

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЕ ФТ-801 С ПРИСТАВКОЙ МНПВО

УДК 543.421/424

ВАК 02.00.02

Карстен О.И., Ежевская Т.Б., к.т.н., ООО НПФ "СИМЕКС", simex@simex-ftir.ru,**Галактионов С.А.**, ООО НПФ "МОНОМЕР", nabstor@mail.ru

На ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с приставкой МНПВО проведено экспериментальное исследование образцов жидких составов, используемых в химическом производстве. В процессе естественного высыхания жидкости на поверхности кристалла приставки МНПВО происходит разделение смеси на компоненты, имеющие разную летучесть. Таким образом, по мере испарения составляющих веществ можно регистрировать последовательно почти чистые спектры каждого элемента смеси жидкостей. Указанная возможность делает ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 с приставкой МНПВО эффективным инструментом для входного контроля качества жидких составов.

При входном контроле закупаемого сырья на предприятиях химической, фармацевтической и пищевой промышленности нередко изготовителям приходится руководствоваться очень жесткими требованиями, обусловленными ГОСТами и отраслевыми стандартами. Контроль поступающего сырья особенно важен, если процедура возврата некачественной продукции затруднена ввиду удаленности поставщиков и сложностей взаимодействия с ними. Часто присланные эталонные образцы отвечают техническим требованиям предприятия-заказчика, но качество уже первой закупленной партии оказывается неудовлетворительным. Поставляемое сырье может отличаться от заявленных характеристик по чистоте, количеству активного вещества, наличию разнообразных приме-

сей и т.п. Для решения указанной проблемы предприятие должно располагать оборудованием, способным определять химический состав закупаемой продукции, причем немаловажными факторами являются простота приборов в эксплуатации и быстрота получения надежных результатов анализа.

Новосибирская научно-производственная фирма "СИМЕКС" специализируется на производстве оборудования для инфракрасной (ИК) спектроскопии, которая зарекомендовала себя как один из лучших методов экспресс-анализа входящего сырья. ИК-спектроскопия не требует длительной пробоподготовки либо вовсе не нуждается в ней, за счет чего время получения результатов значительно сокращается. При этом запись спектра образца в обычном режиме занимает одну минуту.

ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 комплектуется приставками НПВО и МНПВО (методы нарушенного и многократного нарушенного полного внутреннего отражения), а также регулируемым жидкостным конденсором (РЖК). Приставки можно быстро заменять в процессе проведения анализов, что позволяет лаборантам легко переходить в работе от образца к образцу, если они находятся в разных агрегатных состояниях. Приставка НПВО хорошо подходит для анализа порошков и эластичных материалов, а МНПВО и РЖК позволяют анализировать широкий спектр жидкостей. По отзывам пользователей, после внедрения ИК-фурье-спектрометра время проведения входного контроля сокращается с суток

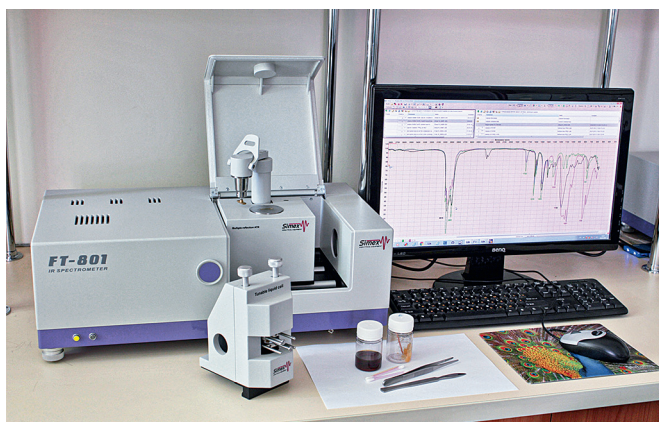


Рис.1. Спектрометр ФТ-801 с приставками



Рис.2. Панель МНПВО с кристаллом из селенида цинка



Рис.3. Подложки из селенида цинка в оправках для использования в приставке РЖК

до нескольких минут с учетом того, что спектры эталонных образцов сырья предварительно записываются и заносятся в библиотеку, которая используется в дальнейшем для быстрой идентификации исследуемых веществ.

