

## АДДИТИВНА ЛИ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ СМЕСЕЙ В ИК-ОБЛАСТИ?

**С.В. Усова, Ю.П. Богза, Д.С. Гончаров, В.И. Вершинин**

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
Россия, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55<sup>а</sup>  
[ucova@mail.ru](mailto:ucova@mail.ru)*

Поступила в редакцию 7 декабря 2010 г.

Для проверки аддитивности оптической плотности смесей в средней ИК-области использованы новые статистические критерии. Показано, что в отсутствие химического взаимодействия компонентов отклонения от аддитивности статистически незначимы. Сдвиги полос поглощения в спектре аддитивной смеси по сравнению со спектрами исходных компонентов не мешают вести количественный анализ смеси с применением хемометрических алгоритмов. Данный подход применен к количественному анализу смесей цис- и транс-изомеров без их разделения.

**Ключевые слова:** спектрометрический анализ, ИК-спектроскопия, аддитивность светопоглощения, отклонения от аддитивности, анализ неразделенных смесей, цис- и транс-изомеры.

**Усова Светлана Владимировна** – доцент кафедры аналитической химии ОмГУ, кандидат педагогических наук.

Область научных интересов – анализ объектов окружающей среды, анализ нефтепродуктов, методика преподавания аналитической химии.

Автор 24 опубликованных работ.

**Богза Юлия Петровна** – научный сотрудник кафедры органической химии ОмГУ.

Область научных интересов - тонкий органический синтез, химия серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений.

Автор 3 опубликованных работ.

**Гончаров Дмитрий Сергеевич** – научный сотрудник кафедры органической химии ОмГУ.

Область научных интересов – тонкий органический синтез, исследование свойств азотсодержащих гетероциклических соединений.

Автор 6 опубликованных работ.

**Вершинин Вячеслав Исаакович** – зав. кафедрой аналитической химии ОмГУ, доктор химических наук, профессор.

Области научных интересов - анализ неразделенных смесей органических соединений; математические аспекты химического анализа; история, методология и методика преподавания аналитической химии.

Автор более 160 опубликованных работ, в том числе ряда монографий, учебников и патентов.

### Введение

Смеси органических соединений анализируют спектрометрическими методами без разделения компонентов, если хроматографический анализ таких смесей осложнен побочными процессами или слишком долог [1]. Без введения реагентов УФ-спектроскопия позволяет определять ароматические и непредель-

ные соединения, ИК-спектроскопия - любые органические соединения. Мешающее влияние спектральных наложений исключают, используя хемометрические алгоритмы, в частности метод проекции на латентные структуры (PLS), метод множественной линейной регрессии (МЛР), методы декомпозиции спектральных кривых, а также разные варианты метода Фирордта [2]. Соответствующие методики приме-

няют в анализе нефтепродуктов [3], лекарственных препаратов [4], пищевых продуктов [5] и др. Так, например, используя спектр поглощения в ближней ИК-области (БИК), по заранее построенной методом PLS многомерной градуировке можно за 5-10 минут найти суммарные содержания аренов, нафтеннов и парафинов в бензине. При этом погрешности анализа, как правило, не превышают 3 % отн. [6].

Среднюю ИК-область ( $400\text{-}4500\text{ см}^{-1}$ ) для количественного анализа неразделенных смесей почти не используют, хотя спектры поглощения органических соединений в этой области лучше изучены и более информативны, чем вырожденные БИК-спектры тех же соединений [7]. Недостаточное внимание к средней ИК-области нельзя объяснить низкой точностью измерений: современные фурье-спектрометры позволяют с высокой точностью измерять не только положение полос поглощения, но и оптическую плотность. По своим возможностям эти приборы не уступают УФ- или БИК-спектрометрам. Более вероятна другая причина: узкие полосы неспецифического поглощения аналита **X** нередко сдвигаются в присутствии посторонних веществ (**Y**) [8]. Этот эффект обычно интерпретируют как результат взаимодействия компонентов смеси<sup>1</sup>. Известно, что взаимодействие компонентов должно приводить к отклонениям от аддитивности поглощения (**ОА**) и систематическим погрешностям анализа [9]. Поэтому количественный анализ неразделенных смесей (особенно продуктов лабораторного органического синтеза) по спектрам поглощения в средней ИК-области часто считают неточным, полуколичественным методом.

<sup>1</sup> Сдвиги широкополосных БИК-спектров заметны в меньшей степени.

Отметим, что аддитивность аналитических сигналов органических соединений в ИК-области никем систематически не изучалась, **ОА** достоверно выявлены лишь в некоторых частных случаях<sup>2</sup>. Примером могут быть нефтепродукты, содержащие в качестве присадок дитиофосфаты или карбонильные соединения [10]. В других случаях сдвиг максимума полосы поглощения ( $\Delta\bar{\nu}$ ) в ИК-спектре смеси относительно эталонного спектра **X** можно объяснить тривиальной суперпозицией спектральных кривых. Схема, приведенная на рис. 1, показывает, что сдвиг полосы поглощения **X** в присутствии **Y** может наблюдаться и при аддитивном поглощении смеси **X** и **Y**, когда компоненты не взаимодействуют друг с другом. В таких случаях хемометрические алгоритмы обработки спектральных данных должны приводить к правильным результатам количественного анализа смесей.

