

Дослідження сильно розведених водних розчинів пероксодисульфату амонію методами раманівської спектроскопії

Області можливого застосування: дослідження полімерів, молекулярна біологія, напівпровідники, харчова та хімічна промисловість

Раманівська спектроскопія (спектроскопія комбінаційного розсіяння світла) традиційно використовується для визначення концентрацій в об'ємі рідкої чи газової фаз хоча, як традиційно вважається, має обмеження в чутливості й є придатною для визначень концентрацій, які складають більше 1%. Але, на даний момент, технологічний прогрес змінює цю ситуацію. Раманівські спектрометри лінійки Cora, розроблені компанією Anton Paar, завдяки своїй високій чутливості та пропускну здатності дають можливість менш ніж за 10 секунд визначити наявність у воді пероксодисульфату амонію, який є джерелом радикалів, іншими словами, окисником. Метод є придатним, коли значення концентрації складають $\geq 0,005M$ ($\approx 0,1$ масового відсотка).

1. Проблема застосування методу раманівської спектроскопії для роботи з малими концентраціями.

Використання методу раманівської спектроскопії для дослідження малих концентрацій речовини, як правило зустрічає значні практичні складнощі. Це є результатом того, що раманівські лінії мають дуже малу інтенсивність. Відповідно, коли концентрація досліджуваної речовини в зразку зменшується, інтенсивність ліній спектру може впасти до рівня фону. Хоча для подолання цього ефекту й використовують такі методи як: значне усереднення, довгий час інтегрування, охолодження детектора; однак нижня границя чутливості, в основному, зумовлюється якістю самого спектрометра.

2. Пероксодисульфат амонію як універсальний окисник.

Пероксодисульфат амонію, білий порошок, хімічна формула $(NH_4)_2(S_2O_8)$ —реагент, який знаходить широке практичне застосування. Зокрема, він

використовується як ініціатор у реакціях радикальної полімеризації для отримання ПТФЕ (Тефлон®), поліакриламід гелю для електрофорезу, як засіб для травлення електричних плат, компонент реакції прищеплювальної полімеризації крохмалю, знебарвлювач мастил. (1) (2)



Швидке визначення наявності цієї речовини є край важливим. Залишки ПА після перебігу реакції радикальної полімеризації призводять до погіршення якості новоутвореного полімеру, особливо, якщо той знаходиться під впливом сонячного світла. Так само, при використанні ПА для виготовлення харчових продуктів, таких як крохмаль або харчова олія, дуже важливо гарантувати,

що ПА було повністю перероблено або повністю видалено після етапу використання. З іншого боку, складність роботи з ПА полягає в тому, що він здатен розкладатися під впливом вологи, тепла або ультрафіолетового випромінювання.

Таким чином, існує безліч ситуацій, коли є важливим перевірити певний матеріал щодо наявності залишків ПА або визначити активність підготовленого ПА перед проведенням необхідної реакції. Майже у всіх цих випадках істотним фактором є час. Таким чином, основними вимогами до методу аналізу є швидкість вимірювання, простота у використанні та легкість підготовки зразків до процесу вимірювання.

Раманівська спектроскопія є ідеальним засобом для швидкого визначення наявності ПА як в реагентах, так і в готових продуктах реакції. Вона дозволяє провадити прямі вимірювання водних розчинів незалежно від того чи зразки містяться в стандартних скляних флаконах, чи перебувають у вигляді плівок, чи містяться у контейнерах у вигляді порошку.

3. Методика дослідження

3.1 Поняття раманівської спектроскопії

Фізичною основою методу раманівської спектроскопії є явище непружного розсіяння світла під час проходження через зразок. В процесі взаємодії з молекулами зразка частина світла перевипромінюється з іншою довжиною хвилі, що може бути виявлено спектрометром. Таким чином, цей метод досліджень дає можливість отримати високоточну інформацію стосовно хімічного складу та структури зразка.

3.2 Заходи безпеки

В цій статті не розглядаються засоби безпеки. Користувач самостійно несе відповідальність за дотримання відповідних правил техніки безпеки та

охорони праці при роботі з раманівськими спектрометрами

3.3 Проведення вимірювань

Для проведення вимірювань було обрано портативний настільний спектрометр моделі Cora 5700 (Рис.1), виробництва Anton Paar. Гнучкість методики двохвильової спектроскопії надає можливість досліджувати широкий спектр реальних зразків, тих, що флуоресціюють, наприклад, кольорові полімерні плівки.