При анализе смесей жидкостей желательна физическое разделение компонентов, так как анализ каждого из них в отдельности повышает точность результатов. Специализированные приставки МНПВО и РЖК дают прекрасную возможность анализировать смеси быстроиспаряющихся жидкостей методом естественного разделения компонентов.

В 2019 году НПФ "СИМЕКС" совместно с НПК "МОНОМЕР" из города Волжский Волгоградской области, выпускающей продукцию химической промышленности, провели эксперимент по анализу смесей органических жидкостей. В ходе эксперимента была подтверждена возможность анализа с использованием естественного испарения составляющих двух- и трехкомпонентных смесей.

АНАЛИЗ ЖИДКОСТЕЙ НА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЕ СПОСОБОМ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

НПК "МОНОМЕР" предоставила НПФ "СИМЕКС" несколько образцов жидких составов, реально используемых в производстве. Предложенные для анализа жидкости, как показало исследование, были неоднородными по составу, тем не менее, их компоненты удалось определить.

Исследование проводилось на серийном ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с приставкой МНПВО. Как видно

на рис.1, приставка МНПВО установлена в кюветный отсек спектрометра. Рядом со спектрометром стоит приставка РЖК, обычно применяющаяся для исследования жидкостей, так как является практически универсальной. Преимущество МНПВО состоит в чрезвычайной простоте и удобстве использования: жидкость в количестве нескольких микролитров сколь угодно тонким слоем наносится на полированную поверхность кристалла из селенида цинка размером 24×6 мм, находящегося на верхней панели приставки (рис.2). После этого сразу же записывается ее спектр, обычно весьма высококачественный. Время записи – менее минуты.

В рассматриваемой задаче важную роль сыграла летучесть компонентов исследуемых образцов. Предоставленные компанией "МОНОМЕР" многокомпонентные жидкости обладали высокой или средней летучестью. Следует отметить, что обычно разные компоненты имеют различную летучесть. На приставке МНПВО это свойство эффективно используется для разделения смесей на компоненты, поскольку жидкость для анализа можно наносить очень тонким слоем: достаточно буквально мазнуть по поверхности кристалла. Этот слой быстро испаряется, причем последовательно, компонент за компонентом. Если жидкость содержит нерастворимую часть, то в конце процесса она выпадет в осадок на поверхности кристалла, что позволяет записать ее спектр. Более того, если растворимый компонент имеет низкую концентрацию, ее можно увеличить в процессе анализа, последовательно нанося на кристалл новые порции жидкости и снова испаряя растворитель. Таким образом, по мере испарения составляющих веществ