Очевидно, разрабатывая методики анализа смесей в средней ИК-области, не следует обращать особого внимания на сдвиги полос. Надо проверять наличие статистически значимых **ОА** при фиксированном значении волнового числа ( $\bar{\nu}$ ). Естественно, хорошо воспроизводимые при повторных измерениях отклонения, связанные с взаимодействием компонентов, следует отличать от случайных погрешностей измерения оптической плотности. Если статистически значимые **ОА** действительно будут вы-

<sup>2</sup> Поскольку речь идет о количественном анализе, сигналом (измеряемой характеристикой поглощения) должна быть оптическая плотность (**A**). Величина пропускания (**T**) также является аналитическим сигналом, но она заведомо не аддитивна, а следовательно в анализе смесей ее использовать не следует.

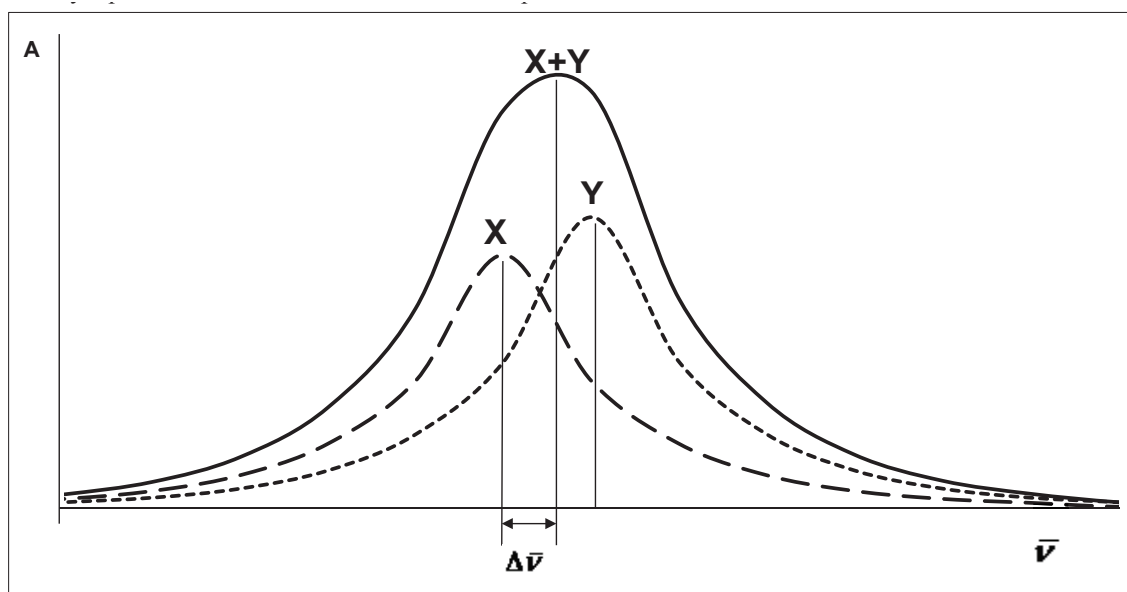


Рис.1. Схема суперпозиции полос поглощения в спектре аддитивной смеси

явлены, потребуется устранить их причину или изменить способ расчета результатов анализа. Как показано И.В. Власовой, некоторые хемометрические алгоритмы позволяют анализировать не только аддитивные, но и неаддитивные смеси [11, 12]. К сожалению, общепринятой методики проверки аддитивности при фиксированной длине волны (или при  $\bar{\nu} = \text{Const}$ ) не существует [13]. Недавно для решения этой задачи предложены простые статистические алгоритмы [14, 15], но в ИК-спектрометрии они еще не применялись.

*Цель данного исследования* – проверка аддитивности поглощения некоторых смесей в средней ИК-области с помощью статистических алгоритмов и последующий анализ этих смесей. Мы полагаем, что при разработке методик спектрометрического анализа неразделенных природных и техногенных смесей (в частности, продуктов органического синтеза) такая проверка должна быть обязательной.

## Методика и материалы

Объектами данного исследования были:

- заведомо аддитивные бинарные смеси ароматических углеводородов (смеси типа **A**). Например, смеси антрацена (**АН**) и нафталина (**НФ**), не реагирующих друг с другом в растворе при комнатной температуре. Концентрации компонентов каждой смеси были величинами одного порядка;
- заведомо неаддитивные бинарные смеси кислот и оснований (смеси типа **B**), например, смеси этилендиамина (**ЭДА**) и бензойной кислоты (**БК**);
- смеси цис- и транс-изомеров, в частности N-[(2-оксогексилиден)метил]-2-хлорацетамидов. Априорно считать такие смеси (смеси типа **C**) аддитивными или неаддитивными нельзя: к началу данной работы сведений о свойствах данных изомеров не было.

