

Метод различения жидких образцов с помощью расчета начальных моментов по их инфракрасным спектрам

А. В. Хахалин^{1,2,a}, А. В. Королёва^{1,b}, Р. Ф. Хамидуллина¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН.

Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 32А.

E-mail: ^aavkhakhalin@mail.ru, ^bkoroleva.phys@mail.ru

Статья поступила 13.03.2015, подписана в печать 07.05.2015.

В настоящей работе описан метод различения жидких образцов, чувствительный к воздействию низкоинтенсивных физико-химических факторов. Он основан на расчете начальных моментов ряда распределения интенсивности в их инфракрасных спектрах и сравнении полученных значений между собой. Экспериментально полученные достоверные признаки совпадения жидких образцов использовались для различения дистиллированной воды при температурах -0.5 ± 0.5 и -3.0 ± 0.5 °С и при -3.0 ± 0.5 и -5.0 ± 0.5 °С, а также для различения дистиллированной и водопроводной воды при температуре 25.0 ± 0.5 °С. В случае каждого образца моменты рассчитывались для деформационной (1640 см^{-1}), составной (2090 см^{-1}) и валентной (3370 см^{-1}) полос поглощения воды. Было установлено, что при сравнении дистиллированной воды при -0.5 ± 0.5 и при -3.0 ± 0.5 °С наибольшая степень различий наблюдается для деформационной полосы (50%). При рассмотрении дистиллированной воды при -3.0 ± 0.5 и при -5.0 ± 0.5 °С наибольшая степень различий имеет место для валентной полосы (54%). Выявлено, что при сравнении дистиллированной воды при 25.0 ± 0.5 °С и водопроводной воды при 25.0 ± 0.5 °С наибольшая степень различий наблюдается для деформационной полосы (86%).

Ключевые слова: расчет начальных моментов, различение жидких образцов, ИК-спектры, низкоинтенсивные физико-химические факторы.

УДК: 535.342. PACS: 33.20.Ea.

Введение

Метод инфракрасной Фурье-спектроскопии является информативным и быстрым методом исследования структуры и свойств воды. Однако, разрешающая способность некоторых современных ИК-Фурье спектрометров не позволяет выявить изменения в спектрах жидких образцов стандартными методами обработки спектров при повышении или понижении их температуры на единицы градусов или после воздействия на них других низкоинтенсивных физико-химических факторов, оказывающих на них нетепловое воздействие. В работах [1–5] при исследовании температурных зависимостей ИК-спектров водных образцов авторы получают результаты с шагом в $5\text{--}10$ °С и более, так как меньший шаг по температуре значительно затрудняет различение спектров. Для изучения температурных зависимостей ИК-спектров водных образцов с шагом 1 °С и менее требуется установка разрешающей способности $0.5\text{--}1 \text{ см}^{-1}$, что в свою очередь значительно увеличивает время эксперимента. Длительное время проведения эксперимента приводит к изменениям в свойствах образца. ИК-Фурье спектрометр «MIDAS M4000» не способен различить дистиллированную и водопроводную воду при 25 °С стандартными средствами обработки.

Один из наиболее распространенных методов анализа и обработки ИК-спектров — это метод

разложения полос поглощения в спектре на составляющие [6–9]. Его активно применяют для интерпретации полученных спектров воды. Обычно каждая из компонент, на которые разложена исследуемая полоса в спектре, относится к какой-либо структуре воды. Поэтому данный метод позволяет изучать структурные изменения образцов под воздействием различных физических и химических факторов. Однако он не обладает достаточной чувствительностью, чтобы различить образцы, например, подвергшиеся низкоинтенсивному воздействию. Под нетепловыми низкоинтенсивными физико-химическими факторами понимается воздействие слабых электрических, магнитных, акустических полей, не приводящих к изменению температуры образца, а также добавление в воду малых концентраций солей, тяжелой и легкой воды и прочее.

Таким образом, в настоящее время остается актуальной разработка специальных чувствительных методов обработки спектральных данных.

