

ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ ЖИДКОСТЕЙ В ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРАХ ФИРМЫ "СИМЕКС"

УДК 543.421/424
БАК 02.00.02

Нехорошев С.В., д.т.н., **Клименко Л.С.**, д.х.н., **Нехорошева Д.С.**, ЮГУ,
Ежевская Т.Б., к.т.н., **Карстен О.И.**, ООО НПФ "СИМЕКС", simex@simex-ftir.ru

Одной из проблем спектрометрического анализа многокомпонентных жидкостей является отклонение положений и изменение интенсивностей полос поглощения компонентов смеси вследствие их взаимодействия друг с другом. Решить ее позволяет применение парофазного анализа, однако для этого спектрометр должен быть укомплектован специальной приставкой. Для ИК-фурье-спектрометров ФТ-801/803 фирмы "СИМЕКС" разработан опытный образец парофазного анализатора жидкостей, который успешно прошел испытания и станет основой для серийной модели. Таким образом, ИК-фурье-спектрометры ФТ-801/803 позволяют выполнять высокоточный качественный и количественный анализ жидкостей сложного состава.

Качественный и количественный ИК-спектрометрический анализ основан на измерении положения и интенсивности полос поглощения в инфракрасном спектре образца. Однако при анализе жидких проб, состоящих из двух и более компонентов, в спектрах проявляется так называемый "эффект растворителя". Он приводит к тому, что полосы поглощения, присущие спектрам отдельных веществ и используемые для их идентификации, заметно смещаются в спектрах смеси этих веществ. Также меняется интенсивность полос поглощения, а в некоторых случаях эффект растворителя приводит еще и к появлению дополнительных пиков, указывающих на образование новых химических связей между отдельными молекулами. Вклад подобных искажений в интенсивность полосы может достигать нескольких десятков процентов, а положение ее максимума – сдвигаться более чем на 10 см^{-1} . Все это усложняет процедуры качественного и количественного химического анализа многокомпонентных жидкостей, а также отрицательно влияет на точность измерения аналитического сигнала.

Эффект растворителя в ИК-спектроскопии во многом зависит от химического состава жидкостей, что объясняется сложными межмолекулярными взаимодействиями в их смесях. Характерным примером этого эффекта может служить влияние концентрации и природы растворителя на положение и интенсивность полосы поглощения метанола с волновым числом 1031 см^{-1} . На рис.1 приведены зависимости параметров этой линии поглощения метанола от его массовой доли в растворах воды и четыреххлористого углерода CCl_4 . Съемка производилась на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 в жидкостной кювете с окнами из ZnSe.

Из графиков видно, что для массовой доли метанола 10% в CCl_4 максимум рассматриваемой полосы поглощения соответствует волновому числу 1032 см^{-1} , в то время как при растворении в воде он смещается к значению 1017 см^{-1} , усложняя автоматическую идентификацию метанола. При этом зависимость интенсивности линии поглощения от концентрации метанола в растворах имеет существенно нелинейный и даже немонотонный характер, что создает трудности при построении градуировки.

ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗАТОР ЖИДКОСТЕЙ

Повышение температуры жидкости только частично устраняет эффект растворителя. Полностью избавиться от мешающего влияния межмолекулярных взаимодействий способен лишь перевод жидкости в газообразное состояние, при котором молекулы вещества находятся друг от друга на значительном расстоянии и не способны к ассоциации. Практика показала, что газовые кюветы, широко используемые для анализа газов, плохо подходят для парофазного анализа небольших объемов жидких проб. В связи с этим, для ИК-спектрометрического анализа многокомпонентных жидких проб требуются специализированные парофазные анализаторы.

В 2020 году специалисты "НВФ БИОСКАН" изготовили опытный образец парофазного анализатора жидкостей для ИК-фурье-спектрометров ФТ-801/803 фирмы "СИМЕКС". Новая приставка предназначена для исследования образцов летучих жидкостей в паровой фазе в режиме пропускания.

