

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРИСТАВКИ

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПРИСТАВКА НПВО-А приставка однократного нарушенного полного внутреннего отражения с элементом из алмаза

Для экспресс-регистрации спектров поглощения порошков, жидкостей, паст, твердых цельных объектов произвольной формы, с минимальными линейными размерами от 300 мкм. Алмазный элемент обладает максимальной твердостью и химической стойкостью, не нуждается в замене.

Обеспечивает высокое качество спектров и повторяемость результатов, что существенно для количественных измерений. Не требует трудоемкой пробоподготовки. После анализа образец сохраняет исходные физико-химические свойства. Съемный элемент НПВО для удобной смены образцов и быстрой очистки.

В процессе анализа образец визуализируется на встроенном мини-мониторе с увеличением, что важно при работе с малоразмерными частицами. Изображение сохраняется в виде файла.

Дополнительно приставка позволяет записывать спектры зеркально-диффузного отражения. Опционально комплектуется элементом НПВО из германия с высоким показателем преломления.



ФОКУСИРУЮЩАЯ ПРИСТАВКА МКФ

для регистрации спектров любых порошкообразных или твердых образцов, допускающих растирание в порошок, в смеси с KBr

Для записи спектров образцы в смеси с KBr прессуются в таблетки диаметром всего 3,5 мм, что позволяет работать с малыми количествами образца и использовать ручной пресс.

Дополнительно приставка позволяет получать спектры жидкостей и паст в микроколичествах (до 1 мкл) после нанесения их на подложки из селенида цинка, а также пленок осадка, образующихся на подложке после испарения растворителя из раствора.

ДЛЯ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА ФТ-801

НПФ «СИМЕКС»

630055, г. Новосибирск,
ул. Мусы Джалиля, д. 3/1

(383)332-00-51, (383)332-00-53, (383)332-00-54
simex@simex-ftir.ru

www.simex-ftir.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЯНТАРЯ НА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЕ ФТ-801 МЕТОДОМ НПВО

УДК 543.421/.424
ВАК 02.00.02

Воротников Б.Ю., к.т.н., **Булычев А.Г.**, к.х.н., КГТУ, Калининград, vorotnikov@klgtu.ru
Карстен О.И.; **Ежевская Т.Б.**, к.т.н., ООО НПФ "СИМЕКС", Новосибирск, simex@simex-ftir.ru

Янтарь – уникальный природный объект, представляющий собой аморфный каркасный полимер, образованный окаменевшей смолой хвойных деревьев. В состав янтаря входят летучие терпены и сесквитерпены, растворимые органические кислоты, среди которых выделяют янтарную, дегидроабиетиновую, изодекстронимаровую, дегидроизонимаровую, сандараконимаровую, диагатеновую и абиетиновую кислоты, а также нерастворимые полиэфиры этих кислот. Химический состав янтаря приблизительно соответствует формуле $C_{10}H_{16}O_4$, однако количественные соотношения элементов могут меняться в зависимости от места его происхождения. Янтари Украины содержат до 3,19% серы, снижающей поделочные качества камня. Кроме натурального янтаря, встречаются его имитации, полученные прессованием янтарной крошки и плавлением различных натуральных смол, а также подделки из пластмассы и эпоксидной смолы. Исследование химического состава янтаря – непростая задача ввиду наличия в нем сложных органических соединений и непостоянства их состава.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия широко применяется для анализа химического состава, структуры и свойств янтаря и разнообразных ископаемых смол с шестидесятих годов прошлого века [1]. Метод ИК не требует длительной пробоподготовки, информативен и быстр, поэтому он остается актуальным и сегодня. ИК-спектроскопию применяют как для несложной технической проблемы определения подлинности янтаря, так и для более серьезных геологических и палеонтологических задач, таких как классификация, типология, генезис, определение возраста и динамики выветривания породы и многие другие [2–7].

Научно-производственная фирма "СИМЕКС", г. Новосибирск, производит оборудование для спектрального анализа в средней ИК-области: фурье-спектрометры, а также

разнообразные приставки и приспособления для работы с образцами различной природы. В 2018 году по просьбе сотрудников кафедры химии Калининградского государственного технического университета специалистами фирмы была изучена возможность использования ИК-спектрометра ФТ-801 для решения задач, связанных с исследованием определенных разновидностей янтаря.

