

УДК 544

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭПР СПЕКТРАМ

А.А. Прядка

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево
priadka@vniiftri.ru

В работе описывается новый метод определения органических веществ, заключающийся в регистрации низкотемпературных ЭПР спектров образцов, облучённых различными видами ионизирующих излучений.

A new method of defining organic substances is to register low temperature EPR spectra of samples, irradiated by different kinds of ionizing radiations is described in work.

Ключевые слова: идентификация, органические соединения, низкотемпературные ЭПР спектры.

Key words: identification, organic composition, low temperature spector.

В 1944 году Евгений Константинович Завойский открыл явление электронного парамагнитного резонанса, которое заключается в том, что парамагнитные частицы, помещенные в постоянное магнитное поле, поглощают микроволновое электромагнитное излучение определенной (резонансной) частоты. Открытие электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашло разнообразные применения в физике, химии и биологии [1].

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот веществами, помещенными в постоянное магнитное поле, и обусловленное квантовыми переходами между энергетическими подуровнями, связанными с наличием магнитного момента у электронных систем. Также ЭПР называют электронный спиновый резонанс (ЭСР), магнитный спиновый резонанс (МСР) и, среди специалистов, работающих с магнитно-упорядоченными системами, ферромагнитный резонанс (ФМР).

Явление ЭПР можно наблюдать на:

- атомах и молекулах, которые на своих орбиталях имеют нечетное количество электронов — H, N, NO₂ и др.;
- химических элементах в различных зарядовых состояниях, у которых не все электроны на внешних орбиталях участвуют в образовании химической связи – прежде всего, это d- и f-элементы;
- свободных радикалах – метильный радикал, нитроксильные радикалы и др.

- электронных и дырочных дефектах, стабилизирующихся в матрице веществ, – O-, O₂-, CO₂-, CO₂₃-, CO₃-, CO₃₃- и многих других,
- молекулах с четным числом электронов, парамагнетизм которых обусловлен квантовыми явлениями распределения электронов по молекулярным орбиталям – O₂,
- наночастицах-суперпарамагнетиках, образующихся при растворении или в сплавах, обладающих коллективным магнитным моментом, которые ведут себя подобно электронному газу [2].

Таким образом, в стабильных органических соединениях сигнал электронного парамагнитного резонанса отсутствует. Для получения парамагнитных центров, регистрируемых методом электронного парамагнитного резонанса, используются ионизирующие излучения. При облучении образца органического вещества УФ-излучением с длиной 254 нм при криогенных температурах образуются свободные радикалы, регистрируемые методом ЭПР. Данный способ позволяет определять, например, такие примеси как метанол в сложных органических матрицах без предварительной пробоподготовки. Чувствительность спектрометра ЭПР порядка 10^{-13} – 10^{-15} моль/л делает данный метод достаточно чувствительным. Вместе с тем, отсутствие необходимости в пробоподготовке большинства образцов определяет сравнительно высокую скорость проведения анализа.

Метод ЭПР – очень мощный исследовательский инструмент, он практически незаменим при изучении изменений в структурах, в том числе и в биологических. Чувствительность метода ЭПР очень высока и составляет 10^{-10} парамагнитных молекул. На применении ЭПР основан поиск новых веществ для квантовых генераторов. Явление ЭПР используется для генерации сверхмощных субмиллиметровых волн [3].

В ходе работы был подтвержден возможный метод определения метанола, этанола, а также наличия метанола в этаноле, посредством анализа спектрограмм. Идентификация вещества проводится путем сравнения низкотемпературных ЭПР-спектров и исследования в них характерных спектральных линий. Метод основан на облучении образцов ультрафиолетовым излучением с длиной волны 254 нм при температуре 77 К и регистрации ЭПР-спектров свободных радикалов на установке ADANI CMS-8400. Облучение образцов производилось в кварцевом дюаре. На рисунке 1 представлены спектры, полученные в результате облучения метанола и этанола. Значительные различия в спектрах позволяют проводить идентификацию и количественный анализ данных соединений.

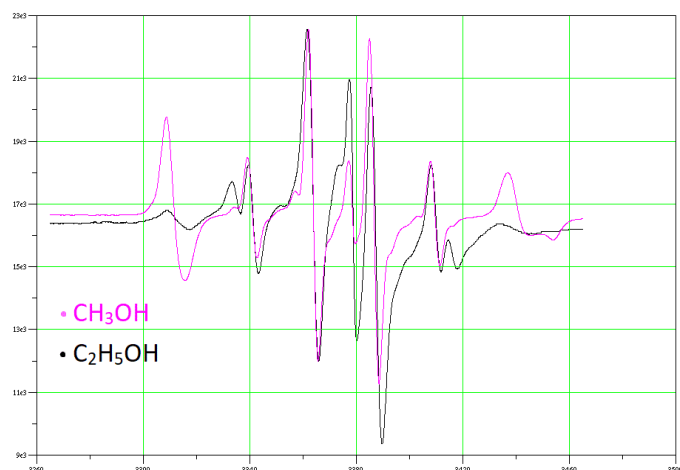


Рис. 1. Спектрограммы метилового и метилового спирта

Данный подход может применяться для идентификации органических веществ и органических примесей. Методика позволила установить наличие введенной примеси метанола в этаноле. На рисунке 2 представлена спектрограмма 0.5 % раствора метанола в этаноле и чистого этилового спирта. Анализ спектров позволяет выявить различия, достаточные для идентификации примеси метанола.