1. Метод различения ИК-спектров с помощью расчета начальных моментов

В настоящей работе предлагается метод различения инфракрасных спектров водных сред на основе расчета значений начальных моментов ряда распределения интенсивности в спектре и сравнения полученных значений между собой. Начальные мо-

менты чувствительны к форме кривой, образованной совокупностью всех точек в исследуемой области спектра. Начальный момент h -го порядка рассчитывается по следующей формуле [10]:

$$m_h = \frac{\sum_{j=1}^k \left(\frac{x_j - x_a}{c}\right)^h n_j}{n},$$

где x_j — максимальное значение интенсивности в группе j ; x_a — выбранное начальное значение интенсивности; c — величина разряда; n_j — соответствующая частота повторения значения; n — сумма всех частот n_j ; k — количество групп, на которое разбиваются экспериментальные значения интенсивностей на спектре; h — порядок момента.

Величина разряда c определяется по следующей формуле:

$$c = \frac{x_{j \max} - x_{j \min}}{k},$$

где $x_{j \max}$ и $x_{j \min}$ — соответственно максимальные и минимальные значения интенсивностей в ИК-спектрах.

Начальное значение интенсивности x_a определялось следующим образом:

$$x_a = \frac{\sum_{j=1}^k x_j n_j}{n}.$$

Данный способ выбора начального значения интенсивности не противоречил следующему критерию правильности выбора [10]:

$$-0.5 < m_1 < +0.5.$$

Группировка экспериментальных значений интенсивностей осуществлялась по следующему алгоритму:

- 1) определяются значения $x_{j \max}$ и $x_{j \min}$;
- 2) задается количество групп k ;
- 3) значение x_j относится к группе j , если оно удовлетворяет следующим критериям:

$$x_j \leq j \cdot \frac{x_{j \max} - x_{j \min}}{k};$$

$$x_j > (j - 1) \cdot \frac{x_{j \max} - x_{j \min}}{k}.$$

В результате значения моментов зависели от интенсивностей ИК-спектров и количества групп k .

Для реализации данного метода авторами написана специальная программа на языке «Visual Basic». Программа позволяет обрабатывать сразу два разных набора экспериментальных данных, каждый из которых представляет собой набор спектров одного и того же образца, полученных в одних и тех же условиях. Для каждого спектра считаются значения моментов, и по всему набору рассчитываются среднее значение каждого момента и величина доверительного интервала для него. Величина доверительного интервала определяется по формуле $\Delta_{\text{сл}} = t_{\alpha, n-1} S_m$, где $t_{\alpha, n-1}$ — коэффициент Стьюдента для выбранного коэффициента доверия α ,

S_m — выборочное стандартное отклонение среднего арифметического, n — количество спектров в наборе (во всех экспериментах $n = 20$). Программа сравнивает соответствующие моменты для двух наборов данных и выдает количество, перечень и значения различающихся и совпавших моментов для каждого из количеств групп. Значения сравниваемых соответствующих моментов различаются, если для них отсутствует пересечение доверительных интервалов. В нашей работе коэффициент доверия α принимается равным 0.95.

С помощью созданной программы можно выполнять расчет для количества групп от двух до числа точек в исследуемой области спектра и для количества моментов от одного до пятидесяти.

Исходные ИК-спектры получались нами на ИК-Фурье спектрометре «MIDAC M4000» методом НПВО с многократным отражением луча. Спектры регистрировались с разрешением 8 см^{-1} , использовалась ячейка с кристаллом германия (Ge). При использовании этой ячейки рабочая область спектрометра находится в диапазоне $780\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Для охлаждения и нагрева образца до необходимой температуры использовался разработанный авторами термостатирующий металлический брусок, соединенный шлангами с жидкостным низкотемпературным термостатом «KRIO-VT-01». Брусок помещается на поверхность ячейки для размещения исследуемого образца. Термостатирование бруска происходит за счет прохождения сквозь него хладагента от термостата. Измерение температуры образца осуществляется с помощью бесконтактного ИК-термометра «Кельвин-ИКС с индикатором», погрешность которого 0.5°C . Для исследования использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью дистиллятора «ДЭ-4» российской компании ЗАО «Завод Электромедоборудование», и обычная водопроводная вода. Более подробное описание используемой экспериментальной установки приводится в работах [11, 12].

