

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПРОЕКТА ЗА 2018 ГОД

1. Развитие термоокислительной спектроскопии, получение многомерных спектров в процессе программированного нагрева аналита в потоке бинарной газовой смеси. Наряду с регистрацией кислорода в потоке газа, выходящего из реактора, регистрация других газов (CO₂, H₂O). Разработка методики регистрации и обработки многомерных термоокислительных спектров с использованием современных программных средств

Для реализации метода термоокислительной спектроскопии – окситермографии, основанном на окислении органических веществ в потоке бинарной смеси кислород-инертный газ ранее были созданы экспериментальные установки. Необходимость создания термоокислительных установок обусловлена тем, что окситермографы не выпускаются никакими фирмами в мире. В соответствии с целью и задачами проекта по развитию термоокислительной спектроскопии – окситермографии в 2018 году проводилась модернизация экспериментальной установки. Особенностью установки является то, что в качестве бинарной смеси используется воздух, который в основном состоит из азота и кислорода. Таким образом, имеется экспериментальная установка для работы, при которой не требуются никакие реактивы и последующая утилизация продуктов реакции. Такой подход в анализе вещества с полным правом можно назвать зеленой химией. Модернизация касалась использования нового блока пробоподготовки (очистки) воздуха, замены датчика кислорода, работающего в потенциометрическом режиме регистрации, на датчик, работающий в диффузионно – потенциометрическом режиме, применения датчика для определения влаги в потоке бинарной смеси, выходящей из реактора на основе P₂O₅, исследования возможности использования двух типов датчиков - электрохимического и оптического (ИК-датчик) - для регистрации углекислого газа при выходе бинарной смеси из высокотемпературного реактора. Для подключения новых датчиков необходимо было реконструировать газовые коммуникации на выходе их высокотемпературного реактора. Эта работа была выполнена. Для полного окисления органических веществ в потоке бинарной смеси была проведена модернизация каталитической системы «дожига» органических веществ, летящих в газовом потоке. Для этого использовался керамический материал на основе диоксид циркония, покрытый платиновой пленкой.

Для работы датчиков были разработаны и отлажены электронные блоки, позволяющие регистрировать первичный аналитический сигнал и передавать его в электронный блок (фирма «ОВЕН»), связанный с персональным компьютером. Была проведена модернизация программного обеспечения, которое позволяет: задавать, поддерживать и контролировать температуру реактора (максимальная температура составляла 800 °С); задавать профиль - режим движения кварцевой лодочки с анализируемым образцом в высокотемпературный реактор и постоянно регистрировать температуру нагрева анализируемого образца (поверхность лодочки, где находится анализируемый образец); постоянно в процессе проведения эксперимента регистрировать аналитические сигналы, поступающие со всех температурных и газовых датчиков; в реальном режиме времени представлять всю информацию на дисплее компьютера, как в графическом, так и цифровом виде; записывать в виде файлов результаты экспериментальных исследований; проводить конвертацию данных в другие форматы для возможности обработки многомерных данных с помощью стандартных методов; осуществлять последовательные циклические измерения; определять базовую линию, относительно которой измеряются площади пиков окисления и вычислять площади пиков в относительных единицах (обычно мВ x время). Это программное обеспечение позволило подключить новые датчики для определения паров воды и диоксида углерода, в потоке газа, выходящего из реактора. В качестве примера на рис. 1. представлена информация (скан с дисплея компьютера) при испытании датчика влаги и CO₂ (ИК-датчик).