Для синтеза и выделения изомеров к раствору  $\beta$ -енаминокетона ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль) и безводного пиридина ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль) в 15 мл абсолютного хлороформа по каплям прибавляли хлорацетилхлорид ( $1,05 \cdot 10^{-2}$  моль) при перемешивании и охлаждении. После 1 ч перемешивания при охлаждении и 1,5 ч при комнатной температуре смесь разбавляли хлороформом (10 мл), промывали 10 % раствором соляной кислоты (30 мл) и водой до нейтральной реакции промывных вод. Органическую фазу сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , хлороформ упаривали в вакууме. Индивидуальные изомеры выделяли методом колоночной хроматографии (силикагель L 40/100, элюент: хлороформ-этилацетат), далее цис-изомер (**цис-R**) перекристаллизовывали из гексана, транс-изомер (**транс-R**) – из этилацета-

та. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии.

Исходные растворы модельных соединений с концентрациями порядка 0,1–0,001 г/л готовили по точным навескам чистых химических реактивов, причем концентрации компонентов каждой смеси были величинами одного порядка. Рабочие растворы получали путем разбавления. Модельные смеси готовили в день исследования. В качестве растворителя и раствора сравнения использовали чистый хлороформ. Спектры поглощения растворов регистрировали в диапазоне 850–4000  $\text{см}^{-1}$  на фурье-спектрометре ФТ-801 в кювете из КВг с толщиной слоя 0,226 см (шаг регистрации – 1,93  $\text{см}^{-1}$ ). ИК-спектры растворов компонентов по отдельности и спектр их смеси в том же растворителе регистрировали в строго одинаковых условиях, причем начальные концентрации растворенных веществ в однокомпонентных растворах и в смеси были одинаковы. Положение любых полос поглощения в шкале волновых чисел<sup>3</sup> при многократной записи спектра воспроизводилось при стандартном отклонении  $S \leq 0,5 \text{ см}^{-1}$ . Довольно хорошую сходимости давали и повторные измерения оптической плотности ( $A$ ) при  $\bar{\nu} = \text{Const}$ . А именно, при  $0,05 < A < 0,8$  многократная регистрация спектра одного и того же раствора приводила к  $S_r < 0,02$ , а повторно приготовленных растворов – к  $S_r < 0,03$ .

Для каждого модельного соединения строили градуировочные зависимости при некоторых значениях  $\bar{\nu}$  (в максимумах полос поглощения). Уравнения градуировочных зависимостей рассчитывали по методу наименьших квадратов. В исследуемой концентрационной области закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется для всех модельных соединений ( $r > 0,99$ ). Аддитивность поглощения при  $\bar{\nu} = \text{Const}$  проверяли двумя способами:

1. По  $3S$ -критерию [14]) при неизменном составе смеси;
2. По влиянию  $Y$  на градуировочную зависимость для  $X$ , т. е. при варьировании содержания одного из компонентов и неизменном содержании другого [15].

Указанные расчеты повторяли для разных значений  $\bar{\nu}$ , соответствующих полосам поглощения исходных компонентов. Состав смесей типа **C** рассчитывали с применением алгоритма МЛР по методике [16], используя программное обеспечение Microsoft Office Excel.

<sup>3</sup> Приводимые в статье значения характеризуют положение полос поглощения в конденсированных средах. Градуировка шкалы волновых чисел и проверка спектрометра проводится по образцам сравнения, состав которых близок к исследуемым образцам (конденсированные среды).

## Спектры смесей

Спектры поглощения аренов, входящих в состав смесей **A**, в целом накладываются друг на друга, но близки по своему положению лишь немногие полосы. При переходе от спектров однокомпонентных растворов к спектрам смесей изолированные полосы компонентов сохраняли ( $\pm 4 \text{ см}^{-1}$ ) свое положение. Общей для разных аренов является широкая полоса в области  $2900\text{-}3030 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям ароматических C-H групп, и некоторые другие, менее интенсивные. Такие полосы (например, полоса  $1597 \text{ см}^{-1}$  в спектре нафталина) при добавлении других аренов смещались на  $7\text{-}15 \text{ см}^{-1}$  за счет суперпозиции спектральных кривых.

Появления новых или исчезновения прежних полос в спектрах смесей типа **A** не наблюдали.

Спектры смесей типа **B** содержали множество полос, отсутствовавших в спектрах исходных компонентов. Так, например, в спектре смеси БК-ЭДА, содержащей избыток ЭДА, появляются полосы  $1385 \text{ см}^{-1}$ ,  $1570 \text{ см}^{-1}$  и  $1599 \text{ см}^{-1}$ , характерные для бензоатов [7]. Интенсивность многих прежних полос (например,  $1390 \text{ см}^{-1}$ ,  $1289 \text{ см}^{-1}$  и  $1694 \text{ см}^{-1}$ ) значительно снижалась, этот эффект более выражен для полос БК (рис. 2). Эти изменения нельзя объяснить суперпозицией спектральных кривых. Очевидно, бензойная кислота переходит в бензоат под действием этилендиамина (основания).