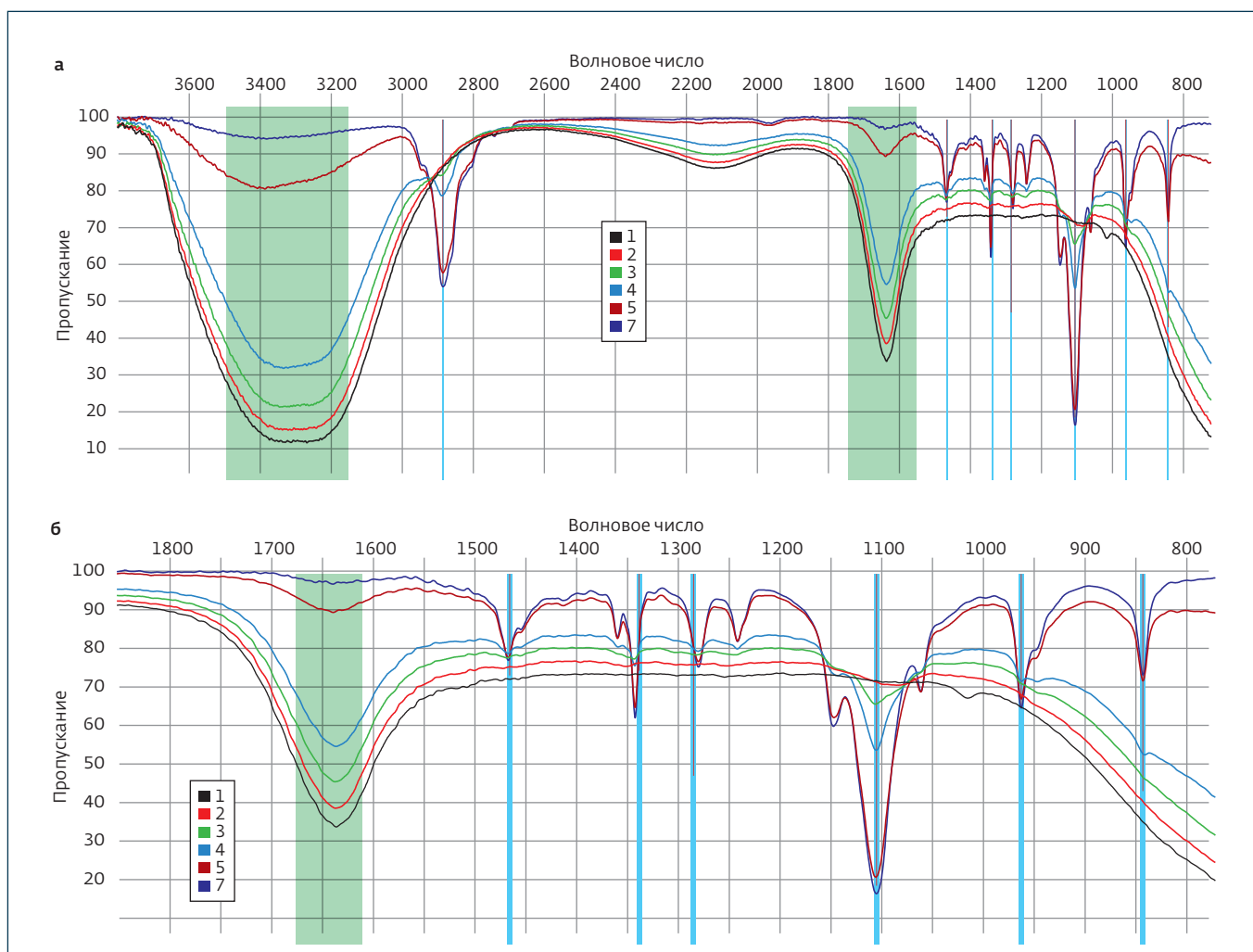


Рис.4. Спектры, снятые при постепенном испарении воды: а – в диапазоне 700–3800 см⁻¹; б – в диапазоне 700–1900 см⁻¹. Спектры пронумерованы от 1 до 7 по мере увеличения доли второго компонента (шестой спектр пропущен для лучшей читаемости графика)

можно записывать последовательно почти чистые спектры каждого элемента смеси.

Приставка РЖК также позволяет использовать описанную технику – тогда образец наносится на одну из подложек из селенида цинка (рис.3).

ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим примеры анализов двух образцов, предоставленных компанией "МОНОМЕР".

Первый образец представлял собой прозрачную жидкость без осадка. Первоначальная запись спектра образца, нанесенного на поверхность кристалла МНПВО, выявила в его составе только воду. Затем провели естественное высушивание жидкости на поверхности кристалла. Процесс занял не более 10 минут, и все это время периодически фиксировались спектры, выявляя постепенное испарение

воды и сначала проступание, а затем увеличение линий второго компонента смеси. На рис.4 приведены спектры, снятые при постепенном испарении воды. Видно уменьшение интенсивности широких полос (помечены вертикальными зелеными линиями) и проявление узких полос второго компонента (помечены вертикальными синими линиями).

Наконец, был записан окончательный спектр второго компонента, который определился по спектральной библиотеке как полиэтиленгликоль (рис.5).