Выводы по этому пункту:

1. Без проведенной модернизации не было бы возможности дальнейшего развития метода термоокислительной спектроскопии – окситермографии.
2. Новый тип кислородного датчика (диффузионно-потенциометрический с созданным электронным блоком управления и регистрации) показал существенно лучшие аналитические характеристики (линейный диапазон измерений, стабильность работы, чувствительность, предел определения).
3. Аналитические сигналы (пики), получаемые от датчика влаги, оказались размытыми, по-видимому, это обусловлено транспортными характеристиками потока газа, поступающего из реактора в датчик. Кроме этого возможно происходит сорбция паров воды на стенках трубопроводов, хотя в процессе выполнения экспериментальных исследований трубопровод обдувался теплым воздухом. Необходима дальнейшая модернизация работы датчика влаги в данной установке.
4. Электрохимический датчик определения CO₂ оказался непригодным для использования. Сложности для организации газового потока через датчик, большая постоянная времени, низкая чувствительность.
5. ИК-датчик (производство Англия) является оптимальным для регистрации CO₂ в потоке газа, выходящего из реактора. Однако датчик имеет сравнительно большую стоимость, возникли большие

сложности с созданием электронных блоков для его работы. Проводятся дальнейшие исследования по определению аналитических характеристик датчика в методе термоокислительной спектроскопии.

6. Используемое программное обеспечение позволяет проводить конвертацию полученных экспериментальных данных в другие форматы, возможна обработка многомерных термоокислительных спектров с использованием современных программных средств (стандартных пакетов).

7. Для быстрого проведения модернизации (покупка отдельных датчиков, электронных компонентов для работы датчиков и т.д.) расходовались зарплатные деньги.

2. Экспериментальное изучение процессов переноса пленки органического вещества с поверхности воды на кривую поверхность пробоотборника при медленном удалении отобранной пробы воды с внутренней части цилиндра (подобно методу Ленгмюра-Блоджетт)

Методика изучения процессов переноса (пробоотбора) органического вещества в виде пленки на поверхности воды на кривую внутреннюю поверхность пробоотборника включала следующие основные стадии:

1. Формирование пленки органического вещества на поверхности воды. Для этого известный объем чистого вещества или смеси жидких органических веществ выливался на поверхность воды, предварительно налитый в мерную стеклянную посуду с хорошо измеренным внутренним сечением. Эта процедура позволяла контролировать толщину образованной пленки на поверхности воды.

2. Пробоотборник, изготовленный из кварца в виде цилиндрической трубки с измеренным внутренним диаметром, предварительно отжигался при температуре около 800⁰С. Время отжига составляло более 10 минут. Эта процедура позволяла избавляться от возможных органических веществ, находящихся на поверхности кварцевого пробоотборника. Далее пробоотборник медленно охлаждался до комнатной температуры.

3. Пробоотборник с открытым верхним вентилям вертикально опускался в стакан с водой, на поверхности которой была сформирована органическая пленка. Обычно глубина опускания составляла 2/3 от общей длины пробоотборника.

4. Далее пробоотборник медленно извлекался (поднимался) из стакана с пленкой на поверхности воды. Извлечение осуществлялось с помощью механического устройства с шаговым двигателем, управляемым от компьютера. При этом происходил перенос пленки органических веществ с внутренней полости кварцевого пробоотборника на его внутреннюю поверхность (подобно методу Ленгмюра-Блоджетт).

5. Зная толщину пленки, сформированной на водной поверхности, и площадь внутреннего сечения пробоотборника, можно рассчитать величину объема пленки, отобранной пробоотборником.

6. После полного извлечения пробоотборника с поверхности воды осуществляли определение органического вещества, перенесенного на внутреннюю поверхность пробоотборника.

На рис. 2 схематично представлена процедура пробоотбора (переноса) пленки на внутреннюю поверхность пробоотборника.

Определение количества органического вещества, перенесенного на внутреннюю поверхность цилиндрического пробоотборника

Определение вещества, находящегося на внутренней поверхности пробоотборника, осуществляли путем экстракции этого вещества в специально подобранный экстрагент с последующим определением экстрагированного вещества в экстрагенте. Для этого закрывали ventиль в пробоотборнике, заливали экстрагент, фторопластовой пробкой закрывали внутреннюю объем пробоотборника, клали пробоотборник на боковую грань и осуществляли экстракцию в экстрагент, катая пробоотборник по поверхности стола. Схематично выполнение данной процедуры представлено на рис. 3.

Определение органических веществ, смытых растворителем с внутренней поверхности пробоотборника, осуществлялось методами: термоокислительной спектроскопии – окситермографии; ИК-спектроскопии; хромато-масс-спектрометрии.