Спектры цис- и транс-изомеров N-[(2-оксогексиден)метил]-2-хлорацетамидов весь-

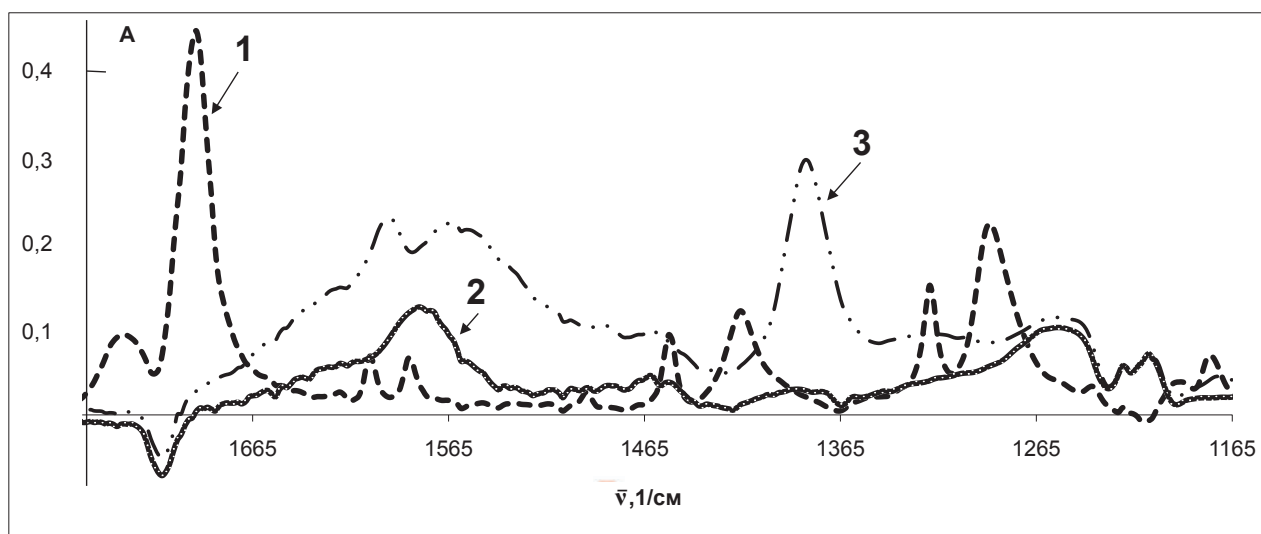


Рис.2. Спектры поглощения бензойной кислоты, этилендиамина и их смеси: 1 - БК, 0.0326 М; 2 - ЭДА, 0.118 М; 3 - бинарная смесь БК и ЭДА при тех же концентрациях компонентов и том же режиме регистрации

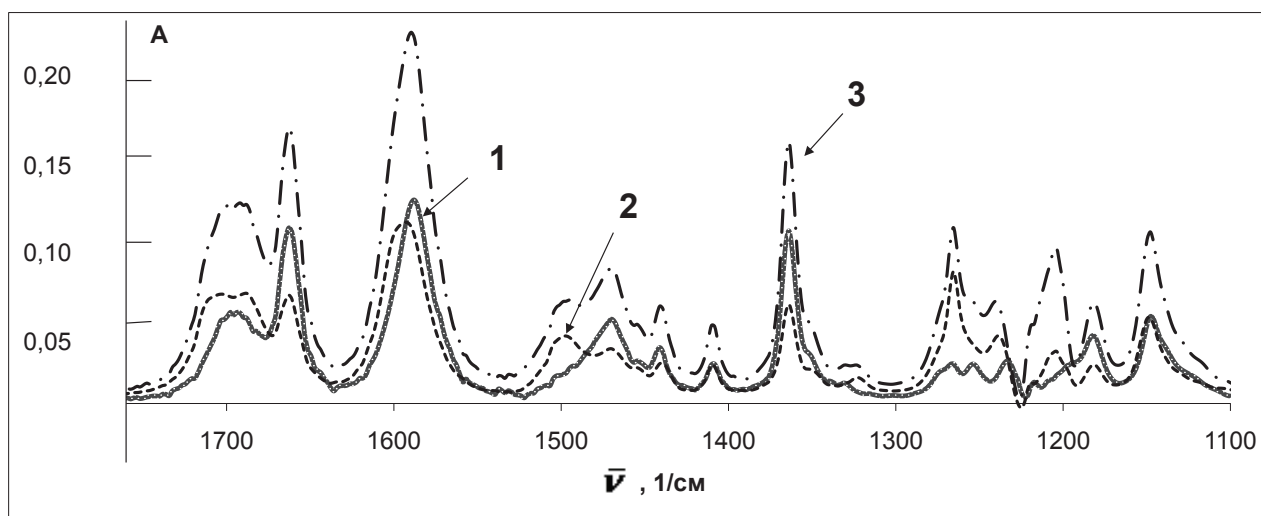


Рис. 3. Спектры изомеров N-[(2-оксогексиден)метил]ацетамида и их смеси: 1 - *цис*-изомер, 0.00716 М; 2 - *транс*-изомер, 0.00714 М; 3 - бинарная смесь *цис*- и *транс*- изомеров при тех же концентрациях компонентов и том же режиме регистрации

ма близки (рис. 3). Наложение полос поглощения особенно выражено в диапазоне 840-1800 см<sup>-1</sup> и 2880-3740 см<sup>-1</sup>. Для цис-изомера наиболее интенсивны и характеристичны полосы 1363,9, 1470,0 и 1662,9 см<sup>-1</sup>, для транс-изомера - 1500,9, 1709,2 и 3410,7 см<sup>-1</sup>. В спектре смеси изомеров новые полосы не выявлены, а наблюдаемые сдвиги полос не превышали 4 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, судя по положению полос поглощения, можно предположить, что смеси А и С являются аддитивными, а смеси В – неаддитивными. Однако чтобы окончательно установить характер поглощения смесей, следовало оценить значимость ОА, применяя статистические критерии.

### Проверка аддитивности поглощения с помощью 3S-критерия

Утверждение «поглощение ИК-излучения аддитивно» означает, что при  $\bar{\nu} = \text{Const}$  оптическая плотность смеси ( $A_{\Sigma}$ ) равна сумме оптических плотностей исходных компонентов ( $\Sigma A$ ), найденных по отдельности в тех же условиях [1,13]. Выразим величину ОА в единицах оптической плотности:

$$\Delta A = A_{\Sigma} - \Sigma A. \quad (1)$$

Относительная величина ОА ( $\delta A$ ) равна:

$$\delta A = \Delta A / \Sigma A. \quad (2)$$

В ходе данного исследования для некоторых значений  $\bar{\nu}$ , соответствующих максимумам полос поглощения, рассчитывали значения  $\Delta A$ . Затем сравнивали каждое значение  $\Delta A$  с критерием 3S, рассчитанным по результатам пятикратного приготовления и измерения оптической плотности той же смеси при соответствующем значении  $\bar{\nu}$ . При  $\Delta A > 3S$  отклонения от аддитивности считали статистически значимыми [14]. Как показано в работе [15], применение 3S-критерия приводит фактически к тем же результатам, что проверка различия средних значений  $A_{\Sigma}$  и  $\Sigma A$  по Стьюденту при  $\alpha = 0,05$ .

Данная процедура аналогична статистической проверке значимости систематической погрешности на фоне случайных погрешностей. Разумеется, обе составляющие общей погрешности могут нелинейно зависеть от измеряемой величины  $A_{\Sigma}$ , но сопоставляемые величины  $\Delta A$  и 3S измеряются при одном и том же значении  $A_{\Sigma}$ . Поэтому изменение  $A_{\Sigma}$  не влияет на результат проверки аддитивности по 3S-критерию.

Часть данных, полученных при проверке аддитивности смесей, приведена в табл. 1. Можно сделать следующие выводы.

Для смесей нафталина и антрацена значения  $\delta A$  по модулю не превышают 8 % и статистически незначимы, то есть могут быть объяснены случайными погрешностями измерений. Поглощение этих смесей ароматических углеводородов в хлороформе при всех проверенных значениях  $\bar{\nu}$  можно считать аддитивным, независимо от степени изолированности и относительной интенсивности соответствующих полос поглощения.

Для смесей бензойной кислоты и этилендиамина значения  $\delta A$  по модулю составляют от 20 до 500 % и являются статистически значимыми. От выбора полосы поглощения зависят знак и абсолютная величина  $\delta A$ , но не характер светопоглощения: для смесей типа В значимые ОА наблюдались при всех проверенных значениях  $\bar{\nu}$ .

Для эквимольных смесей цис- и транс-изомеров значения  $\delta A$  по модулю во всех случаях не превышают 5 % и являются статистически незначимыми. Очевидно, эти смеси во всем изученном спектральном диапазоне обладают аддитивным поглощением ИК-излучения, что указывает на отсутствие взаимодействия между изомерами.

### Проверка аддитивности с помощью градуировочных зависимостей

В соответствии с методикой [15] процедура проверки включает приготовление двух серий растворов. Концентрация одного из компонентов (X) в первой и второй сериях монотонно менялась.

Таблица 1

Проверка значимости отклонений от аддитивности с применением 3S-критерия

Состав смеси (X,Y)	Концентрации компонентов, М		$\bar{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	Сигналы компонентов (A)		$\Sigma A$	$A_{\Sigma}$	$\Delta A$	3S	$\delta A, \%$	Значимость $\Delta A$
	X	Y		X	Y						
АН, НФ	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$7,25 \cdot 10^{-3}$	879,7	0,013	0,206	0,219	0,219	0	0,058	0	-
			3055,7	0,223	0,066	0,289	0,291	0,002	0,019	0,7	-
БК, ЭДА	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$11,8 \cdot 10^{-2}$	883,5	0,026	0,259	0,285	0,226	-0,059	0,001	-21	+
			1597,3	0,024	0,086	0,110	0,237	0,127	0,001	115	+
Цис-R, транс-R	$7,16 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	1500,9	0,017	0,040	0,057	0,059	0,002	0,007	3,5	-
			1709,2	0,035	0,063	0,098	0,100	0,002	0,002	2,0	-



Концентрация второго компонента (Y) в первой серии равнялась нулю, а во второй была постоянной. Оптическую плотность всех полученных растворов измеряли при нескольких значениях  $\bar{\nu}$ , соответствующих максимумам полос поглощения X, а затем рассчитывали уравнения градуировочных зависимостей. Первая серия (в отсутствие Y) приводила к линейной регрессии (3), вторая серия (при Y = Const) – к линейной регрессии (4):

$$A = (b_0 \pm \Delta b_0) + (b_1 \pm \Delta b_1) C_x, \quad (3)$$

$$A^* = (b_0^* \pm \Delta b_0^*) + (b_1^* \pm \Delta b_1^*) C_x. \quad (4)$$

Регрессионные коэффициенты определяются программой Microsoft Office Excel в виде доверительных интервалов. Одновременно рассчитываются и коэффициенты линейной корреляции  $r$  и  $r^*$ . Для каждой исследуемой смеси проверяли:

1. Пересечение доверительных интервалов для  $b_1$  и  $b_1^*$ . Если эти интервалы не пересекались, делали вывод о достоверном влиянии Y на чувствительность определения X;
2. Пересечение интервалов для  $(b_0 + A_Y)$  и  $b_0^*$ . Здесь  $A_Y$  – собственное поглощение Y в тех же условиях. Если указанные интервалы не пересекались, делали вывод о наличии аномального сдвига градуировки для X в присутствии Y;
3. Выполнение условия  $r^* > r_{\text{крит}}$ . Достоверное снижение коэффициента корреляции в присутствии Y говорит об искривлении градуировки для X.

Смесь заданного качественного состава можно считать неаддитивной только в тех случаях, когда хотя бы одно из приведенных условий не выполняется. Примером могут быть данные по влиянию антрацена на градуировочную зависимость для определения нафталина. Измерения при  $3055,7 \text{ см}^{-1}$  показали, что:

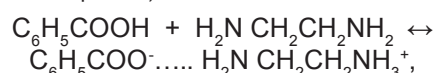
1. Доверительные интервалы для  $b_1$  и  $b_1^*$  пересекаются, то есть чувствительность определения нафталина не зависит от присутствия антрацена (на уровне  $1,6 \text{ мкмоль/л}$ );

2. Величина сдвига градуировочного графика для нафталина соответствует собственному поглощению антрацена, аномальный сдвиг градуировки в присутствии антрацена не наблюдается;
3. Градуировочные зависимости для нафталина линейны как в отсутствие антрацена, так и в его присутствии (оба коэффициента корреляции выше 0,99).

Аналогичные выводы были получены для других полос поглощения нафталина. Градуировочные графики для определения антрацена в присутствии избытка нафталина во всех случаях также оставались линейными, не испытывали аномального сдвига и сохраняли прежний наклон. Следовательно, смесь нафталин-антрацен в средней ИК-области спектра обладает аддитивным светопоглощением, независимо от условий измерения и соотношения концентраций компонентов.

Аналогичные результаты были получены для смесей типа **С**. Вид градуировочной зависимости для одного из изомеров не меняется в присутствии эквимольных количеств другого (табл. 2).

Напротив, в случае смесей типа **В** параметры градуировочных зависимостей менялись. Так, график, построенный для БК при  $\bar{\nu} = 1385,1 \text{ см}^{-1}$ , в присутствии избытка ЭДА остается линейным и не испытывает аномального сдвига, но его крутизна в присутствии ЭДА достоверно возрастает (рис. 4). Изменения чувствительности аналитического сигнала к одному из компонентов в присутствии второго наблюдались и для других полос поглощения БК или ЭДА. Этого и следовало ожидать, исходя из химических свойств ЭДА (основание) и БК (кислота). Они должны вступать в протолитическое взаимодействие, а затем, в неполярном растворителе давать ассоциаты, в соответствии со схемой:



что должно вести не только к появлению новых полос поглощения, но и к статистически значи-

**Таблица 2**

Проверка значимости отклонений от аддитивности для смесей изомеров при  $1470 \text{ см}^{-1}$  с применением градуировочных графиков

Серия	Концентрация, М		A	Регрессионные коэффициенты	
	Транс-R	Цис-R		$b_0$	$b_1$
1	0,0102	-	0,066	0,002 ± 0,003	6,43 ± 1,63
	0,0143	-	0,097		
	0,0164	-	0,109		
	0,0184	-	0,118		
2	0,0102	0,01632	0,105	0,032 ± 0,008	7,23 ± 0,54
	0,0143	0,01632	0,136		
	0,0164	0,01632	0,151		
	0,0184	0,01632	0,164		

Примечание: собственное поглощение цис-изомера  $A_Y = 0,028$ .

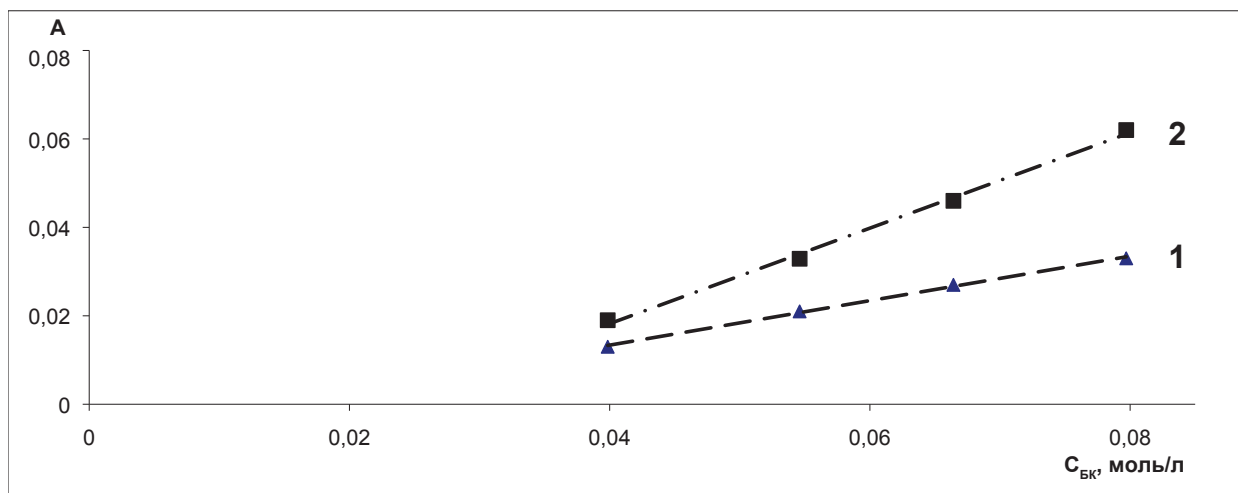


Рис. 4. Влияние ЭДА на линейность градуировочной зависимости БК при 1385,1 см<sup>-1</sup>: 1 - БК; 2 - БК+ЭДА ( $C_{БК} = 0,04-0,08$  моль/л;  $C_{ЭДА} = 0,0012$  моль/л)

мым ОА, о которых свидетельствуют статистически достоверные изменения градуировочных зависимостей.

Проведенное исследование показывает, что по спектрам поглощения смесей органических соединений в средней ИК-области можно выявить факт химического взаимодействия компонентов не только на *качественном* уровне (по появлению новых или исчезновению прежних полос поглощения), но и изучать его в *количественном* аспекте, оценивая отклонения от аддитивности поглощения. При этом можно использовать относительно несложные статистические алгоритмы [14, 15]. Небольшие сдвиги полос поглощения, связанные с эффектом суперпозиции близкорасположенных полос, не мешают оценке значимости отклонений от аддитивности.

Тот или иной вариант количественного анализа смеси следует выбирать с учетом наличия (или отсутствия) значимых отклонений от аддитивности. Примером может быть спектрометрический анализ аддитивной смеси цис- и транс-изомеров N-[(2-оксогексилиден)метил]ацетамида без их разделения, что является довольно сложной аналитической задачей.

### Анализ смеси изомеров

N-[(2-оксогексилиден)метил]-2-хлорацетамиды получают из 2-(аминометил)циклогексанона, при этом образуются смеси цис- и транс-изомеров. Хроматографический анализ смеси не гарантирует правильности результатов: изомеры в ходе их разделения могут переходить друг в друга. Однако такие смеси можно анализировать спектрометрическими методами в УФ- и ИК-областях, не опасаясь сместить таутомерное равновесие. Поскольку проверка по алгоритмам [14, 15] показала, что смесь изомеров N-[(2-оксогексилиден)метил]-2-хлорацетамидов обладает аддитивным светопоглощением, для количественного анализа неразделенной смеси использовали сравнительно простые расчетные алгоритмы – метод Фирордта и метод МЛР. Результаты анализа модельных смесей (хлороформенных растворов, содержащих оба изомера на уровне 10<sup>-5</sup> М) с применением МЛР показывают, что погрешности определения изомеров невелики. Лучшие результаты дает вариант непрямого градуировки (табл. 3). Разработанная методика анализа пригодна для оценки выхода обоих изомеров в ходе их синтеза, а также для исследования их устой-

Таблица 3

Относительные погрешности анализа некоторых смесей изомеров с применением разных вариантов метода МЛР

№ смеси	Доля изомера в смеси, %		Относительная погрешность определения методом МЛР-1		Относительная погрешность определения методом МЛР-2	
	Цис-R	Транс-R	Цис-R	Транс-R	Цис-R	Транс-R
1	72	28	8,1	-6,9	-0,2	0,2
2	58	42	5,3	-9,3	3,3	3,6
3	50	50	7,4	-9,2	-1,1	-0,3
4	42	58	15,3	-8,1	-1,5	-0,9
5	28	72	2,3	-12,7	-0,8	-0,6