Для исследования были предоставлены пробы природной ископаемой смолы производства АО "Калининградский янтарный комбинат" (дата выпуска 15.03.2018) с линейными размерами от 20 мм до 40 мм и образцы предположительно украинского янтаря. Цвет образцов и характер поверхности варьировался от восково-желтого непрозрачного до желтого прозрачного (рис.1).

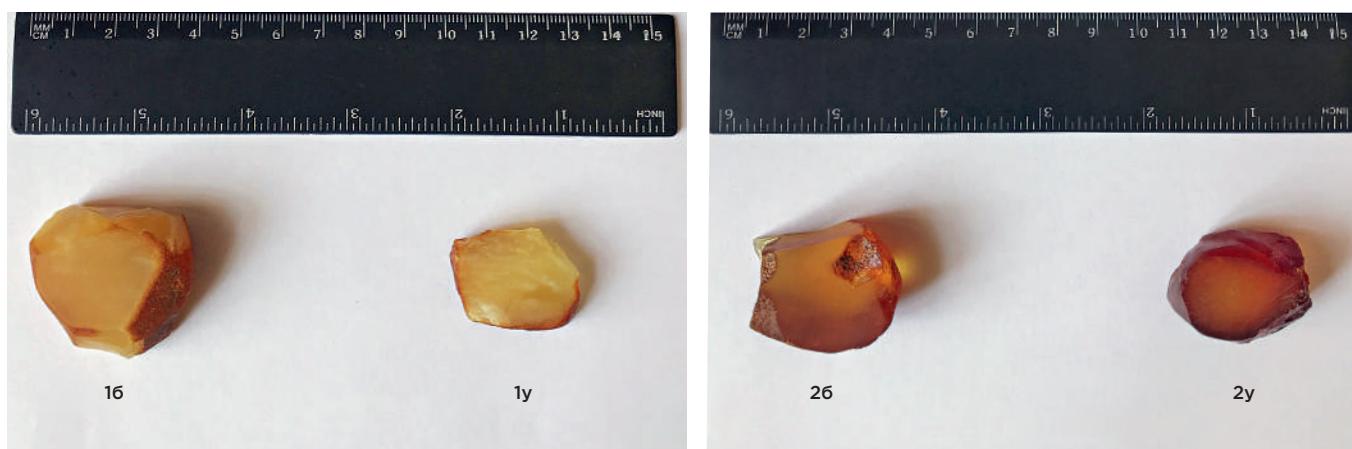


Рис.1. Исследуемые образцы янтаря



Рис.2. Спектральный комплекс для анализа янтаря: фурье-спектрометр ФТ-801 с алмазной приставкой НПВО в кюветном отсеке, приставка фокусирующая, ручной пресс, аксессуары

Из каждой группы были выбраны близкие по морфологии образцы, которым присвоили обозначения 1у, 2у (предположительно украинский янтарь) и 1б, 2б (АО "Калининградский янтарный комбинат"). Небольшие фрагменты выбранных образцов были отделены механическим способом и направлены из Калининграда в Новосибирск. Требовалось определить, имеются ли спектроскопические различия между образцами янтаря внутри каждой группы.

ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ И ЗАПИСЬ СПЕКТРОВ

Регистрация инфракрасных спектров образцов янтаря проводилась на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 (рис.2).

Были подобраны два метода, позволяющие получить качественные спектры вещества. В первом из них смесь измельченного в агатовой ступке порошка янтаря и бромистого калия спрессовывалась в таблетку диаметром 3,5 мм. Спектр пропускания образца записывали с помощью ИК-фурье-спектрометра на фокусирующей приставке (рис.2). На первом этапе исследования соотношение компонентов смеси не выдерживалось строго одинаковым для всех образцов, а просто подбиралось по критерию получения спектра хорошего качества (рис.3, 4). Все вещества уверенно идентифицируются по базам спектров как янтарь. Облик спектра в целом согласуется с имеющимися в литературе данными, на спектре присутствует специфичная именно для балтийского янтаря структура с пиком 1160 см⁻¹ и "полочкой" в области 1250 см⁻¹.