Для калибровки параметров метода обрабатываются два одинаковых набора экспериментальных данных, а именно два набора спектров дистиллированной воды при температуре $25.0 \pm 0.5^\circ \text{C}$. При этом выбираются те параметры метода, которые обеспечивают достоверное совпадение моментов в данных наборах. Расчет моментов производится для каждой из трех полос поглощения воды в средней ИК-области спектра: деформационной ν_2 ($1450\text{--}1917 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1), составной $\nu_2 + \nu_L$ ($1917\text{--}2619 \text{ см}^{-1}$) (рис. 2) и валентной ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$ ($2619\text{--}3930 \text{ см}^{-1}$) (рис. 3) полос от первого до пятидесятого момента для каждой из них. Количество групп считалось от двух до числа точек в исследуемой области спектра. Для деформационной полосы от 2 до 122 групп, для составной полосы от 2 до 183, для валентной полосы от 2 до 341. Построены зависимости количества групп с совпад-

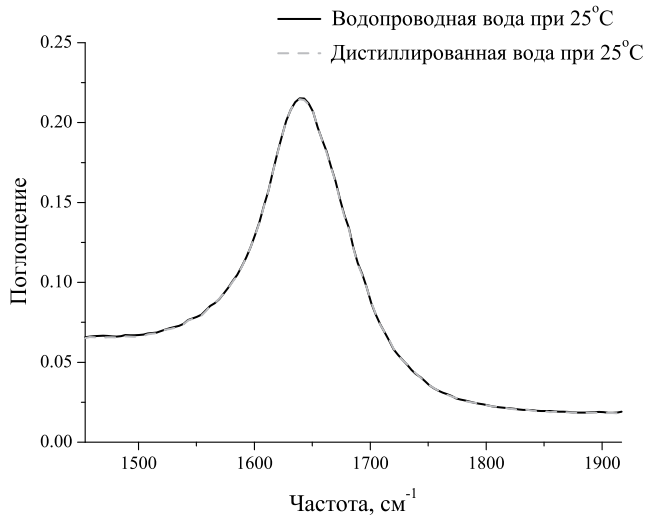


Рис. 1. Деформационная полоса поглощения водопроводной (сплошная кривая) и дистиллированной воды (штриховая кривая) при температуре 25 °С (1450–1917 см⁻¹). Разрешение 8 см⁻¹

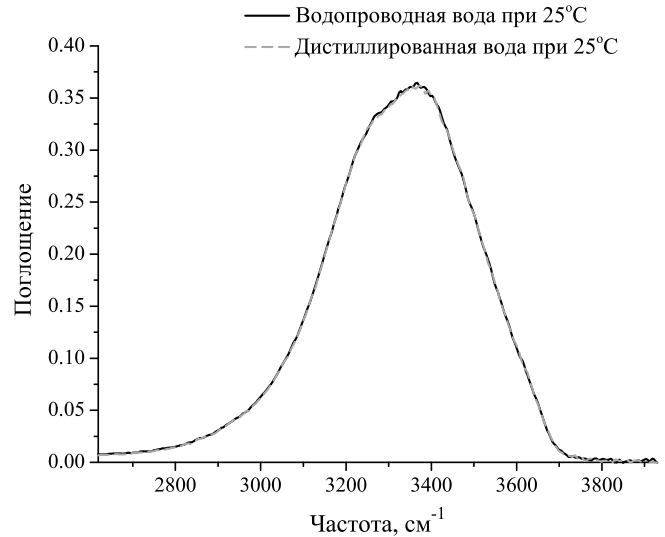


Рис. 3. Валентная полоса поглощения водопроводной (сплошная кривая) и дистиллированной воды (штриховая кривая) при температуре 25 °С (2619–3930 см⁻¹). Разрешение 8 см⁻¹

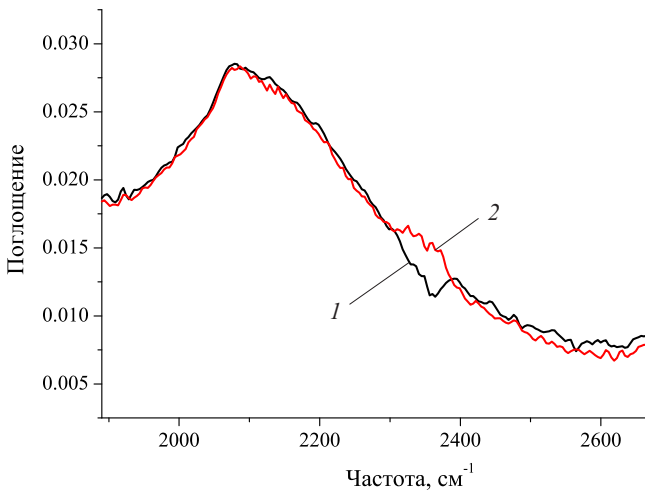


Рис. 2. Составная полоса поглощения водопроводной (кривая 1) и дистиллированной воды (кривая 2) при температуре 25 °С (1917–2619 см⁻¹). Разрешение 8 см⁻¹

шими моментами от минимального количества m точек в одной группе. Для составной и деформационной полос при $m = 23$ зависимости меняют свой характер, выходят на плато и при $m = 25, 27, 30$ количество групп с совпавшими моментами остается постоянным. Для валентной полосы при изменении количества точек с 23 до 30 количество таких групп уменьшается на 3 (с 7 до 4) после аналогичного изменения по оси ординат от $m = 20$ до $m = 23$ (рис. 4). Замедление изменения значений количества групп с совпавшими моментами стало для нас критерием выбора $m = 23$ для валентной полосы. Поэтому в целях оптимизации алгоритма, а именно уменьшения числа варьируемых параметров метода, в дальнейших исследованиях мы используем только значение $m = 23$.

Поэтому при выборе наиболее надежных параметров учитываются следующие условия. Во-пер-

вых, число точек в группе должно быть не менее 23, поэтому в рассмотрение принимались только те количества групп, которые удовлетворяют этому требованию, т. е. количество групп было ограничено определенным максимальным числом. Для деформационной полосы количество групп выбиралось менее 6, для составной — менее 8, для валентной — менее 15. Во-вторых, среди этих количеств групп, для которых имеет место совпадение моментов, отбираются те, при которых число совпавших моментов лежит в интервале от $N - 10$ до N , где N — количество моментов, для которых делается расчет. В нашем случае при $N = 50$ рассматриваемый интервал получается от 40 до 50. Таким образом, среди количеств групп, для которых имеет место совпадение моментов, выбираются следующие: для деформационной полосы: 3, 4 (рис. 5, а); для составной полосы: 2, 3, 4 (рис. 5, б); для валентной полосы: 2, 7, 8, 9, 12, 13, 14 (рис. 5, в). Отобранные параметры считаются надежными и используются в дальнейшем для различения спектров разных образцов.

Затем обрабатывается два набора ИК-спектров для разных образцов. Расчет производится для тех же полос поглощения воды. Среди моментов, для которых было получено различие, выбирают те из них, для которых имело место совпадение для двух одинаковых образцов. Среди количеств групп отбирают те из них, при которых число различных моментов лежит в интервале от $N_{\text{dif}} - 10$ до N_{dif} , где N_{dif} — максимальное число различных моментов для данного спектрального диапазона. Эмпирическая константа 10 обуславливает допуск на небольшое отклонение от их максимального значения. При обработке двух разных наборов экспериментальных данных сравнение моментов проводится отдельно для каждой полосы у тех групп, в которых имело