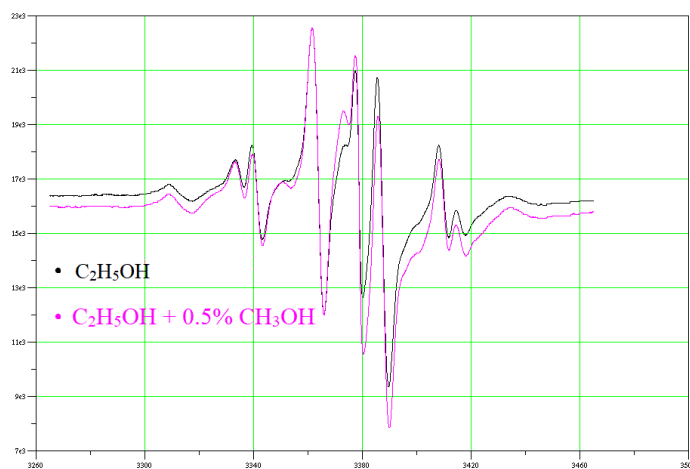


Рис. 2. Спектрограммы этилового спирта и этанола с 0.5% примесью метанола

При дальнейшем снижении концентрации метанола анализ спектрограмм не позволяет выявить его примесь.

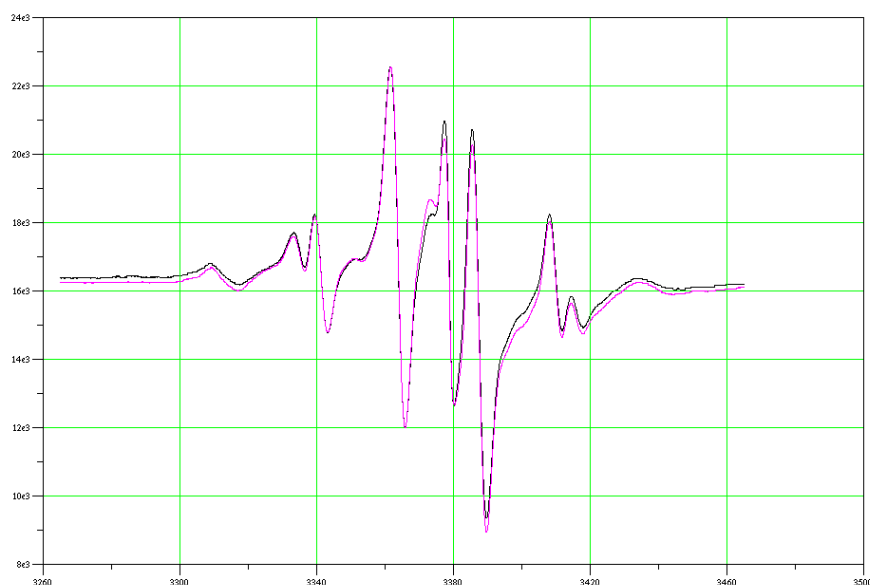


Рис. 3. Спектрограммы этилового спирта и этанола с 0.1% примесью метанола

При проведении исследований низкотемпературных ЭПР-спектров этанола, метанола и их смесей, на основании которого, была установлена возможность детектирования наличия метанола в этаноле методом низкотемпературной ЭПР-спектроскопии, обнаружена зависимость величины спектральной линии от концентрации метила в смеси. В дальнейшем планируется расширить круг анализируемых веществ, а также повысить чувствительность метода с 0.5 до 0.001 %. Для создания рабочей базы данных необходимо преобразовать шкалу магнитных полей в шкалу, проградуированную в значениях g-фактора с учетом фактических значений рабочей частоты.

Данный метод возможно применять не только для идентификации этилового спирта, но и других органических, металлоорганических и неорганических соединений, имеющих характерные компоненты ЭПР спектра образующихся радикалов. Так же возможно подбирать виды и интенсивность ионизирующего излучения для наиболее эффективного процесса образования свободных радикалов. К достоинствам метода следует отнести минимальную пробоподготовку, которая заключается в помещении навески образца в ампулу [4, 5].

Литература

1. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №. 9. – С. 91-99.
2. Гордон А. и др. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики библиография: пер. англ. М.: Мир, 1976, т. 3.
3. ГОСТ 13194-74 Коньяки и коньячные спирты. Метод определения метилового спирта (с изменениями N 1, 2, с поправкой).
4. ГОСТ 32039-2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности.