоном) через краны 6 и 7. Перед вводом в приставку новой пробы эти краны закрываются, и внутренний объем приставки становится замкнутым.

В опытном образце приставки оптический путь составлял 15 см, диаметр торцевых окон – 20 мм и объем внутреннего пространства – 50 см³. Объем жидких проб, которые вводили в приставку при помощи хроматографических шприцов, составлял от 1 до 10 мм³. В связи с тем, что в и.к.-спектрах газов могут проявляться вращательные колебания молекул, приводящие к расщеплению полос поглощения на несколько более мелких, и.к.-спектры паров жидкостей регистрировали в более высоком разрешении, чем принято для образцов, находящихся в конденсированном состоянии.

Регистрацию и.к.-спектров проводили с помощью фурье-спектрометра FT-801 (НПФ “Симекс”, Россия) в режиме пропускания. Для

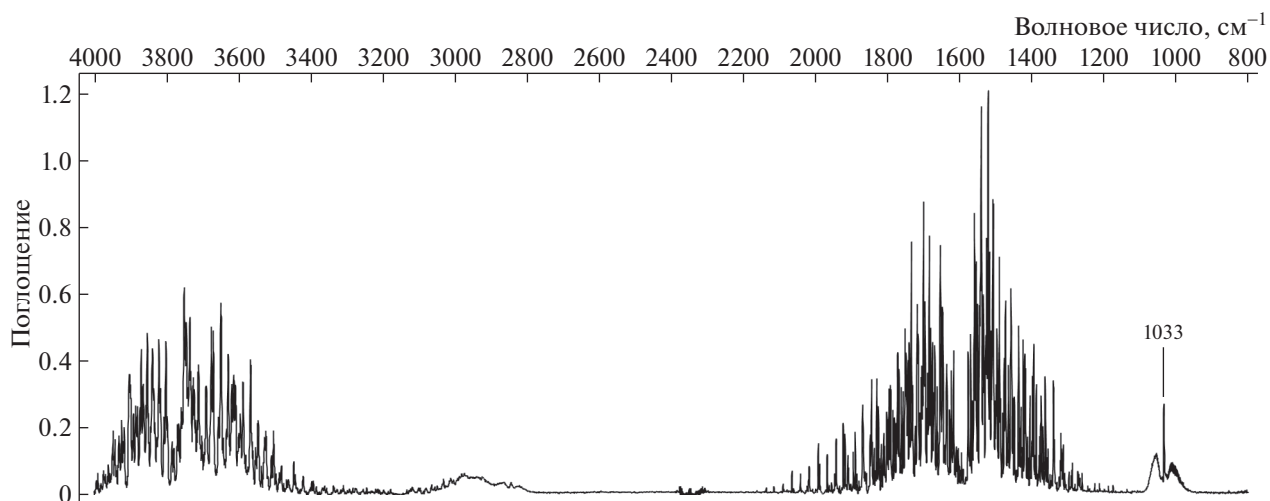


Рис. 2. Инфракрасный спектр паров водного раствора метанола с концентрацией 2.0% (масс.) при температуре 150°C (объем пробы 10 мкл).

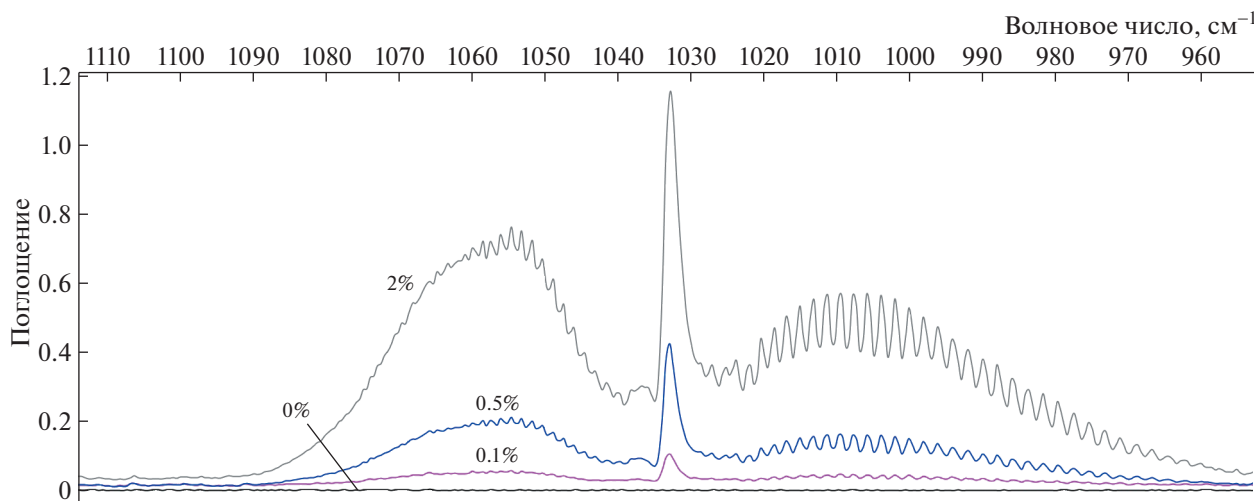


Рис. 3. Полоса поглощения с волновым числом 1033 см^{-1} на и.к.-спектрах паров воды и водных растворов метанола с концентрацией 0.1, 0.5 и 2.0% (масс.) при температуре 150°C (объем пробы 10 мкл).

управления спектрометром и обработки и.к.-спектров использовали программное обеспечение ZaIR 3.5. Условия регистрации и.к.-спектров были следующими:

- спектральный диапазон волновых чисел 4000–650 см^{-1} ;
- разрешение 0.5 см^{-1} ;
- скорость сканирования 1;
- число сканирований 4.

Для оценки метрологических характеристик разработанной приставки с ее помощью регистрировали и.к.-спектры модельных водных растворов метилового спирта. С учетом температуры кипения воды и метанола температура приставки

при регистрации и.к.-спектров составляла 150°C. Эксперимент проводили в условиях доверительной вероятности 0.95 по результатам десяти параллельных измерений для каждого модельного раствора с определенной концентрацией. В качестве аналитического сигнала использовали оптическую плотность A в точке максимума полосы поглощения с волновым числом 1033 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи С–О. Инфракрасный спектр паров водного раствора метанола с концентрацией 2.0% (масс.) приведен на рис. 2, а на рис. 3 показана форма полосы поглощения с волновым числом 1033 см^{-1} в и.к.-спектрах паров водных растворов метанола различной концентрации.

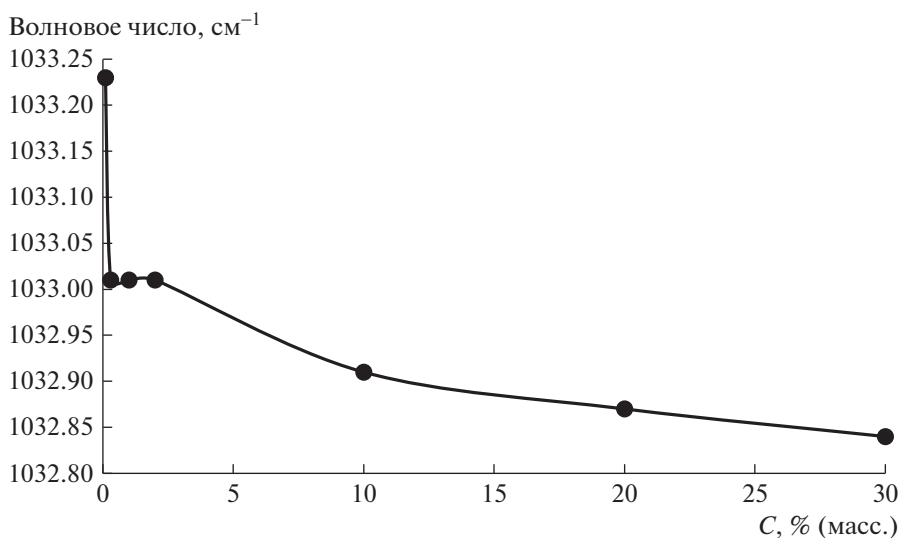


Рис. 4. Зависимость положения максимума полосы поглощения 1033 см^{-1} в и.к.-спектре паров водных растворов метанола от концентрации C (объем пробы 10 мкл).

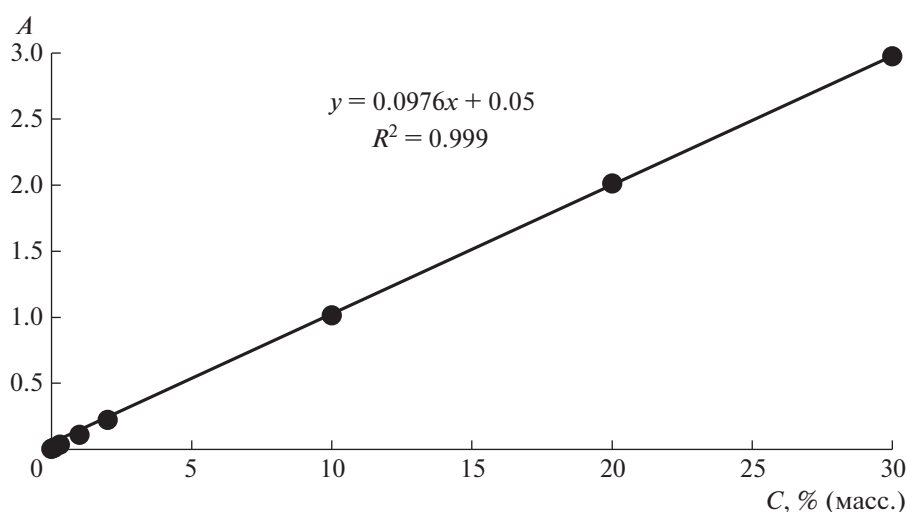


Рис. 5. Зависимость оптической плотности A полосы поглощения 1033 см^{-1} в и.к.-спектрах паров водных растворов метанола (объем пробы 10 мкл) от концентрации C .

Проведенные эксперименты показали, что положение максимума полосы поглощения 1033 см^{-1} в и.к.-спектре паровой фазы водных растворов метанола при изменении его концентрации от 30 до 0% (масс.) может варьироваться в пределах от 1032.84 до 1033.23 см^{-1} (рис. 4), что не ухудшает технических характеристик современных и.к.-фурье-спектрометров. Зависимость оптической плотности полосы поглощения 1033 см^{-1} в и.к.-спектре паров водных растворов метанола от его концентрации имеет линейный характер с высоким коэффициентом корреляции и может использоваться в качестве градуировочного графика

для измерения концентрации метанола в водных растворах (рис. 5).

Относительная ошибка измерения оптической плотности полосы поглощения 1033 см^{-1} в и.к.-спектре паров водных растворов метанола резко снижается с 6 до 1.1% в диапазоне концентраций метанола 0.01–2%, после чего плавно повышается до уровня 1.3% при концентрации метанола 30% (рис. 6).

В 2020 г. применительно к приставке к и.к.-фурье-спектрометру для регистрации и.к.-спектров жидкостей в паровой фазе была разработана «Методика (метод) измерений массовой доли ме-



Рис. 6. Зависимость относительной ошибки измерения оптической плотности полосы поглощения 1033 см^{-1} в и.к.-спектре паров водных растворов метанола от его концентрации (число параллельных измерений 10, доверительная вероятность 0.95).

Таблица 1. Метрологические характеристики методов определения метанола в водных растворах

Характеристики	Инфракрасная спектроскопия в паровой фазе [7]	Метод нарушенного полного внутреннего отражения [8]
Диапазон измерений, % (масс.)	0.03–100	1–30
Относительное среднее квадратичное отклонение повторяемости, %	3	3
Относительное среднее квадратичное отклонение воспроизводимости, %	5	6
Границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0.95	10	13

тилового спирта в пробах спиртосодержащих водных растворов методом инфракрасной спектроскопии в паровой фазе” [7]. В результате процедуры метрологической аттестации оказалось, что границы относительной погрешности данной методики сузились по сравнению с аналогичным показателем для разработанной в 2014 г. “Методики (метод) измерений массовой доли изопропанола, метанола и этанола в пробах спиртосодержащих водных растворов методом инфракрасной спектроскопии” [8], в которой предусмотрено использование приставки н.п.в.о. (табл. 1). При этом удалось расширить диапазон измеряемых концентраций с 1–30% (масс.) до 0.03–100% (масс.).

Таким образом, было установлено, что разработанная приставка к и.к.-фурье-спектрометру для регистрации и.к.-спектров жидкостей в паровой фазе устраняет “эффект растворителя”, благодаря чему улучшаются метрологические характеристики количественного химического анализа

жидких проб методом и.к.-спектроскопии без применения процедуры подготовки проб.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-860005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ежевская Т.Б., Бубликов А.В.* // Аналитика. 2012. № 1. С. 38.
2. *Ежевская Т.Б., Бубликов А.В., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф.* // Аналитика. 2015. № 2. С. 118.
3. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. С. 125–128.
4. *Нехорошева Д.С., Нехорошев С.В., Клименко Л.С., Тагизаде Х.Б.* // Экологические системы и приборы. 2020. № 8. С. 3.
5. Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. Сб. статей / Под ред.

- Ю.С. Макушкина Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1982.
6. *Нехорошева Д.С., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В.* Патент на полезную модель № 202 134 РФ. МПК G01N 21/05 // Бюл. № 4. Оpubл. 03.02.2021.
7. *Нехорошева Д.С., Таги-заде Х.Б., Слепченко Г.Б., Нехорошев С.В., Клименко Л.С.* Методика (метод) измерений массовой доли метилового спирта в пробах спиртосодержащих водных растворов методом инфракрасной спектроскопии в паровой фазе. Методические указания. МУ 08-47/469. Томск: Томский политехнич. ун-т, 2020.
8. *Нехорошев С.В., Шавырин А.А., Таги-заде Х.Б., Максимчук И.О., Слепченко Г.Б., Лимарева А.В.* Методика (метод) измерений массовой доли изопропанола, метанола и этанола в пробах спиртосодержащих водных растворов методом инфракрасной спектроскопии. Методические указания. МУ 08-47/359. Ханты-Мансийск: Югорский гос. ун-т, 2015.