Наблюдаются отличия в форме широкого пика в области 1000 см⁻¹ (на рис.3 и 4 помечен полосой голубого цвета) для образцов обеих групп и отличие форм пика в области 1730 см⁻¹ (на рис.4 помечен полосой зеленого цвета) для образцов группы 2. В данной ситуации возможны различия в относительных интенсивностях разных линий поглощения, относящихся к одному и тому же спектру. А это значит, что необходимо проведение количественных измерений. Для получения корректных результатов количественных измерений таблетки с бромистым калием, содержащие разные образцы, должны быть одинаковыми. Поэтому нужно делать точные навески вещества образца и KBr, а также брать одинаковые количества смеси для прессования таблеток. В лабораторной практике это вполне возможно, однако суще-

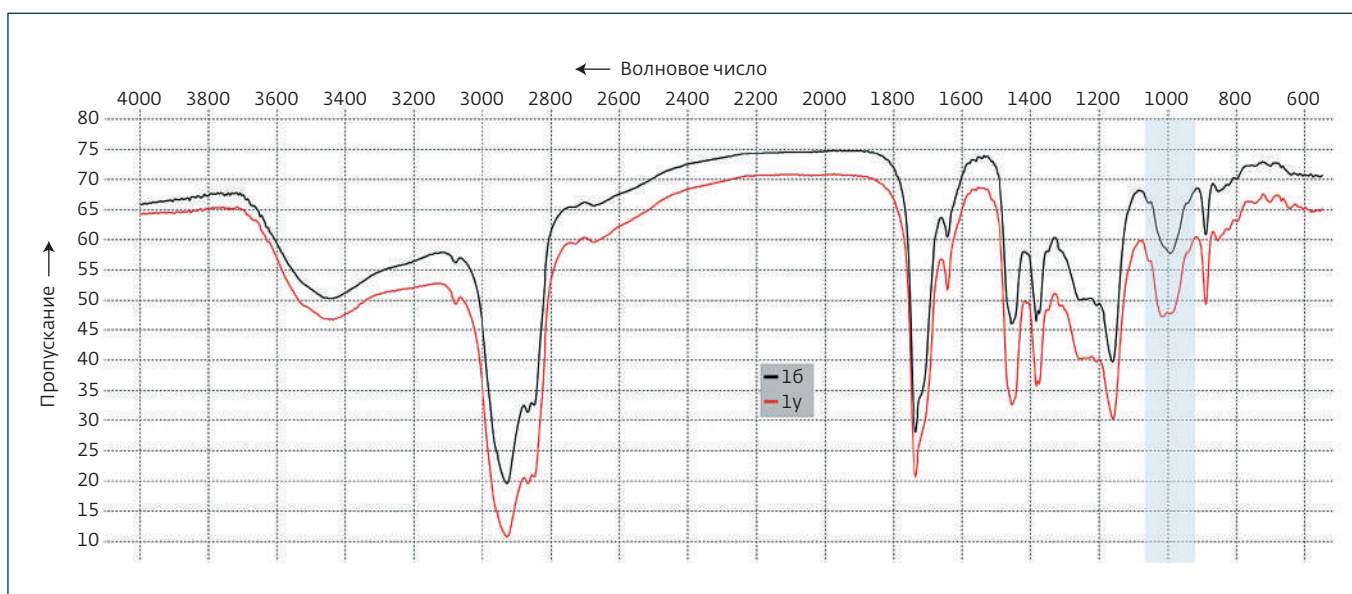


Рис.3. Спектры образцов янтаря из группы 1, разновидности "б" (спектр черного цвета) и "у" (спектр красного цвета)