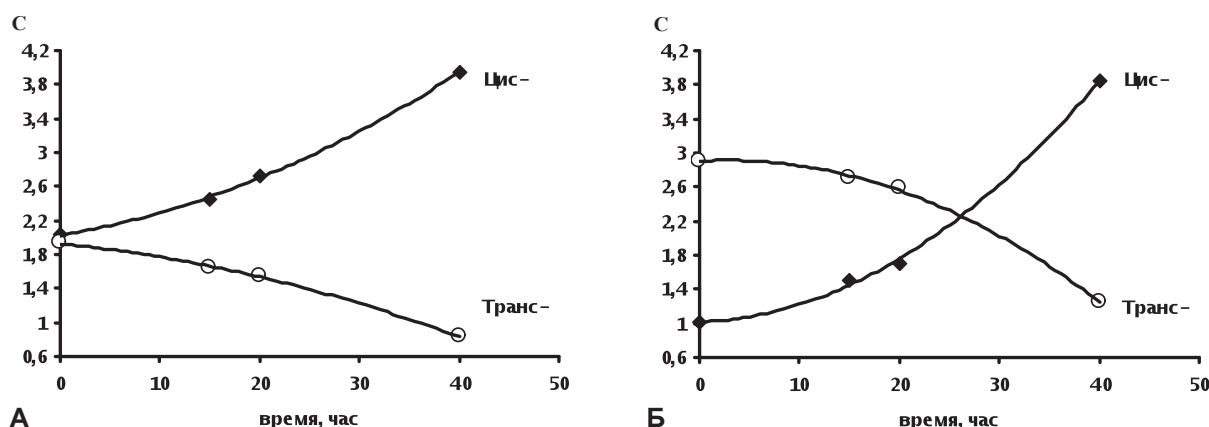


Рис. 5. Изменение концентраций  $C$  ( $10^{-5}$  M) цис- и транс-изомеров при разных начальных соотношениях: **А** – цис : транс = 1:1; **Б** - цис : транс = 1 : 3

чивости в растворах. Было установлено, что в хлороформенных растворах транс-изомеры исследуемых амидов постепенно переходят в более устойчивую цис-изомерную форму, стабилизированную внутримолекулярной водородной связью [17] (рис. 5).

Таким образом, выявленная для смесей цис- и транс-изомеров N-[(2-оксогексилиден)метил]ацетамида аддитивность поглощения электромагнитного излучения в средней ИК-области позволила разработать достаточно простую и экспрессную методику анализа таких смесей без разделения изомеров, а затем использовать ее для изучения реакционной способности изомеров.

*Авторы благодарят д.х.н. А.С. Фисюка и к.х.н. И.В. Власову – за ценные советы при обсуждении результатов и подготовке статьи к печати, а студ. Т.В. Железнову за участие в выполнении эксперимента. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках госконтракта П-1103.*

## ЛИТЕРАТУРА

- Власова И.В., Вершинин В.И., Цюпко Т.Г. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 25-33.
- Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика в аналитической химии // [Электронный ресурс]: [http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics\\_review.pdf](http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf) (дата обращения 15.10.2010)
- Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т.13, №4. С. 869-874. [Электронный ресурс]: <http://www.idel.ru/vestnic/2008-4/1.pdf> (дата обращения 15.10.2010)

- Арзамасцев, А.П. Садчикова Н.П., Титова А.П. Метод ближней ИК-спектроскопии в системе контроля качества лекарственных средств // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2010. № 1. С. 16-20.
- Краснянчин Я.Н., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов питания и пищевого сырья // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5, № 3. С. 118-137.
- Вершинин В.И., Коптева Е.В, Троицкий В.В. Определение суммарных содержаний парафинов, нафтенов и аренов по светопоглощению бензинов в ближней ИК-области // Заводск. лаборатория. 2005. Т. 71, № 11. С. 10-15.
- Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. Новосибирск: Наука, 1989. 230 с.
- Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Академкнига. 2002. 219 с.
- Власова, И. В., Вершинин В.И. Возможность определения компонентов бинарных смесей по методу Фирордта с погрешностями, не превышающими заданный предел // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 6. С. 571-576.
- Khots, M.S., Nazarov V.I., Lyovin A.A. Statistical analysis of non-additivity in spectra of multi-component mixture // Chemometrics and Intel. Lab. Systems. 1993. № 18. P. 281-284.
- Васильев А.Ф. Новые возможности анализа многокомпонентных смесей по спектрам поглощения // Применение ЭВМ в химических и биохимических исследованиях. М.: Химия. 1976. С. 246.
- Власова И.В., Вершинин В.И., Шелпакова А.С. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ. // Вестник ОмГУ, 2010. № 2 . С.14-24.
- Берштейн И Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.



14. Власова И.В., Шилова А.В. Новые подходы к спектрофотометрическому анализу многокомпонентных смесей // Вісник Харківського національного університету. 2007. № 770. Хімія. Вип. 15(38). С. 141.

15. Вершинин В.И., Цюпко Т.Г., Власова И.В. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5, № 4. С. 226-234.

16. Власова И. В., Шелпакова А. С., Добровольский С.М., Фисенко А. В. Новые подходы к применению метода множественной линейной регрессии в спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 3. С. 153-157.

17. Ostercamp D. L. Vinylogous Imides. II. Ultraviolet Spectra and the Application of Woodward's Rules // J. Org. Chem. 1970. V. 35, № 5. P. 1632-1641

## IS ABSORBANCE IN THE MID-INFRARED REGION ADDITIVE?

*S. V. Usova, Y. P. Bogza, D. S. Goncharov, V. I. Vershinin*

*F. M. Dostoevsky State University,  
pr. Mira 55<sup>a</sup>, Omsk, 644077, Russia  
[ucova@mail.ru](mailto:ucova@mail.ru)*

New statistical criteria, used to test the absorbance additivity of the mixtures in the mid-IR region, showed that the deviations from additivity are not statistically significant in the absence of chemical interaction between the components. Besides, shifts of the absorption bands in the mixture's spectra compared to the spectra of the individual components do not impede quantitative analysis using chemometric algorithms. The method has been used to analyze the mixtures of cis- and trans-isomers

**Keywords:** spectrometric analysis, infrared spectroscopy, absorbance additivity, deviation from additivity, analysis of unseparated mixtures, cis- and trans-isomers