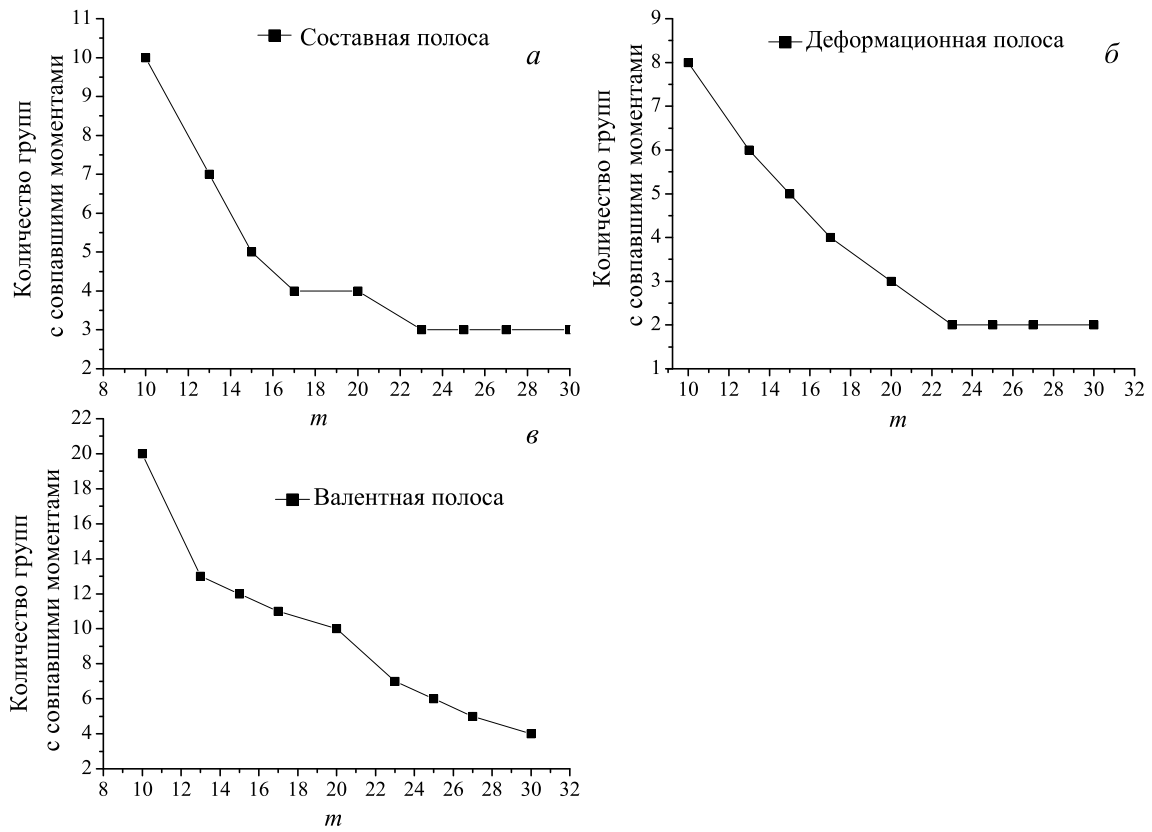


Рис. 4. Зависимость количества групп с совпавшими моментами от минимального количества t точек в одной группе для двух одинаковых образцов дистиллированной воды при 25.0 ± 0.5 °С

