

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЛАСТИ ДЛИН ВОЛН 1090–1240 нм НА ПРИМЕРЕ ИЗООКТАНА, n-ГЕПТАНА, ТОЛУОЛА, БЕНЗОЛА

© 2009 В.Л. Веснин, В.Г. Мурадов

Ульяновский филиал института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН

Поступила в редакцию 12.03.2009

Сопоставлены экспериментально полученные спектры поглощения вторых обертонов изооктана, n-гептана, толуола, бензола, позволившие выделить характеристические длины волн λ_s , в области которых поглощение бинарных смесей практически не зависит от процентного состава смеси. Показано, что на основе найденных значений λ_s возможно определение качественного состава бинарной смеси углеводородов.

Ключевые слова: спектр поглощения, второй обертон, характеристические длины волн, изооктан, n-гептан, толуол, бензол, смеси углеводородов.

ВВЕДЕНИЕ

В области длин волн $\lambda = 1090\text{--}1240$ нм расположены полосы колебательных частот вторых обертонов углеводородных (УВ) групп CH_3 , CH_2 , CH , входящие в состав различных по структуре углеводородов: изооктан, n-гептан, толуол, бензол [1, 2]. Благодаря различной концентрации указанных УВ групп в рассматриваемых углеводородах их спектры поглощения смещены относительно друг друга, пересекаясь в ряде характеристических точек (λ_s), которых может быть одна или несколько в рассматриваемой области длин волн. В [3] это показано для области $\lambda = 1650\text{--}1720$ нм, где расположены спектры поглощения первых обертонов изооктана и бензола, которые пересекаются в точке с $\lambda_s = 1695$ нм и через которую проходят все спектры их бинарных смесей. В данной статье приведены результаты исследований характерных особенностей спектров поглощения вторых обертонов изооктана, n-гептана, толуола, бензола и ряда их бинарных смесей и возможности их идентификации по установленным величинам λ_s .

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Эксперименты проведены на спектрофотометрической установке [4] с решеткой 750 штр./мм при скорости сканирования 1.2257 нм/с, что позволило зарегистрировать спектры в области

$\lambda = 1090\text{--}1240$ нм. Каждый спектр регистрировался в 1330 точках и нормировался для $\lambda = 1100$ нм, для которой поглощение всех исследуемых углеводородов равно нулю. Ширина входной и выходной щелей составляла 0.27 мм. Для измерений использовалась оптическая плоскопараллельная кварцевая кювета толщиной 5.07 мм, которая наполнялась исследуемым углеводородом или бинарной их смесью. Для опытов применялись химически чистые вещества. Расчет коэффициента поглощения k выполнялся на основе закона Бугера по отношению к кювете, заполненной воздухом. Корректность методики определения величин k проверялась постановкой контрольных опытов с двумя кюветами различной толщины (1.07 и 5.07 мм).

По методике [3] моделировались спектры поглощения бинарных смесей на основе экспериментально полученных спектров чистых углеводородов. Результаты моделирования сопоставлялись с экспериментальными спектрами поглощения выбранных составов бинарных смесей указанных ранее углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены нормированные спектры поглощения четырех чистых углеводородов, полученные в одинаковых условиях.

Из рис. 1 видно, что на исследованном участке спектров кривые 1 и 4, 2 и 4, 3 и 4, 1 и 3, 2 и 3 пересекаются только один раз, а кривые 1 и 2 – пять раз. Это позволяет оценить положение точек пересечения кривых – характеристические длины волн λ_s и соответствующие им значения поглощения k_s , представленные в табл. 1.

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что наиболее близки друг к другу характеристические точки

Веснин Владимир Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: ufire@mv.ru

Мурадов Виталий Григорьевич, кандидат технических наук, профессор, старший научный сотрудник.

E-mail: ufire@mv.ru

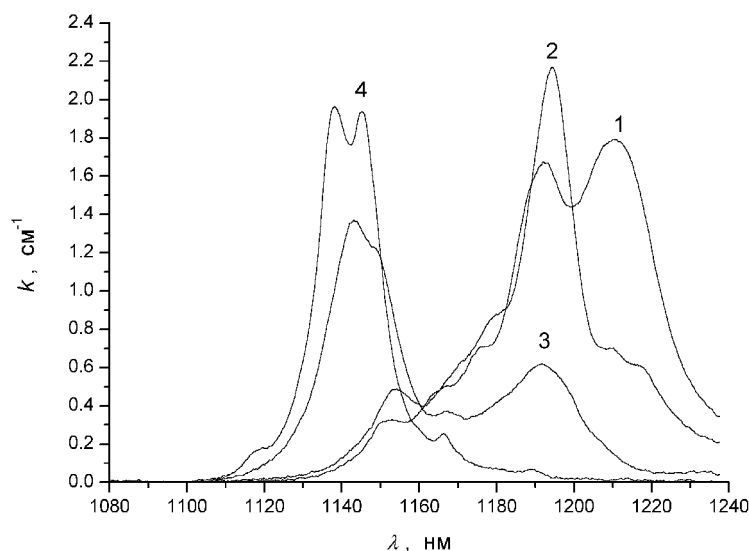


Рис. 1. Спектры поглощения n-гептана (1), изооктана (2), толуола (3), бензола (4)

Таблица 1. Характеристические точки в спектрах углеводородных сме

Смесь	λ_s , нм	k_s , см^{-1}
бензол – толуол	1150.1	1.16
бензол – изооктан	1155.1	0.48
бензол – n-гептан	1157.9	0.32
толуол – изооктан	1160.1	0.40
толуол – n-гептан	1160.8	0.38
изооктан – n-гептан	1199.5	1.44
изооктан – n-гептан	1188.9	1.55
изооктан – n-гептан	1182.3	0.91
изооктан – n-гептан	1165	0.48
изооктан - n-гептан	1161	0.39

для смесей толуола с изооктаном и толуола с n-гептаном, а для смеси изооктана с n-гептаном достаточно использовать три первых из них для опознания данной смеси.

На рис. 2а в качестве примере представлены экспериментальные спектры трех бинарных смесей разного состава: толуола с изооктаном и толуола с n-гептаном, а также бензола с изооктаном. Здесь же показаны пунктиром модельные спектры этих смесей, рассчитанные по методике [3], которая предполагает линейную зависимость величины k от концентрации углеводородов в смеси. В первом приближении это вполне допустимо, что подтверждается видом и размерами разностных экспериментальных и модельных спектров, представленных на рис. 2б.

Форма кривых поглощения существенно зависит от соотношения концентраций углеводородов в смеси, но для определенной пары УВ все они содержат характеристическую точку, по которой и можно определить качественный состав

исследуемой смеси, если предварительно для всех значений λ_s , приведенных в табл. 1, вычислить относительные разности $\partial k/k_s$ измеренных величин поглощения по сравнению с данными k_s табл.1 и выбрать среди них минимально возможное ($\min \partial k/k_s, \%$). Тогда соответствующая λ_s и будет указывать на природу исследуемой бинарной смеси, как это продемонстрировано с помощью данных, приведенных в табл. 2.

В первом столбце табл. 2 представлены значения λ_s , при которых экспериментальная величина поглощения k_s (столбец 2) для определяемой смеси минимально отличается от соответствующей величины в табл. 1. Рассчитанная минимальная относительная величина разности этих поглощений ($\min \partial k/k_s, \%$) приведена в столбце 3. В столбце 4 табл. 2 показан предполагаемый качественный состав исследуемой смеси по результатам проведенных вычислений, а в 5 столбце достоверность (+ или -) проведенных определений по сравнению с той, что заложено

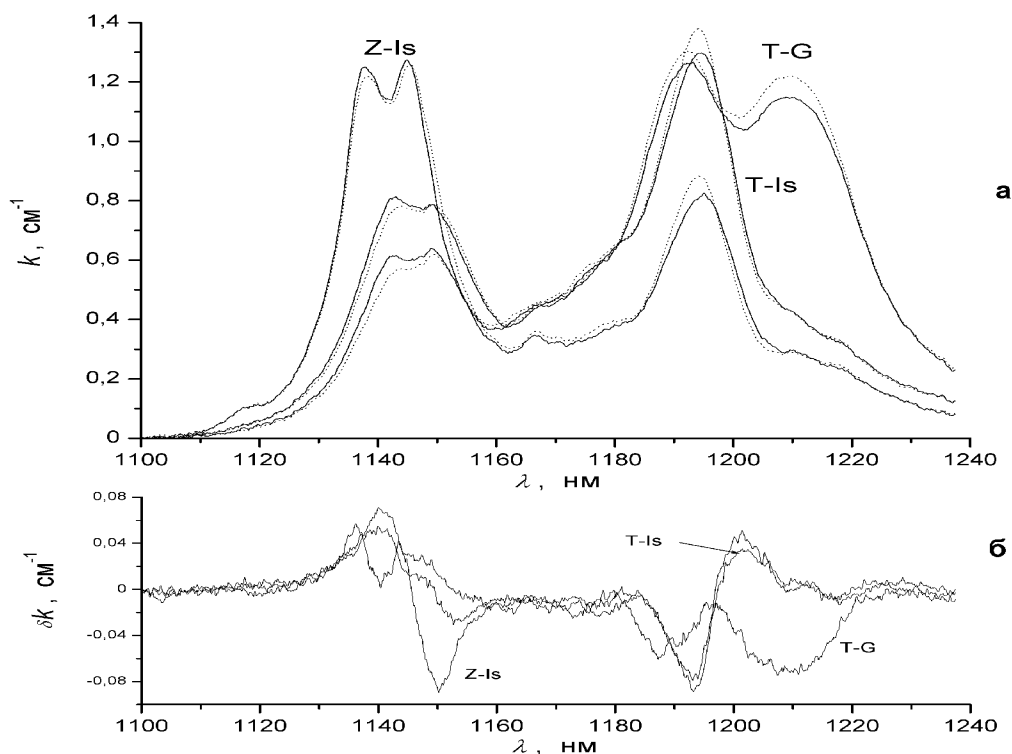


Рис. 2. а – экспериментальные (сплошные линии) и модельные (пунктирные линии) спектры поглощения смесей 35% толуола и 65% n-гептана (Т-Г), 50% толуола и 50% изооктана (Т-Is), 60% бензола и 40% изооктана (Z-Is); б – разностные спектры (модельный минус экспериментальный)