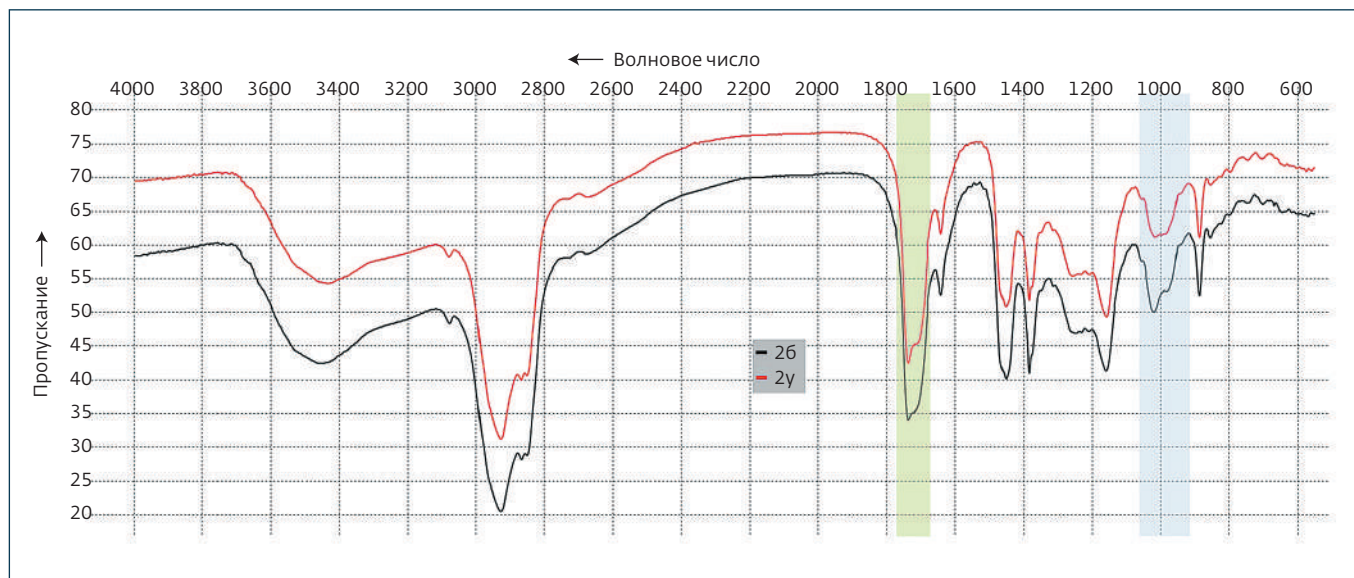


Рис.4. Спектры образцов янтаря из группы 2, разновидности "б" (спектр черного цвета) и "у" (спектр красного цвета)

ствует и более быстрый метод анализа твердых образцов, не связанный с проведением описанных рутинных процедур.

Для этого мы воспользовались методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [8] с использованием универсальной приставки НПВО. Чувствительным элементом приставки служит подложка из прозрачного в ИК-области материала: селенида цинка, германия или алмаза. Каждый из этих материалов имеет свои особенности, которые обычно учитываются при подборе приставки для конкретной задачи. Для исследования янтаря мы выбрали приставку с элементом из алмаза из-за его высокой твердости и достаточной

для наших целей чувствительности. На рис.2 показан используемый для анализа янтаря спектральный комплекс: фурье-спектрометр ФТ-801 с алмазной приставкой НПВО в кюветном отсеке, приставка фокусирующая, ручная пресс, аксессуары.

Приставки НПВО хорошо зарекомендовали себя в количественном анализе жидкостей и порошков, получаемые с их помощью спектры обладают высокой воспроизводимостью. В то же время воспроизводимость результатов при работе с твердыми образцами несколько ограничена, что связано с локальными геометрическими отличиями твердых образцов в области контакта с элементом НПВО. Для хорошей вос-