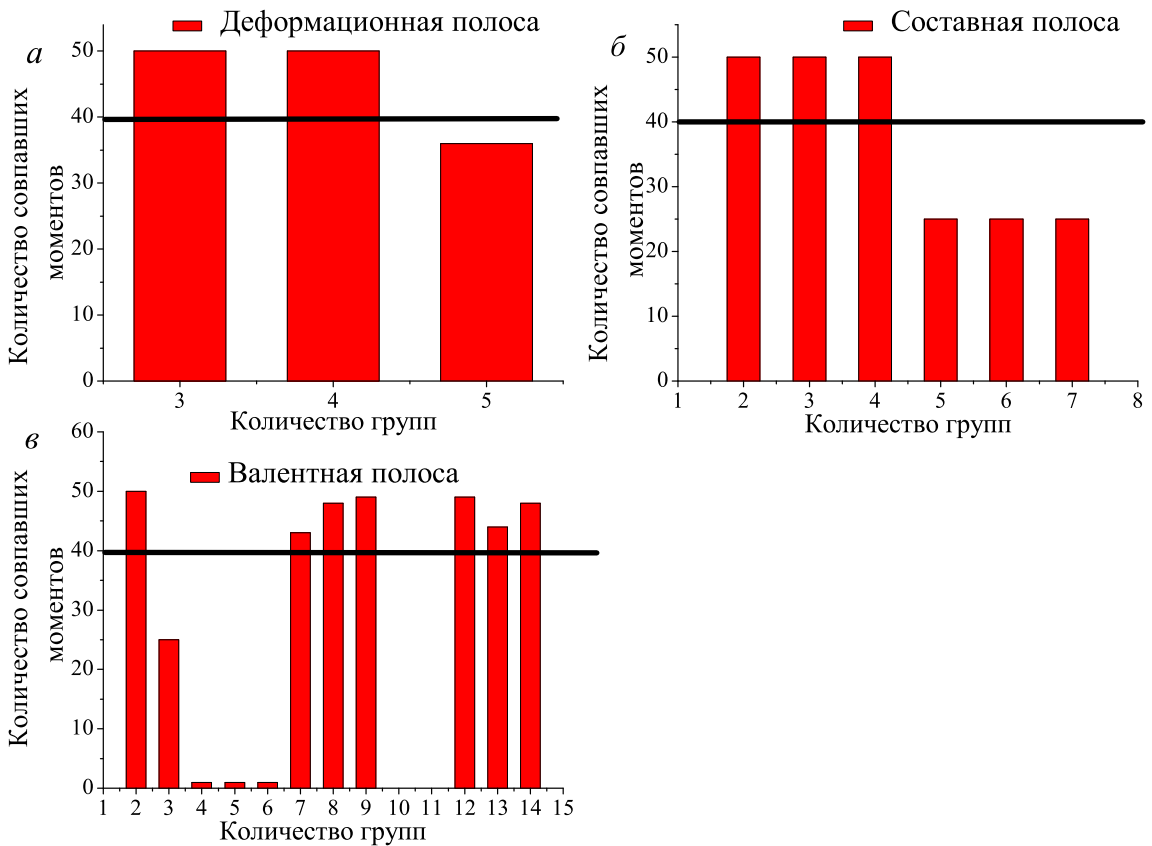


Рис. 5. Параметры, при которых имеет место совпадение для двух одинаковых наборов данных дистиллированной воды при 25.0 ± 0.5 °С

место надежное совпадение для двух одинаковых образцов. Общее количество моментов M_{tot} в рамках данных групп в каждой полосе для одного образца принималось равным 100%. Программа вычисляла количество различных и соответствующих моментов M_{dif} у второго образца. В результате в рамках выбранной для исследования полосы степень различия двух образцов в процентах определялась как $(M_{\text{dif}}/M_{\text{tot}}) \cdot 100\%$. Таким образом, можно определить диапазоны спектра, в которых имеют место наибольшие различия.

В целом, производя расчет для различных полос поглощения исследуемых веществ, подвергшихся низкоинтенсивному влиянию, по изменениям параметров метода можно судить об изменениях в колебаниях молекул, соответствующих данным полосам.

2. Результаты применения метода различения ИК-спектров для определения признаков различия водных образцов

Основной задачей наших исследований было различение водных образцов при отрицательных температурах. Исследуемый диапазон представляет особую важность, так как это диапазон переохлаждения воды, в котором она обладает рядом интересных свойств. В этом случае вода становится метастабильной, ее структура со временем постоянно перестраивается, поэтому даже небольшое воздействие может привести к ее кристаллизации при любой

отрицательной температуре. Температура -0.5°C была взята как наиболее близкая к 0°C с учетом погрешности измерения. Температуры -3.0 и -5.0°C были взяты для исследования температурной зависимости спектров с шагом 1 и 1.5°C (с учетом погрешности).

Были проведены две серии экспериментов. В одной из них получены наборы спектров дистиллированной воды при -0.5 ± 0.5 , -3.0 ± 0.5 и $-5.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Во второй — наборы спектров дистиллированной и водопроводной воды при $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$. По описанному в разделе 1 методу посчитаны и сравнены моменты для дистиллированной воды при температурах -0.5 ± 0.5 , -3.0 ± 0.5 , $-5.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Среди количеств групп, для которых были получены различия моментов, отбираются удовлетворяющие указанным выше критериям группы. При сравнении дистиллированной воды при -0.5 ± 0.5 и при $-3.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ количества групп, удовлетворяющие этим условиям, следующие: для деформационной полосы — 4 (рис. 6, а); для составной полосы — 4 (рис. 6, б); для валентной полосы — 2, 12 (рис. 6, в). Эти параметры в дальнейшем применяются для достоверного различения данных образцов. Для каждой из изучаемых полос поглощения рассчитаем степень различий. Для деформационной полосы степень различия равна 50%, для составной полосы — 16%, для валентной полосы — 28%.