Для визначення концентрації ПА у водному розчині довжина хвилі збудження вибирається рівною 785 нм. Для роботи на цій довжині Cora 5700 обладнано детектором типу CCD, який охолоджується до температури трохи нижчої за температуру навколишнього середовища, та світлодіодним лазером, який забезпечує потужність до 450 мВт в точці розташування зразка.



Рис. 1 Раманівський спектрометр Cora 5X00 Anton Paar.

Для проведення вимірювань було підготовлено серію з сьоми водних розчинів ПА з концентрацією 1,0 М, 0,5 М, 0,2 М, 0,04 М, 0,02 М, 0,01 М і 0,005 М та залито їх у стандартні скляні віали без подальшої необхідності у підготовці зразків. Також було підготовлено скляну віалу того самого типу з дистильованою водою. Віали зі зразками розміщувалися у спектрометрі, використовуючи спеціальний тримач для роботи зі зразками. При цьому увага була зосереджена на віалі, де містився розчин з найбільшою концентрацією ПА з метою

оптимізувати положення зразка для спостереження максимальної інтенсивності сигналу. Калібрування хвильових чисел спектрометра проводилось завчасно, використовуючи стандарт полістиролу.

Послідовно досліджувалася кожна концентрація, час інтегрування складав 4000 мс з ввімкненою системою корекції фону. В результаті загальний час роботи з кожним зразком становив всього 10 секунд. Зразок з чистою водою досліджувався у тих самих умовах і використовувався в якості реперного спектру.

4. Визначення малих концентрацій ПА

Отримані під час вимірів спектри представлено на рисунку 2. Як можна відразу помітити з графіків, присутність ПА в зразку зумовлює виникнення характерних для раманівського розсіяння спектральних ліній в специфічному діапазоні $<1500 \text{ cm}^{-1}$. При зменшенні концентрації ПА в розчині інтенсивність ліній зменшується до повного їх зникнення, тобто спектр розсіяння починає відповідати спектру розсіяння розчинника – води з урахуванням впливу матеріалу віали (пунктирна лінія).

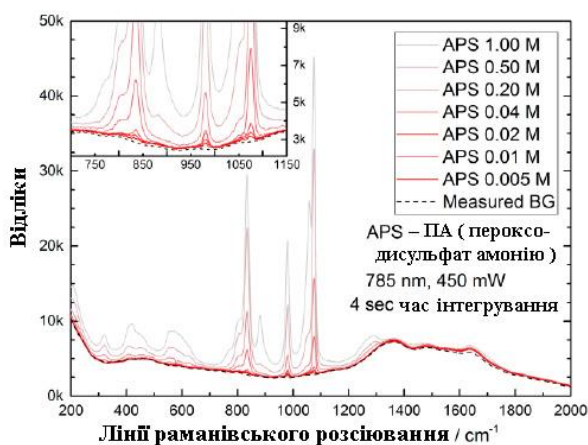


Рис. 2 Спектри раманівського розсіяння водних розчинів ПА різної концентрації.

Однак, три найбільш інтенсивні сигнали на 834 cm^{-1} , 980 cm^{-1} та 1074 cm^{-1} чітко спостерігаються навіть у випадку, коли концентрація ПА у зразку є найменшою та становить 0,005 М (0,11

масових відсотків). Інтенсивність цих ліній дозволяє забезпечити розробку хемометричних моделей для контролю якості, завдань моніторингу чи кількісних оцінювань.

5. Висновки

Використання портативного спектрометра серії Cora 5X00, Anton Paar, дозволило отримати високоякісні спектри сильно розведених водних розчинів ПА. Це є демонстрацією того, що розвиток технологій використання раманівського розсіяння дозволяє розробляти компактні, однак високоефективні спектрометри з високою чутливістю та низькими межами виявлення.

Можливість отримання спектрів з чіткими сигналами для сильно розбавлених водних розчинів сприяє розробці надійних хемометричних моделей для швидкого та легкого контролю якості та завдань моніторингу вхідних або готових виробів у полімерній, біохімічній або харчовій галузях промисловості.

6. Посилання

1. Compound Entry in PubChem database of the NCBI, CID 62648, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62648#section=Use-and-manufacturing> (accessed: 01/30/2018).
2. R. E. Harmon, S. K. Gupta, J. Johnson, Oxidation of Starch Catalyzed by Persulfate. *Starch*, 1971, 23, 197.

Контакти Anton Paar GmbH

Tel: +43 316 257-0

application@anton-paar.com | www.anton-paar.com

Переклад виконаний Донау ЛАБ УКРАЇНА <http://dlu.com.ua> - ексклюзивного дистриб'ютора продукції Anton Paar GmbH в Україні та Молдові