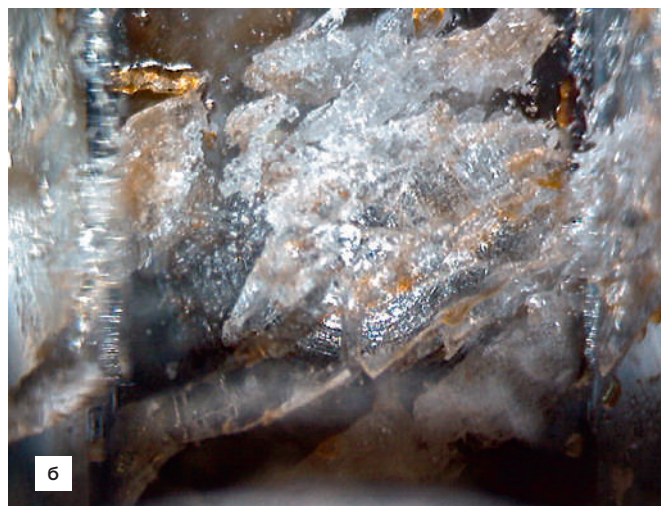


Рис.5. Пластика янтаря на алмажном элементе НПВО под прижимом (а), увеличенное изображение той же пластинки, полученное со встроенной в приставку видеокамеры (б)

производимости контакт должен быть плотным и неразрывным, а любой твердый образец всегда имеет неровности и шероховатости, препятствующие его плотному прижатию к поверхности элемента НПВО. Существуют технические приемы, направленные на улучшение контакта и положительно влияющие на воспроизводимость спектров. В частности, в работе [9] описан опыт использования приставки НПВО с нагреваемым элементом из алмаза и показано, что размягчение образцов полимеров при их нагреве на приставке дает возможность записать спектры твердых образцов с очень хорошей воспроизводимостью.

Для нашей задачи оказалось достаточным подвергнуть мелкие кусочки янтаря легкому раздавливанию на гидравлическом прессе. Образцы при этом крошатся, однако за счет заметной вязкости материала получающиеся пластинки толщиной 0,5–1 мм остаются связными и, таким образом, вполне пригодны для прижатия к элементу НПВО. На рис.5а показана такая пластинка янтаря, расположенная на алмазном элементе НПВО под прижимом приставки для записи спектра, а рядом для сравнения показаны мелкие кусочки янтаря, из которых пластинки изготавлива-

лись. На рис.5б приведено увеличенное изображение той же пластинки в области контакта с элементом НПВО, записанное встроенной видеокамерой приставки.

По сравнению с образцами исходной формы получаемые пластинки значительно более однородны, что обеспечивает приемлемую воспроизводимость. Для простоты эксперимента нагрев пластинок в данном случае не применялся. Однако с учетом того, что температура размягчения янтаря составляет около 150°C, использование термоячейки НПВО представляется перспективным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры образцов в группе 1. Сравнение образцов с индексами "б" и "у".

На приставке НПВО с элементом из алмаза были произведены две серии записей образцов 1б и 1у, по три спектра в каждой серии (рис.6). С целью лучшей визуализации и корректного сравнения отличия спектры подвергались правке: выравнению базовой линии и нормировке на высоту наиболее интенсивного пика для этой серии 1733 см⁻¹ (на рис.6 он отмечен узкой вертикальной полосой голубого цвета).

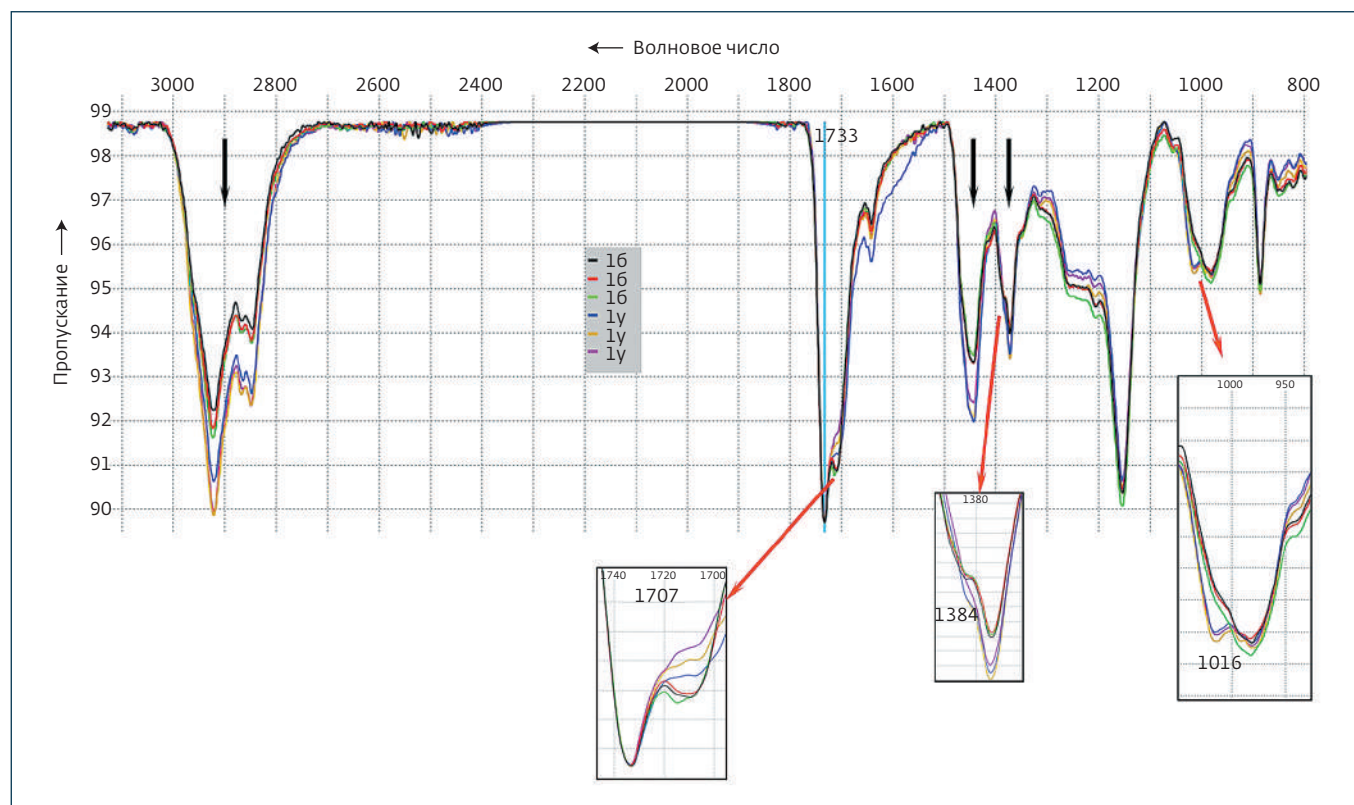


Рис.6. Спектры НПВО образцов янтаря из группы 1. Черный, зеленый и красный – спектры образцов с шифром "б", коричневый и лиловый – образцов с шифром "у"