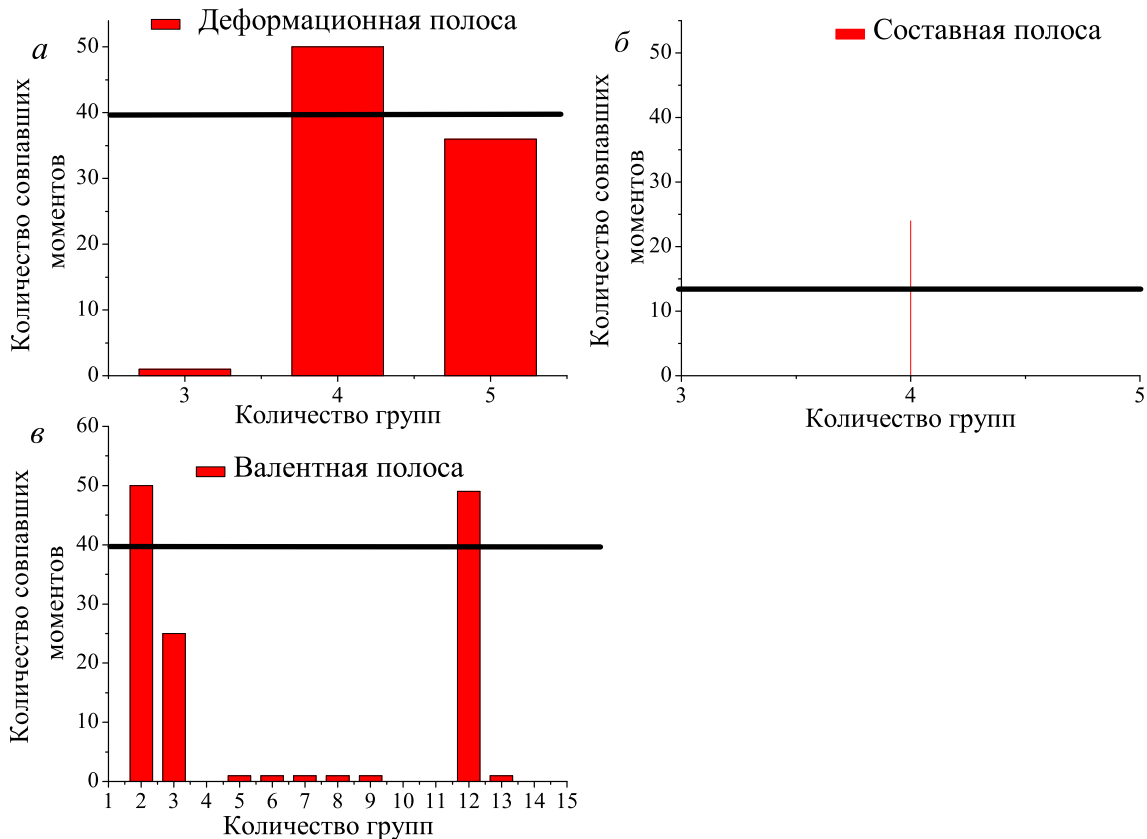


Рис. 6. Параметры, при которых имеют место различия для наборов экспериментальных данных дистиллированной воды при -0.5 ± 0.5 и $-3.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

При рассмотрении дистиллированной воды при -3.0 ± 0.5 и при -5.0 ± 0.5 °C вышеуказанным условиям удовлетворяют следующие числа групп, приведенные в таблице. В данном случае для деформационной и составной полос поглощения степень различия равна нулю, для валентной полосы степень различия равна 54%.

Количества групп с различающимися моментами для водных образцов при разных температурах

Полоса поглощения	Количества групп с различающимися моментами
Дистиллированная вода при -3.0 ± 0.5 и -5.0 ± 0.5 °C	
Деформационная	0
Составная	0
Валентная	2, 7, 9, 12
Дистиллированная и водопроводная вода при 25.0 ± 0.5 °C	
Деформационная	3, 4
Составная	4
Валентная	7, 8, 9, 12, 13, 14

Выявленные различия в спектрах воды при -0.5 и -3 °C и при -3 и -5 °C, видимо, связаны с изменением структуры воды.

Сравнение дистиллированной воды при 25.0 ± 0.5 °C и водопроводной воды при 25.0 ± 0.5 °C выявило количества групп с различающимися моментами, приведенные в таблице. Для деформационной полосы степень различия составила 86%, для составной полосы — 32%, для валентной полосы — 80%. Полученные результаты объясняются примесями, содержащимися в водопроводной воде по сравнению с дистиллированной. Их низкую концентрацию спектрометр «MIDAS M4000» стандартными методами обработки спектров не мог определить. Примеси влияют на спектры образцов, смещая их линии и искажая формы полос. Полученные результаты подтвердили это в исследуемых полосах поглощения воды.

Заключение

Использование предложенного выше метода позволило на ИК-Фурье-спектрометре «MIDAS M4000» при разрешении 8 см^{-1} различить по ИК-спектрам дистиллированную воду, находящуюся при температурах, различающихся на единицы градусов, а также

отличить ее от водопроводной, чего не получалось добиться стандартными методами обработки спектров даже при максимальном разрешении 0.5 см^{-1} .

Таким образом, предложенный метод позволяет при сохранении той же температурной чувствительности (в диапазоне от -0.5 ± 0.5 до -5.0 ± 0.5 °C) экспериментальных методик исследования спектров образцов повысить чувствительность к концентрации примесных частиц (при температуре 25.0 ± 0.5 °C). Учитывая, что при меньшем разрешении спектрометра время одного измерения сокращается, данный метод позволяет сократить время эксперимента.