Как показали испытания опытного образца, приставка весьма эффективно устраняет искажения положения и интенсивности аналитических полос

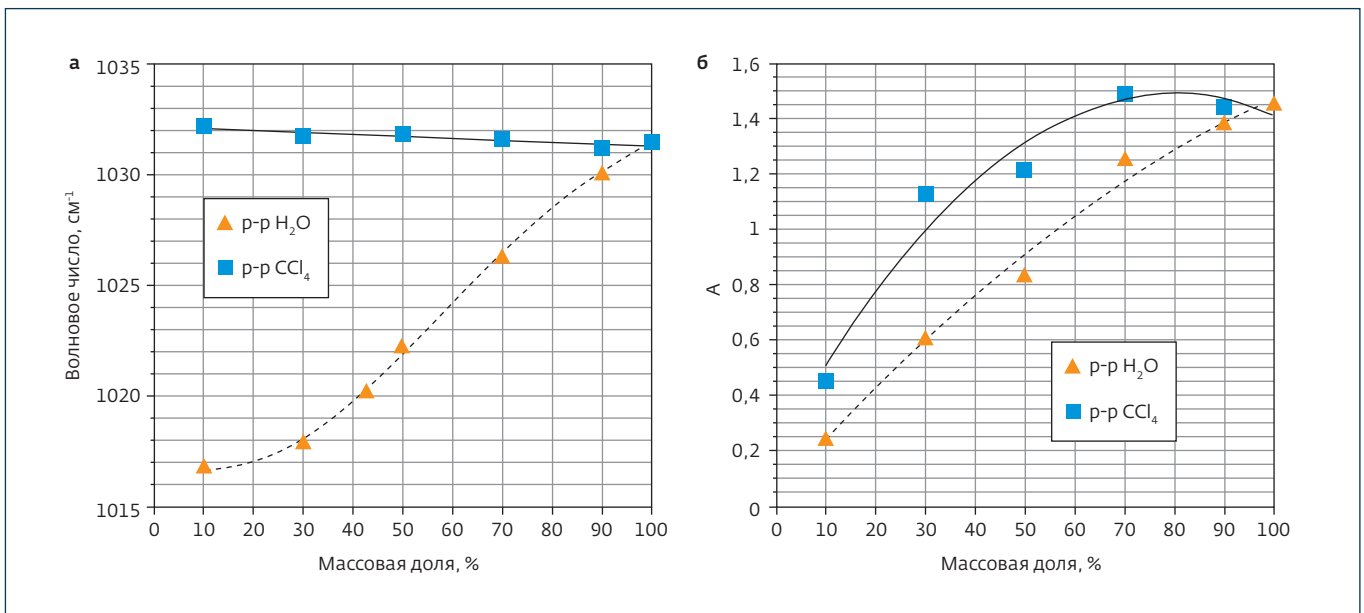


Рис.1. Зависимость положения линии поглощения метанола 1031 см⁻¹ (а) и ее интенсивности (б) от массовой доли метанола в водном растворе и растворе CCl₄

в ИК-спектрах многокомпонентных жидких проб. Парофазный анализатор работает с жидкими пробами малого объема – от 1 до 10 мкл – и обеспечивает производительность до 20 проб/ч.

Конструкция приставки защищена патентом РФ на полезную модель RU202134U1 от 03.02.2021.

УСТРОЙСТВО И ТЕХНИКА РАБОТЫ С ПАРОФАЗНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ

Опытный образец парофазного анализатора представляет собой обогреваемую газовую кювету с окнами для ИК-излучения из селенида цинка, с длиной оптического пути 150 мм и внутренним объемом 50 мл. Метал-

лический корпус кюветы обеспечивает равномерный нагрев внутреннего объема. На верхней панели размещен инжектор жидких проб, оснащенный силиконовой термостойкой мембраной, который позволяет при помощи хроматографического микрошприца дозированно вводить во внутренний объем кюветы жидкую пробу объемом от 1 до 10 мкл для ее испарения и анализа. При необходимости кювету можно заполнять газообразной пробой объемом 1–10 мл.