Исследование органических пленок с водной поверхности методом ИК-спектроскопии.

Для создания пленок на поверхности воды были использованы: чистое органическое вещество, на примере n-гексана; модельная смесь изооктана, бензола и гексана; бензин.

Работа выполнялась с применением ИК- спектрометра (IRPrestige-21, фирма Шимадзу, Япония). В качестве растворителя (экстрагента) органического вещества был выбран тетрахлорметан, поскольку его ИК-спектр (зависимость пропускания в % от волнового числа в см⁻¹) не мешает определению других органических веществ, т.к. имеет характерные пики при $k = 1550, 1250, 1000$ и 750 см⁻¹ (k –волновое число). Предварительно были найдены градуировочные зависимости с использованием характеристических пиков.

Выполнена оценка погрешностей коэффициентов уравнения регрессии. Градуировочные зависимости в дальнейшем были использованы для определения концентрации органических веществ в экстрагенте и дальнейшему расчету общего количества вещества перенесенного на внутреннюю стенку пробоотборника. Для пленки гексана на поверхности воды разница между измеренным количеством n- гексана и теоретическим значением (количеством вещества, попавшего во внутреннюю полость пробоотборника)

оказалась существенно разным (более порядка). Существенное различие так же наблюдалось для модельной смеси изооктан, бензол и гексан: расчетное значение 10,5%, найденное 1,4%. Вероятные причины - летучесть веществ, входящих в смесь, неполная экстракция с внутренней поверхности пробоотборника, большая толщина полученных пленок. Для бензиновой пленки (бензин А-92) получено хорошее совпадение результатов: определена концентрация раствора 5,7 %, при этом расчетное значение составило 7 %. На рис. 4 представлен ИК-спектр поглощения пленки бензина АИ-92 (черный) и ИК-спектр поглощения бензина из справочника (красный).

Исследование органических пленок с водной поверхности методом окситермографии.

Применялись зонды с внутренними диаметрами 2,8; 1,9; 1,3 и 0,7 см для пробоотбора додекана в виде пленки с поверхности воды, этапы работы с зондом описаны выше. По предварительным расчетам, учитывая количество додекана, осажденное в виде пленки на внутренней поверхности пробоотборника, и количество гексана, использованное в качестве растворителя, объем C_6H_{14} в растворе $C_{12}H_{26}$, должен был составить около 12,4; 7,9; 4,2 и 1,8 мкл соответственно. На основании уравнения градуированной зависимости определены объемы $2,1 \pm 0,1$; $2,3 \pm 0,0$; $1,9 \pm 0,2$ и $1,2 \pm 0,3$ мкл, соответственно. Эти данные указывают на предпочтение зондов с малым внутренним сечением. Небольшие различия между теоретическим и практическим значениями концентраций доказывает пригодность таких зондов для качественного и количественного анализа чистых веществ в виде пленок на водной поверхности.

Для анализа пленки на поверхности воды, образованной моторным маслом 5W-30, использовали пробоотборники с диаметрами 1,6, 0,7 и 1,3 см. Рассчитанные и полученные значения концентраций при отборе проб разными зондами получились следующие (теоретическое и практические значения, соответственно): 1,6 см (39,8 и $38,7 \pm 0,3$ %), 0,7 см (11,9 и $11,8 \pm 0,2$ %), 1,4 см (35,1 и $34,7 \pm 0,6$ %). Окситермограммы - графики зависимости уменьшения концентрации кислорода выходящего из высокотемпературного реактора (напряжения на датчике) от времени для различных зондов представлены на рис.5. Удовлетворительная точность полученных результатов доказывает пригодность зонда для пробоотбора органических веществ с последующим качественным и количественным анализом нефтепродуктов с помощью метода окситермографии.