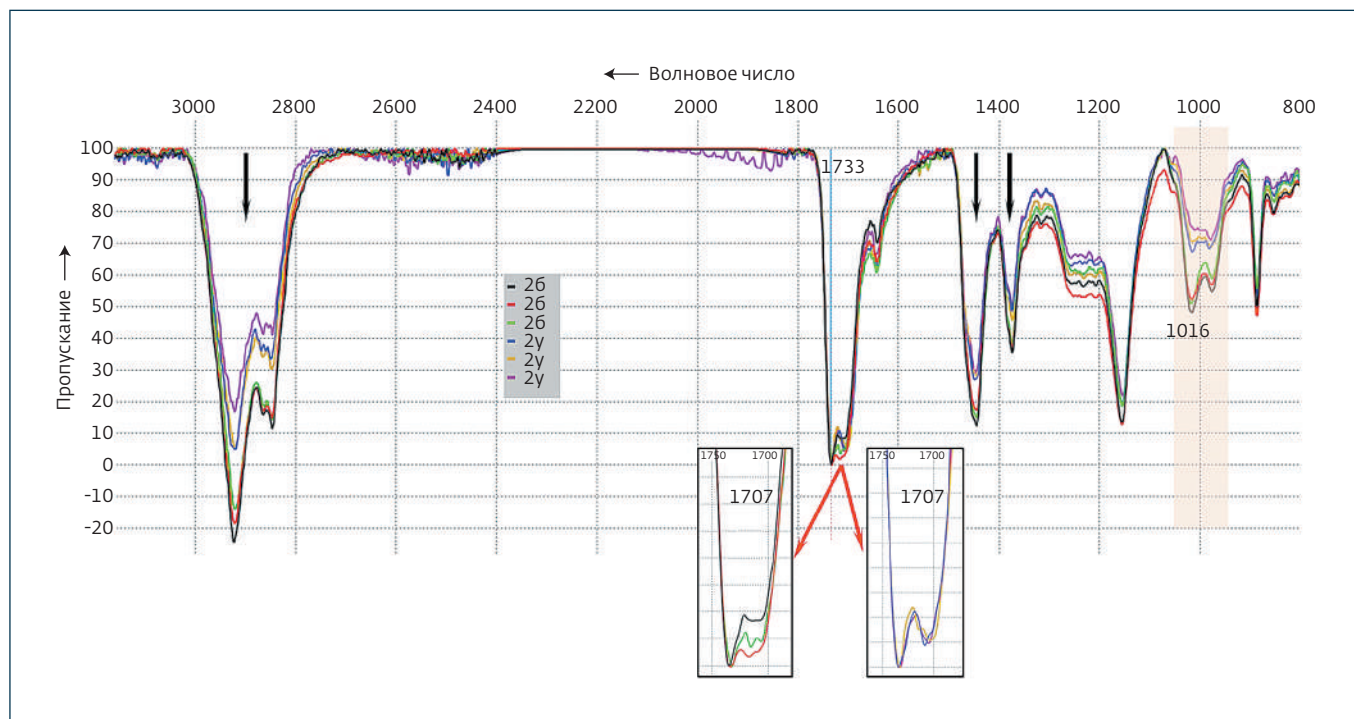


Рис.7. Спектры НПВО образцов янтаря из группы 2. Черный, зеленый и красный – спектры образцов с шифром «б», синий, коричневый и лиловый – образцов с шифром «у»

Различия в спектрах проявились довольно хорошо. В первую очередь были отмечены количественные отличия в интенсивности полос 2800–3000, 1443 и 1373 см⁻¹, указанных на рис.6 черными стрелками сверху. Эти полосы обусловлены валентными и деформационными колебаниями в -CH₂- и -CH₃ группах [10]. Отметим, что указанное различие относительно просто выявляется именно за счет применения метода НПВО, в отличие от метода пропускания в таблетках с КВг не требующего серьезной пробоподготовки и позволяющего быстро получить высококачественные и хорошо воспроизводимые спектры.

Хорошо обозначились и различия иного характера, уже в форм-факторах прочих линий поглощения. Так, пик 1707 см⁻¹ лучше выражен у образцов 1б, что показано на первой выноске с увеличением; видна разная выраженность пика 1384 см⁻¹ у образцов 1б и 1у (вторая выноска). Особенно явственна разница в форме широкой полосы в области 1016 см⁻¹, у которой выявляется два максимума у образцов 1у, в то время как более коротковолновый максимум у образцов 1б почти полностью сглажен (третья выноска). Конечно, такого рода различия проявляются и в спектрах пропускания в таблетках (см. рис.3 и 4), однако, на наш взгляд, в спектрах НПВО они выявлены более четко и к тому же допускают возможность количественных оценок вкладов функцио-

нальных групп, ответственных за поглощение в анализируемых полосах.

Спектры образцов в группе 2. Сравнение образцов с индексами «б» и «у».

Аналогичное исследование было проведено для образцов группы 2 (рис.7). Выравнивание базовой линии и нормировка на пик 1733 см⁻¹ производились так же, как в предыдущем эксперименте, хотя, в отличие от образцов группы 1, у образцов группы 2 этот пик не является наибольшим и уступает по интенсивности полосе 2800–3000 см⁻¹.

Спектроскопические отличия у образцов этой группы в целом аналогичны результатам, полученным для группы 1. На этот раз более интенсивные полосы групп -CH₂- и -CH₃ (указаны черными стрелками) оказались у образцов с шифром «у». Также более заметно проявилась разница в форме пика 1707 см⁻¹ (см. выноска). Полоса 1016 см⁻¹ хорошо выражена у образцов 2б, у образцов 2у она сглажена, при этом группа из двух полос в области 1000 см⁻¹ (выделена розовым цветом) у образца 2б заметно более интенсивна.