Диапазон рабочих температур составляет от 20 до 220°C, постоянство температуры обеспечивается контроллером. После анализа внутренний объем кюветы продувают инертным газом через трубки

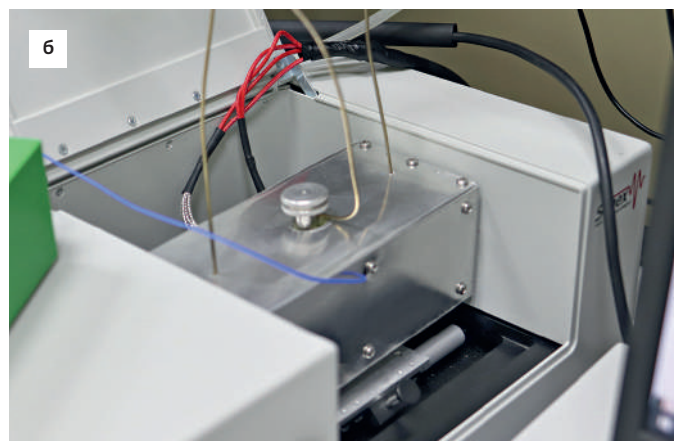
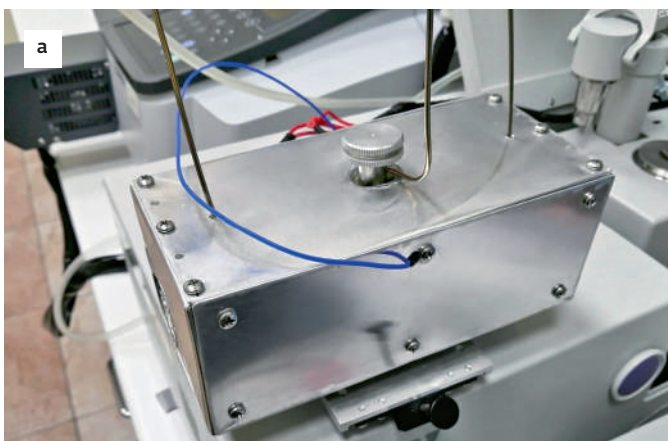


Рис.2. Опытный образец парофазного анализатора жидкостей: а – общий вид, б – анализатор установлен в кюветный отсек ИК-фурье-спектрометра ФТ-801

ПРИСТАВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКОСТЕЙ



Приставка РЖК



Микрокювета для
количественного
анализа

ПРИСТАВКА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ЖИДКОСТЕЙ (РЖК) с регулируемой толщиной слоя пробы

Незаменима при анализе жидких смесей с малым содержанием примесей.

Позволяет быстро подобрать оптимальную толщину слоя по спектру поглощения в режиме онлайн.

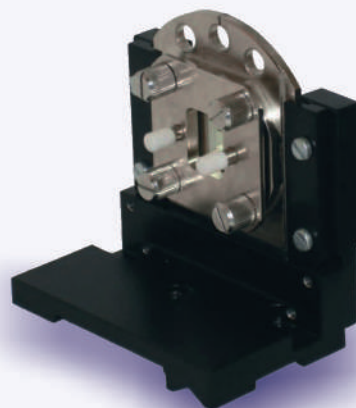
Для количественного анализа используется сменная магнитная микрокювета на четыре толщины от 0.02 до 0.5 мм.

ЖИДКОСТНАЯ РАЗБОРНАЯ КЮВЕТА классический дизайн ИК-спектроскопии

Традиционно широко используется для анализа жидкостей по ГОСТам и другим утвержденным методикам.

Разборная конструкция позволяет легко очищать кювету.

Допускает подбор оптимальной толщины слоя путем замены прокладки между окнами.



Жидкостная разборная кювета



Приставка для работы
с оптоволоконными зондами



Оптоволоконный
зонд с наконечником
НПВО

ПРИСТАВКА ДЛЯ РАБОТЫ С ОПТОВОЛОКОННЫМИ ЗОНДАМИ

Позволяет исследовать жидкости без отбора пробы в реакторах и других замкнутых объемах в условиях лабораторий и производств.

Используются оптоволоконные зонды со специализированным наконечником НПВО. Рабочая часть зонда погружается в исследуемую среду.

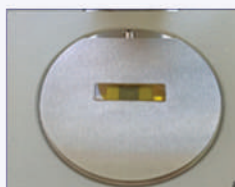
К ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРАМ ФТ-801/803

ПРИСТАВКА МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ (МНПВО) с элементом из селенида цинка

Практически мгновенный анализ жидкостей без пробо-
подготовки.

Проба легко наносится на кристалл на верхней панели
и так же легко удаляется.

Многokrатное отражение позволяет получить спектры
с хорошо выраженными полосами поглощения.