3. Продолжение работы по исследованию процессов переноса (пробоотбора) органического вещества с упругой поверхности твердого тела (пористый эластомер и кожа человека) на шероховатую поверхность пробоотборника при трибоконтакте пробоотборника с анализируемой поверхностью

В этой части исследования впервые с помощью предлагаемой методики получено распределение органического вещества на поверхности кожи человека. Метод основан на прижатии торцевой шероховатой поверхности пробоотборника к поверхности кожи человека и с последующим определением органического вещества, перенесенного на пробоотборник, методом термоокислительной спектроскопии - окситермографии. Особое внимание было уделено методике пробоотбора. Усилие, с которым прикладывается кварцевый пробоотборник, может оказать значительное влияние на количество перенесенного органического вещества и, соответственно, повлиять на результат исследований. Предварительно было исследовано влияние усилия прижатия на перенос органического вещества с поверхности упругого пористого эластомера. (см. Публикации - статья в Журнале аналитической химии. №3. 2019). Полученные экспериментальные значения обрабатывались с помощью дисперсионного анализа - без учета эксперимента с максимальным усилием, соотношение $F_{расч} \ll F_{кр}$ показывает, что воздействие рассматриваемого фактора несущественно. В используемом диапазоне приложенных усилий, дисперсия полученных данных не зависит от степени нажатия и носит случайный характер. Таким образом, флуктуация в определенном диапазоне усилий при прижатии пробоотборника не оказывает существенного влияния на величину органического вещества, перенесенного на пробоотборник. На рис. 6 представлена фотография лица человека, цифрами обозначены точки пробоотбора (прижатие шероховатого торца кварцевой палочки). На рис.7 представлено распределение органического вещества в точках пробоотбора в единицах аналогичных ХПК (mgO_2/cm^2).

Проведенный эксперимент по определению жирности кожи показывает, что распределение органического вещества на лице неоднородно и хорошо согласуется с известными данными о проблемных зонах кожи лица. Из рис.7 видно, что минимальная концентрация ($C_{опр.}$) обнаружена при переходе лицо-шея и составляет $24 mg O_2/cm^2$ (сухая кожа (менее 87)), тогда как максимальное значение больше почти в 5 раз ($115 mgO_2/cm^2$ - нормальная кожа (87-127)) было достигнуто при отборе вещества с надбровной дуги.

4. Исследование возможности применения различных аналитических методов для определения органического вещества, перенесенного на чистую поверхность пробоотборника при контактном взаимодействии поверхности пробоотборника с поверхностью анализируемого тела

По этому пункту были выполнена поисковая работа по использованию ИК-спектроскопии для изучения трансдермальных свойств кожи человека. Метод ИК-Фурье спектроскопии был выбран в качестве референтного для окситермографии. Благодаря высокой информативности спектров и разнообразия

возможностей их получения, ИК-спектроскопия является одним из важнейших методов анализа органических веществ.

В рамках данной части работы было проведено исследование кинетики впитывания витамина Е (альфа-токоферола) через кожу в течении 20 минут.

Оборудование и реактивы: альфа-токоферол (жид.) производитель: Тульская фармацевтическая фабрика, КВг для изготовления таблеток производитель: Scharlau, чистота: для ИК-спектроскопии, гидравлический пресс, ИК-спектрометр с Фурье преобразованием IRaffinity-1 с держателем для таблеток.

Ход работы:

1. Подготовлены стандартные таблетки КВг для отбора пробы с поверхности кожного покрова руки.
2. На руку нанесено 200 мкл альфа-токоферола с помощью дозатора.
3. Включен секундомер для точности отбора пробы в течении 20 секунд: сразу после растирания, через 2, 4, 6, 8, 10, 15, 25 минут.
4. Получены спектры пропускания/поглощения (рис. 8) и построена кинетическая зависимость с помощью программы IR Solution и MS Excel (рис. 9).

Изменение концентрации витамина Е было охарактеризовано изменением высоты характеристического колебательного пика (C-O-H). Уменьшение высоты наблюдалось при каждом последующем снятии спектра, что может свидетельствовать об убыли вещества на поверхности кожи. Характер данной зависимости предстоит исследовать дальше. Необходимо увеличить время эксперимента, отработать методику отбора проб и определить погрешности.