Показана возможность применения метода нарушенного полного внутреннего отражения для качественного

и количественного анализа янтаря и отмечены его преимущества по сравнению с методом пропускания в таблетках

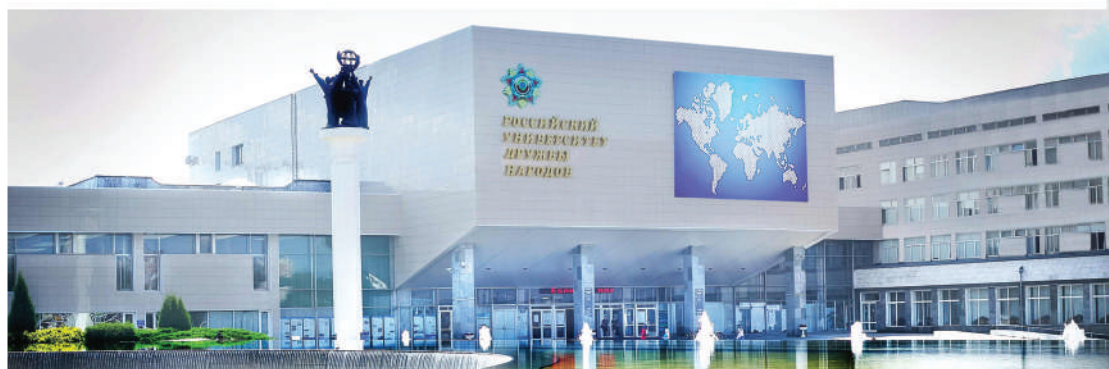
с бромистым калием, который традиционно используется для исследований этого уникального природного объекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Савкевич С.С.** Янтарь. Ленинград: Недра, 1970.
2. **Юшкин Н.П.** Янтарь арктических областей // Серия пре-принтов "Научные доклады", Коми филиал АН СССР. 1973. Вып. 7. С. 3–45.
3. **Коноваленко С.И., Богдасаров М.А.** ИК-спектметрия ископаемых смол балтийско-днепровской и чулымско-енисейской субпровинций северной Евразии // Вестник Томского государственного университета. 2008. С. 201–203.
4. **Богдасаров М.А., Богдасаров А.А., Мартиросян О.В.** Инфракрасная спектметрия ископаемых смол из меловых отложений Болгарии // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2011. № 4. С. 15–17.
5. **Макарова Е.Ю., Маслова Е.Е., Марек Я.** Исследование ископаемых смол и янтарей // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 249–255.
6. **Верховская Я.И., Прокопенко В.Т., Сапунова Н.П.** Исследование оптических свойств янтаря (сукцинита) методом инфракрасной спектроскопии // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 15–23.
7. **Воротников Б.Ю., Булычев А.Г., Мещеряков А.Н., Мусурчак М.С., Попов Е.А.** Сравнительный анализ образцов балтийского и украинского янтаря // Труды XVI Международной научной конференции "Инновации в науке, образовании и предпринимательстве – 2018". С. 65–70.
8. **Ежевская Т.Б., Бубликов А.В.** ИК-фурье-спектрометры со специализированными приставками (НПВО, ИК-микроскоп и др.). Особенности измерений // Аналитика. 2012. № 1. С. 38–45.
9. **Карстен О.И., Ежевская Т.Б., Артемов С.В., Рушан Р.Ш.** Анализ полимерных композиций на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с алмазной термоячейкой НПВО // Лаборатория и производство. 2018. № 2. С. 112–117.
10. **Тарасевич Б.Н.** ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012.

РЕКЛАМА

5-я Международная научная конференция "Успехи синтеза и комплексообразования" Москва, Россия, 22-26 апреля 2019



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Синтез новых каталитических систем и сорбентов и их свойства.

Проблемы гетерогенного и гомогенного катализа.

Физико-химические методы исследования и квантово-химические расчеты

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Комплексообразование металлов с полифункциональными N,O,S-содержащими лигандами.

Физико-химические исследования неорганических и координационных соединений и новых материалов, твердофазный синтез.

Рентгеновский анализ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Новые способы в органическом синтезе.

Синтез и свойства гетероциклических соединений, многокомпонентные и домино-реакции, стереохимия органических соединений, химия макроциклических соединений.

Биологически активные соединения, химия природных продуктов