Элемент МНПВО
из селенида цинка



Приставка МНПВО



Универсальная приставка
НПВО и ЗДО



Подогреваемый
элемент НПВО
с алмазом



Блок
термоконтроллера

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПРИСТАВКА НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ (НПВО) И ЗЕРКАЛЬНО-ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ (ЗДО) со встроенным мини-монитором

Очень удобный анализ микроколичеств жидкости.
Капля менее 1 мкл наносится пипеткой на элемент
НПВО.

Допускает испарение жидкой смеси в режиме онлайн с
регистрацией спектров последовательно испаряющих-
ся компонентов.

Выпускается в вариантах: с элементом из алмаза, с
элементом из селенида цинка, с термоэлементом,
плавно нагреваемым до 220 °С.

Универсальна: применяется также для твердых образ-
цов и порошков.

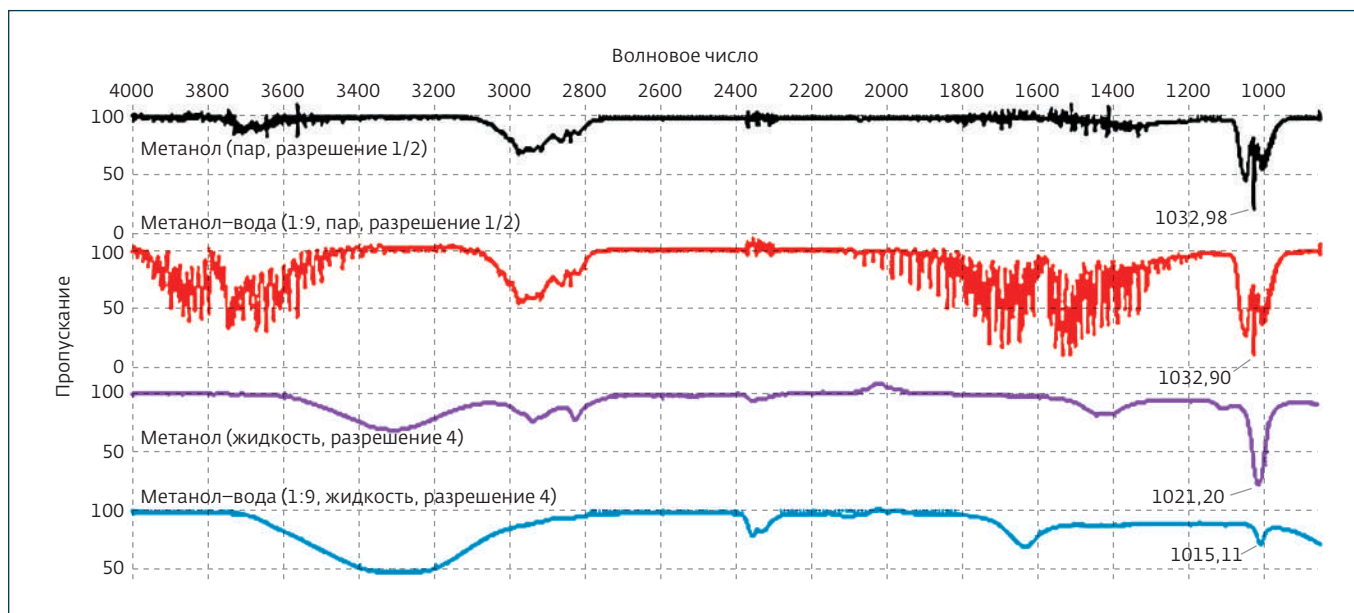


Рис.3. Спектры пропускания метанола в паровой и жидкой фазах: черная кривая – пары чистого метанола; красная кривая – пары водного раствора метанола; лиловая кривая – жидкий чистый метанол; синяя кривая – 10% водный раствор метанола

с пневматическими клапанами. Рекомендуемое разрешение при регистрации спектров жидкостей в паровой фазе составляет $0,5 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА

Постоянство положения аналитических полос при исследовании смесей жидкостей парофазным методом демонстрирует рис.3. Как показали испытания, в паро-

вой фазе максимумы полосы поглощения валентных колебаний связей С–О метанола и его десятипроцентного раствора имеют значения $1032,98$ и $1032,90 \text{ см}^{-1}$, то есть отличаются друг от друга менее чем на 1 см^{-1} . В то же время спектры жидкостей демонстрируют значительное смещение этой полосы от чистого метанола к раствору на примерно 6 см^{-1} : от $1021,10$ к $1015,11 \text{ см}^{-1}$. Спектры записаны на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801. Спектры паров регистрировались с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ на парофазном анализаторе, спектры жидкостей – с разрешением 4 см^{-1} на приставке НПВО фирмы "СИМЕКС" с элементом из селенида цинка.