Второй образец представлял собой мутную вязкую жидкость молочного цвета. Вначале также идентифицировался спектр воды, но с очевидным присутствием еще одного компонента. Хотя этот спектр и определялся по библиотеке как этиленгликоль, фактор совпадения составлял около 50%, что было малоубедительным. Жидкости дали возможность подсохнуть. Несмотря на

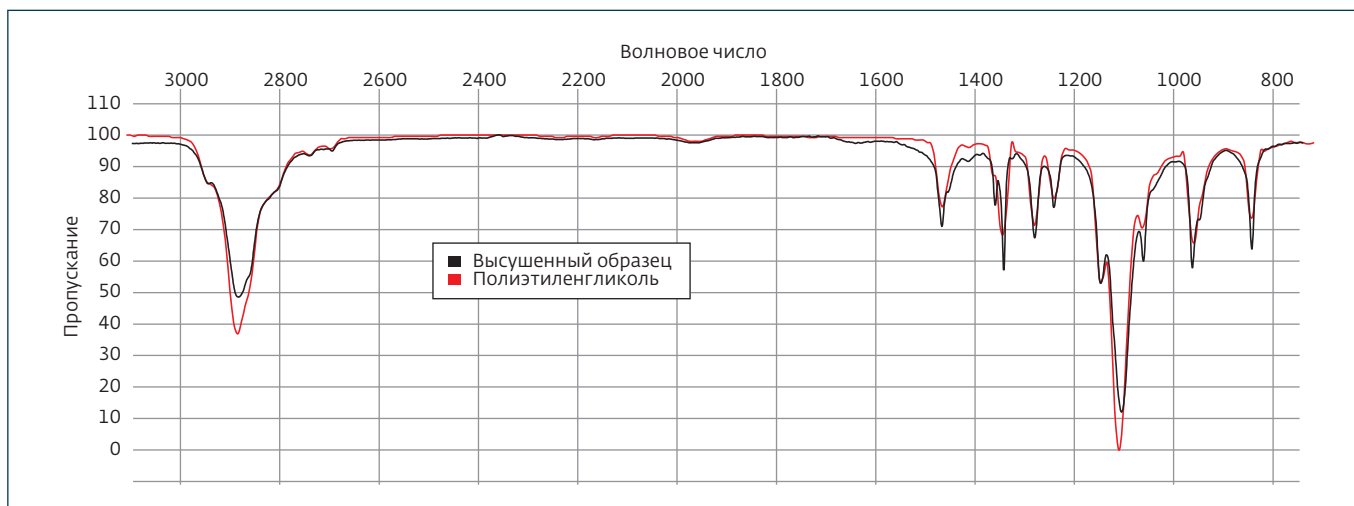


Рис.5. Спектр второго компонента первого образца и библиотечный спектр полиэтиленгликоля

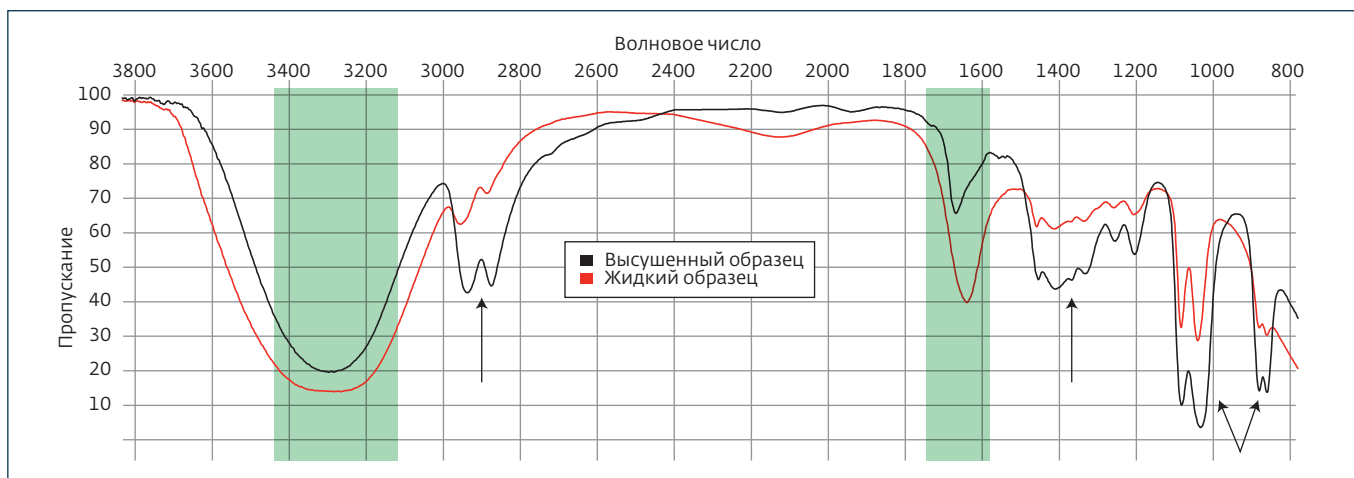


Рис.6. Первоначальный спектр второго образца и его же спектр после сушки. Полосы воды помечены зеленым, стрелки указывают на полосы этиленгликоля, которые по мере высыхания жидкости становятся более выраженными

то что вода испарялась медленнее, чем при анализе первого образца, потребовалось не более 15 минут, чтобы второй элемент смеси проявился более четко.

На рис.6 показаны оба спектра: первоначальный и спектр образца, подвергнутого сушке. Видно, что полосы воды со временем стали меньше, а полосы этиленгликоля, которые у подсушенного образца определились уже уверенно, увеличили свою интенсивность. Хотя широкая полоса в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ имеется и у этиленгликоля, и у воды, и потому уменьшилась мало, остальных полос вполне достаточно, чтобы надежно выявить наличие обоих компонентов.

В процессе эксперимента было исследовано еще несколько образцов, в том числе и не имевших воды в своем составе. Во всех случаях испарение первого, наиболее летучего компонента удаляет его из области

контакта с кристаллом МНПВО и одновременно увеличивает концентрацию других компонентов. Последние, в свою очередь, тоже испаряются, оставляя наименее летучие составляющие, вплоть до осадка.

* * * *

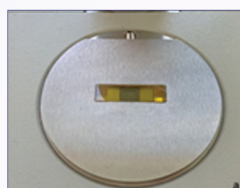
Проведенный эксперимент показал, что покомпонентное испарение образцов на кристалле МНПВО представляет собой простой и эффективный метод исследования смесей жидкостей на ИК-фурье-спектрометре. Разделение смеси вследствие разной летучести компонентов дает возможность определять их по отдельности. Таким образом, ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 с приставкой МНПВО может использоваться на промышленных предприятиях для входного контроля качества различных смесей жидкостей. ■

ПРИСТАВКИ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА

ПРИСТАВКИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ НПВО/НПВО-А/НПВО-АТ/МНПВО

Предназначены для экспресс-анализа жидких, пастообразных и твердых веществ (в том числе порошкообразных), с минимальными линейными размерами от 300 мкм.

Вещество прижимается (или наливается на призму - элемент НПВО) и снимается спектр приграничного слоя вещества, касающегося призмы. Высокое качество и повторяемость результатов достигается благодаря отсутствию влияния толщины образца на форму спектра и интенсивность полос поглощения. Все приставки имеют встроенную видеокамеру для отображения измеряемой области на мониторе компьютера. Приставки используются для регистрации спектров поглощения растворов, суспензий, масел, цельных эластичных образцов (резиновых и полимерных фрагментов произвольной формы, лакокрасочных покрытий, частиц пластика и т. д.), порошкообразных веществ (наркотиков, фармпрепаратов, взрывчатых веществ, образцов в виде тонких пленок; образцов в виде волокон).



Элемент МНПВО
из селенида цинка



Приставка МНПВО



Приставка НПВО-1



Подогреваемый
элемент НПВО
с алмазом



Блок
термоконтроллера

- Для анализа особо твердых и химически активных веществ применяют алмазный элемент, имеющий большой срок службы, приставки с алмазным элементом имеют дополнительно встроенный экран.