Выявлено, что при рассмотрении дистиллированной воды при -0.5 ± 0.5 и при -3.0 ± 0.5 °C наибольшая степень различий имеет место для деформационной полосы (50%). Установлено, что при изменении температуры дистиллированной воды от -3.0 ± 0.5 до -5.0 ± 0.5 °C наибольшая степень различий наблюдается для валентной полосы (54%). Также выявлено, что при сравнении дистиллированной воды при 25.0 ± 0.5 °C и водопроводной воды при 25.0 ± 0.5 °C наибольшая степень различия имеет место для деформационной полосы (86%).

Список литературы

1. *Draeger D.A., Stone N.W., Curnutte B., Williams D.* // J. Opt. Soc. Amer. 1966. **56**. P. 64.
2. *Langford V.S., McKinley A.J., Quickenden T.I.* // J. Phys. Chem. A. 2001. **105**. P. 8916.
3. *Rossi A.V., Davanzo C.U., Tubino M.* // J. Braz. Chem. Soc. 1996. **7**, N 6. P. 403.
4. *Maréchal Y.* // J. Chem. Phys. 1963. **95**, N 8. P. 5565.
5. *Paesani F.* // J. Phys. Chem. A. 2011. **115**. P. 6861.
6. *Freda M., Piluso A., Santucci A., Sassi P.* // Appl. Spectr. 2005. **59**, N 9. P. 1155.
7. *McCabe W.C., Subramanian S., Fisher H.F.* // J. Phys. Chem. 1970. **74**, N 25. P. 4360.
8. *Schmidt D.A., Miki K.* // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**. P. 10119.
9. *Buijs K., Choppin G.R.* // J. Chem. Phys. 1963. **39**. P. 2035.
10. *Митропольский А.К.* Техника статистических вычислений. М., 1971.
11. *Хахалин А.В., Королёва А.В., Ширшов Я.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2013. № 6. С. 110. (*Khakhalin A.V., Koroleva A.V., Shirshov Ya.N.* // Instruments and Experimental Techniques. 2013. **56**, N 6. P. 749.)
12. *Хахалин А.В., Королёва А.В., Ширшов Я.Н.* // Сб. трудов Научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты инновационных проектов физического факультета МГУ». М., 2011. С. 180.

A method for distinguishing between liquid samples by calculation of the initial moments using their infrared spectra**A. V. Khakhalin^{1,2,a}, A. V. Koroleva^{1,b}, R. F. Khamidullina¹**¹ *Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*² *Institute of Nanotechnologies of Microelectronics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119191, Russia.*
E-mail: ^a *avkhakhalin@mail.ru*, ^b *koroleva.phys@mail.ru*.

In this paper, a method for distinguishing between liquid samples that are sensitive to the influence of low-intensity physicochemical factors is described. It is based on the calculation of the initial moments of the intensity distribution series in their infrared spectra and comparison of the obtained values with each other. Reliable signs of the coincidence of liquid samples that were obtained in the experiment were used to distinguish distilled water at -0.5 ± 0.5 and -3.0 ± 0.5 °C, and at -3.0 ± 0.5 and -5.0 ± 0.5 °C and to distinguish between distilled and tap water at 25.0 ± 0.5 °C. For each sample, the moments were calculated for the bending (1640 cm^{-1}), combination (2090 cm^{-1}), and stretching (3370 cm^{-1}) water absorption bands. It was found that when comparing distilled water at -0.5 ± 0.5 and -3.0 ± 0.5 °C the greatest differences are observed for the bending band (50%). When considering distilled water at -3.0 ± 0.5 and -5.0 ± 0.5 °C, the greatest differences occur for the stretching band (54%). When comparing distilled water at 25.0 ± 0.5 °C and tap water at 25.0 ± 0.5 °C, the greatest differences were observed for the bending band (86%).

Keywords: calculation of the initial moments, distinguishing between liquid samples, IR spectra, low-intensity physicochemical factors.

PACS: 33.20.Ea.

*Received 13 March 2015.*English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2015).**Сведения об авторах**

1. Хахалин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: avkhakhalin@mail.ru.
2. Королёва Александра Валерьевна — аспирантка; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: koroleva.phys@mail.ru.
3. Хамидуллина Роза Фаритовна — студентка.