В ходе испытаний были получены хорошие результаты и для зависимости интенсивности той же аналитической полосы метанола от концентрации водного раствора (рис.4). Хорошо выраженный линейный характер выгодно отличает эту зависимость от полученной для жидкой фазы (рис.16), что дает возможность калибровать концентрации с более высокой точностью.

Помимо этого, метод парофазного анализа показал высокую селективность благодаря возможности записи спектров с высоким разрешением, что демонстрируется на рис.5. Пики близких по составу легких ароматических углеводородов в области расположения полос поглощения деформационных колебаний С–Н-связей ароматического кольца на спектрах – узкие и очень хорошо разрешены.

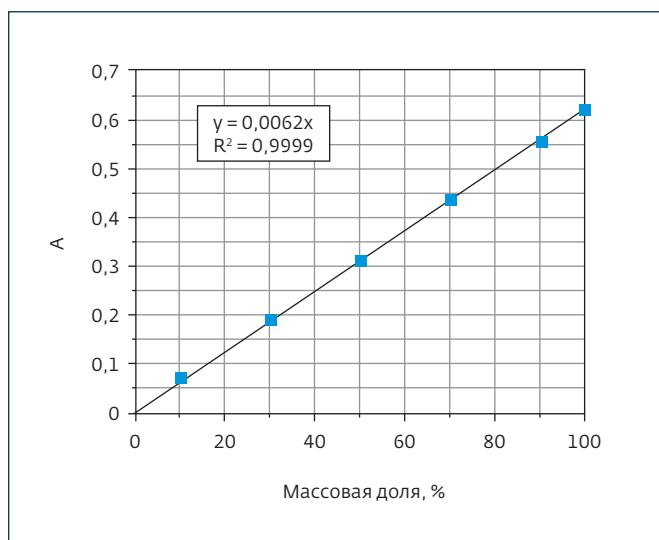


Рис.4. Калибровочная кривая для водных растворов метанола по полосе $1032,9 \text{ см}^{-1}$