- Для анализа веществ с высоким показателем преломления (черные резины и др.) применяют элемент из германия.

- Для расширения возможностей метода НПВО имеется подогрев элемента из алмаза, с контроллером температуры до 220°C.

В приставках используется быстродействующее прижимное устройство с микрометрическим винтом для регулировки давления, что предохраняет элемент НПВО/МНПВО из селенида цинка от случайного повреждения.

Ко всем приставкам НПВО прилагается вкладыш с эталонным зеркалом для получения спектров зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца.

К ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРАМ ФТ-801/803

ПРИСТАВКА ОТРАЖЕНИЯ ПРИЗ

предназначена для получения спектров зеркального и диффузного отражения от поверхностей различных типов твердых объектов произвольной геометрии, в том числе фармпрепаратов в виде таблеток, порошков и гранул, полимерных фрагментов, лакокрасочных покрытий, пленок.

Дополнительно реализован метод двойного прохождения – один из методов, используемых в ИК микроскопии. Излучение дважды проходит через слой вещества, раскатанного по зеркальной стальной подложке. Минимальный линейный размер пробы 300 мкм, получаемая толщина слоя 5-10 мкм.

Приставка укомплектована встроенным держателем для образцов с набором сменных ячеек. Система визуального контроля со встроенной видеокамерой и 75-кратным увеличением делает работу с приставкой удобной и увеличивает информативность и надежность полученных результатов.



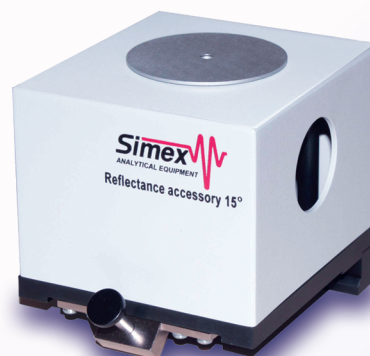
Приставка ПРИЗ



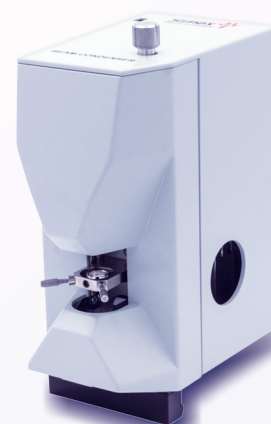
Ячейка для порошка приставки ПРИЗ

ПРИСТАВКА ОТРАЖЕНИЯ-15В

предназначена для быстрого снятия спектров зеркального отражения и двойного прохождения от полупроводниковых пластин и оптических и материалов, тонких пленок на поверхности, кристаллов, драгоценных камней и пр. Приставка имеет набор сменных вкладышей-диафрагм. Минимальный размер образца 1x1 мм. Угол падения лучей - 15°.



Приставка ПО-15В



Приставка МКФ-Ю

ПРИСТАВКА МКФ-Ю

предназначена для регистрации спектров пропускания малоразмерных объектов твердых, в т.ч. произвольной формы, площадью от 1 мм² и жидких, объемом от 1 мкл, нанесенных на окна-подложки. Приставка имеет юстируемый предметный столик с набором сменных диафрагм-держателей.



Приставка РЖК



Магнитная ячейка для приставки РЖК

ПРИСТАВКА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ЖИДКОСТЕЙ РЖК

- регулируемый жидкостной конденсор с ячейкой для количественного анализа содержит фокусирующую оптику, съемные держатели двух окон-подложек из селенида цинка, между которыми зажимается проба, и два регулировочных винта для выставления зазора между окнами
- регулировка толщины слоя жидкости производится по спектру поглощения в режиме онлайн
- минимальный объем исследуемой жидкости 1 мм³
- для количественного анализа используется регулируемая прецизионная магнитная микроювета на 4 толщины: 0,02; 0,1; 0,25 и 0,5 мм