Таблица 2. Результаты определения характеристических точек в бинарных смесях разного состава

λ_s , нм при $\min \delta k/k_s$	k_s , см^{-1}	$\min \delta k/k_s$, %	Характеризует смесь	Достовер- ность	Процентный состав смеси
1160.8	0.37	1	толуол (t) – n-гептан (g)	+	50% t + 50% g
1160.8	0.37	3.6	толуол (t) – n-гептан (g)	+	35% t + 65% g
1160.8	0.37	2.6	толуол (t) – n-гептан (g)	+	25% t + 75% g
1160.8	0.38	0.4	толуол (t) – n-гептан (g)	+	35% t + 65% g
1160.1	0.40	0.1	толуол (t) – изооктан (is)	+	40% t + 60% is
1160.1	0.40	0.3	толуол (t) – изооктан (is)	+	50% t + 50% is
1160.1	0.41	0.6	толуол (t) – изооктан (is)	+	29% t + 71% is
1155.1	0.46	4.8	бензол (z) – изооктан (is)	+	60% z + 40% is
1155.1	0.45	6	бензол (z) – изооктан (is)	+	60% z + 40% is
1155.1	0.47	1.3	бензол (z) – изооктан (is)	+	90% z + 10% is
1157.9	0.32	0.8	бензол (z) – n-гептан (g)	+	35% z + 65% g
1157.9	0.31	1.7	бензол (z) – n-гептан (g)	+	50% z + 50% g
1157.9	0.32	0.3	бензол (z) – n-гептан (g)	+	25% z + 75% g
1160.8	0.38	0.5	изооктан (is) – n-гептан (g)	–	50% is + 50% g
1199.5	1.43	0.8		+	
1188.9	1.54	0.2	изооктан (is) – n-гептан (g)	+	75% is + 25% g
1165	0.48	0.3		+	
1199.5	1.44	0.05	изооктан (is) – n-гептан (g)	+	75% is + 25% g
1188.9	1.55	0.2		+	
1150.1	1.16	1.2	бензол (z) – толуол (t)	+	50% z + 50% t
1150.1	1.17	2.1	бензол (z) – толуол (t)	+	75% z + 25% t
1150.1	1.15	0.6	бензол (z) – толуол (t)	+	75% z + 25% t

жено в процессе приготовления УВ смеси. В 6 столбце табл. 2 приведены количественные составы УВ смесей по данным их приготовления.

Приведенные данные в табл. 2 показывают практически полную достоверность определения качественного состава бинарной смеси рассмотренного типа углеводородов на основе определения их характеристических точек без регистрации всего спектра поглощения смеси.

Предложенный алгоритм определения качественного состава УВ бинарных смесей реализован в форме специальной программы на компьютере с использованием данных табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере спектров вторых обертонов показано, что для определения качественного состава бинарной смеси углеводородов типа бен-

зол, толуол, изооктан, n-гептан достаточно использовать характеристические точки, а не полные спектры их поглощения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мурадов В.Г., Санников Д.Г.* Исследование спектров поглощения бензинов и других смесей углеводородов в области вторых обертонов групп CH_3 , CH_2 , CH . // Жур. прикл. спектроскопии. 2007. Т.74, № 2, с.157-161.
2. *Tosi C., Pinto A.* Near-infrared spectroscopy of hydrocarbon functional groups. // Spectrochim. Acta. 1972. V.28A, p.585-597.
3. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Спектры поглощения смесей бензола и изооктана в области 1620-1820 нм. // Жур. прикл. спектроскопии. 2008. Т.75, № 5, с.631-634.
4. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Спектрофотометрический комплекс на основе монохроматора МДР-41 для исследования спектров поглощения в диапазоне 400-1800 нм. // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т.10, № 3, с.719-723.

DISTINCTIVE FEATURES OF ABSORPTION SPECTRUMS BINARY MIXTURES OF HYDROCARBONS IN THE WAVELENGTH RANGE 1090-1240 nm ON AN EXAMPLE OF ISOCTANE, n-HEPTANE, TOLUENE, BENZOLE

© 2009 V.L. Vesnin, V.G. Muradov

Ulyanovsk Branch of the Institute of Radioengineering and Electronics
named after V.A. Kotel'nikov, Russian Academy of Sciences

The experimentally obtained second overtones absorption spectrums of iso-octane, n-heptane, toluene, benzole which has permitted to determine characteristic wavelengths λ_s . Near this characteristic wavelengths the absorption of binary mixtures practically does not depend on percentage of the mixture. Is shown, that a qualitative analysis of a binary mixture of hydrocarbon is possible on the basis of the determined values λ_s .

Key words: absorption spectrum, the twenty overtones, the characteristic wavelengths, iso-octane, n-heptane, toluene, benzole, mixtures of hydrocarbons.