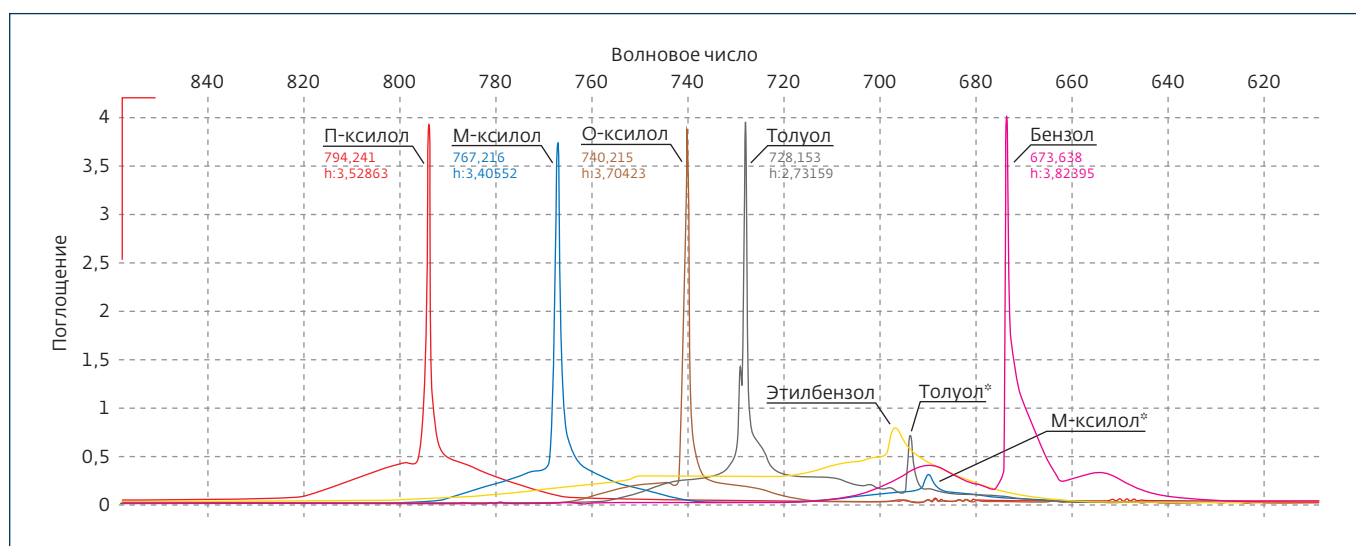


Рис.5. Спектры легких ароматических углеводородов в области деформационных колебаний С-Н-связей ароматического кольца (660–800 см⁻¹)

Табл.1. Аналитические полосы поглощения легкокипящих органических веществ

Вещество	Максимум полосы поглощения, см ⁻¹	Вещество	Максимум полосы поглощения, см ⁻¹
Бензол	673,6	Ацетон	1734,1
Пиридин	699,7	Формалин	1744,7
Бензилхлорид	700,2	Ацетальдегид	1761,0
1,2-дихлорэтан	721,4	Уксусная кислота	1796,2
Бензилцианид	726,2	1,4-Диоксан	2862,0
Толуол	728,2	н-гептан	2931,9
Бромбензол	735,4	Нефрас С4 155–205	2932,4
о-ксилол	740,2	н-октан	2932,4
Хлорбензол	740,7	Циклогексан	2933,3
Дихлорметан	748,4	Моноэтаноламин	2936,8
м-ксилол	767,2	Изоамиловый спирт	2962,8
Хлороформ	775,4	н-гексан	2963,3
п-ксилол	794,2	Изооктан	2963,3
Четыреххлористый углерод	798,1	Петролейный эфир 40–70	2963,5
Метанол	1032,9	н-пентан	2963,8
Этиленгликоль	1051,8	Изобутанол	2964,2
Этанол	1065,7	1-бутанол	2966,2
Диметилсульфоксид	1101,8	Нефрас С 50/170	2966,7
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	1130,5	Петролейный эфир 70–100	2966,7
Диэтиловый эфир	1139,5	Диэтиламин	2968,1
Этилацетат	1239,3	н-пропиловый спирт	2970,5
Анизол	1251,3	2-бутанол	2971,9
Ацетонитрил	1463,1	Этилбензол	2972,9
Вода	1507,0	Триэтиламин	2976,3
Нитробензол	1538,8	Изопропанол	2978,2
N,N-диметилформаид	1713,3	трет-бутанол	2981,1
Бензальдегид	1717,2	МТБЭ	2983,5

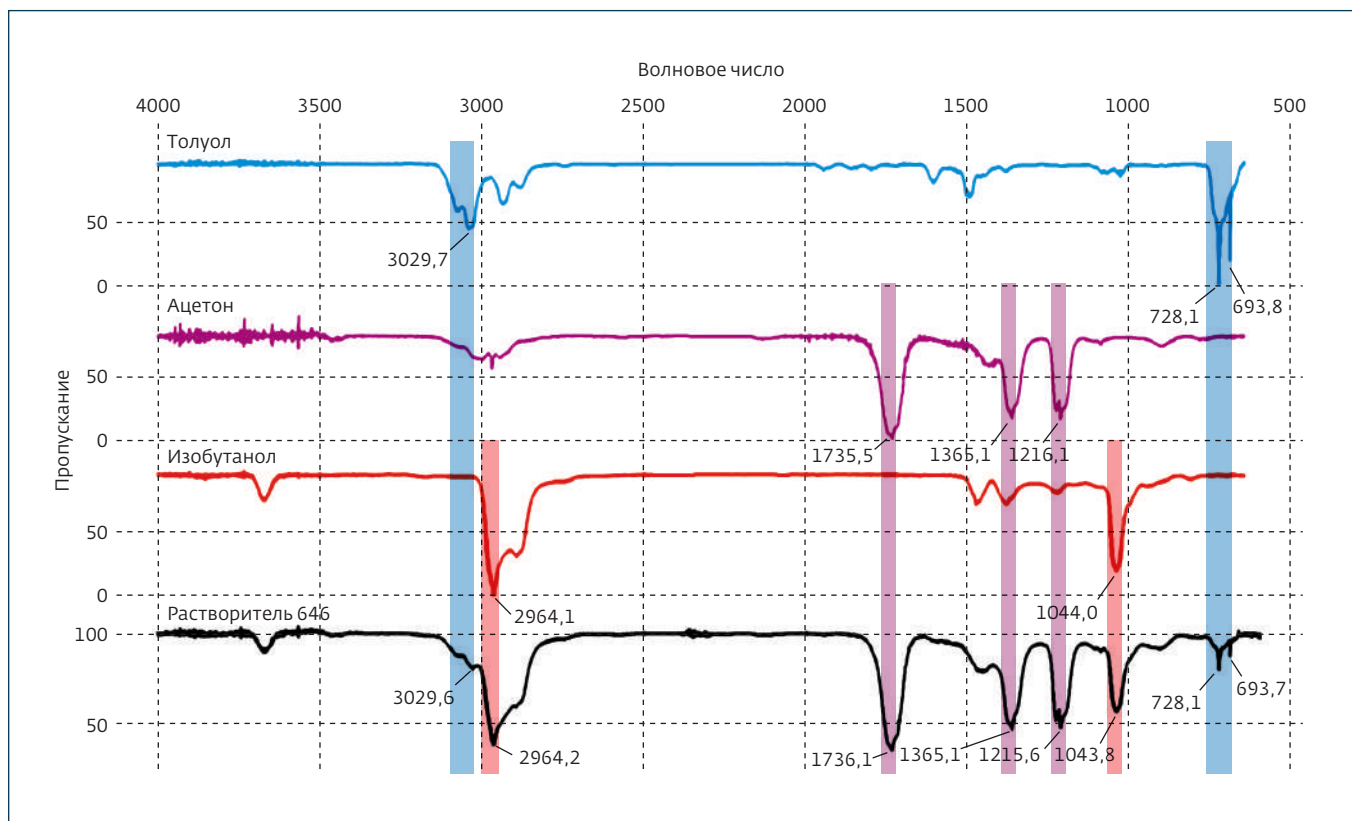


Рис.6. Сопоставление полос на спектрах растворителя 646 и его составляющих

БИБЛИОТЕКИ СПЕКТРОВ И ТАБЛИЦЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОЛОС

Для идентификации ИК-спектров жидкостей в паровой фазе, полученных с помощью парофазного анализатора, а также для расшифровки состава многокомпонентных смесей была сформирована библиотека спектров, зарегистрированных с разрешением 0,5 см⁻¹. Библиотека, включающая 51 спектр, позволяет автоматически идентифицировать индивидуальные соединения и их высококонцентрированные смеси. На нее получено Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2020622800 от 24.12.2020. Библиотека совместима с ZAIR 3.5 – управляющей программой ИК-фурье-спектрометра ФТ-801.

В связи с тем, что ИК-спектры индивидуальных веществ в газообразном состоянии не искажаются и не зависят от природы и концентрации окружающих их молекул, качественный анализ многокомпонентных смесей можно проводить с помощью таблицы аналитических полос поглощения (табл.1).

Например, при помощи таблицы аналитических полос в составе растворителя 646 были идентифицированы

толуол, ацетон и изобутанол. В этом можно убедиться при сопоставлении спектров отдельных компонентов растворителя 646 с его спектром в паровой фазе (рис.6). Спектры были записаны на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с парофазным анализатором жидкостей, разрешение – 0,5 см⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе испытаний опытного образца новой приставки для ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 продемонстрирован ряд преимуществ метода парофазного анализа жидкостей, в том числе почти полное устранение эффектов смещения аналитических полос и изменения их интенсивности, высокое разрешение и удобство использования в производственной и лабораторной практике. Фирма "СИМЕКС" планирует создать на базе опытного образца приставку для парофазного анализа жидкостей в лабораторном и промышленном дизайне. Такая приставка имеет хорошие перспективы использования для решения широкого круга аналитических задач в научной практике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, входном контроле веществ, а также экологическом мониторинге. ■