

## Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

С.А. Буриков, Т.А. Доленко, С.В. Пацаева, В.И. Южаков\*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
119991, г. Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 24.07.2009 г.

Для водно-этанольных систем с различным соотношением компонентов получены спектры комбинационного рассеяния (КР) в области частот 200...3800 см<sup>-1</sup>. Установлены зависимости частот положения и интенсивностей полос в спектре КР от концентрации этанола в растворе при ее изменении от 0 до 96%, предложена интерпретация полос. Показано, что для каждой из валентных полос СН- и ОН- соответствующая интегральная интенсивность  $I_{\text{СН}}$  и  $I_{\text{ОН}}$ , нормированная на суммарную интенсивность ( $I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}}$ ), линейно зависит от объемной концентрации этанола в растворе. На двух модификациях установки – с последовательной регистрацией спектров ФЭУ и параллельной регистрацией спектров ПЗС-камерой – экспериментально продемонстрирована возможность измерения концентрации спиртового раствора с использованием интегральных интенсивностей валентных СН- и ОН-полос. Полученная точность определения концентрации спирта составила несколько десятых долей процента. Предложенный метод можно использовать для определения концентрации водно-этанольных растворов, в том числе для определения крепости алкогольных напитков бесконтактным способом. Описано изменение формы валентной полосы колебаний ОН-групп, неоднородно уширенной вследствие взаимодействия гидроксильных групп молекул воды и спирта. На основании анализа формы валентной ОН-полосы сделаны выводы об изменении доли молекул воды, связанных сильной водородной связью, при изменении соотношения компонентов раствора. Максимальное значение эта величина принимает в диапазоне концентраций спирта 20...25%.

*Ключевые слова:* комбинационное рассеяние света, колебательная спектроскопия, валентная полоса, СН- и ОН-группы, водородная связь, водно-спиртовые растворы, определение концентрации спирта; Raman-scattering, vibrational spectroscopy, stretching band, СН- and ОН-groups, Hydrogen bonding, aqueous ethanol solutions, determination of alcohol concentration.

### Введение

Водно-спиртовые растворы представляют собой сложную систему, свойства которой нелинейно зависят от количественного соотношения компонентов. На это еще более 100 лет назад обратил внимание Д.И. Менделеев, изучавший удельный вес растворов «при соединении спирта с водою» [1]. Для объяснения экспериментальных данных он выдвинул гипотезу о том, что в водно-спиртовых растворах существуют такие соединения, как «двенадцативодный спирт»  $\text{EtOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , «трехводный спирт»  $\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и соединение состава  $3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Во многих современных работах, описывающих поведение водно-спиртовых систем в зависимости от содержания в них спирта, выделено несколько характерных диапазонов концентраций, в которых проявляются необычные физико-химические свойства растворов [2]. Одним из таких диапазонов является область концентраций этанола 22–27% (здесь и далее концентрация этанола в растворе выражена в объемных процентах). «Двенадцативодный спирт» из работы Менделеева [1] соответствует концентрации 22%.

Межмолекулярные связи в водно-этанольных растворах носят сложный характер. Каждая молекула спирта может образовать две водородные связи, а каждая молекула воды – четыре. В чистой воде и в разбавленных растворах существует непрерывная трехмерная случайная сетка водородных связей [3]. В бинарных системах водородной связью могут быть соединены молекулы воды между собой, молекулы спирта между собой (при этом образуются линейные цепочечные ассоциаты [4]), а также молекулы спирта и воды. Среди ученых нет единого мнения по поводу того, какие комплексы (вода–вода, вода–спирт и спирт–спирт) преобладают в растворе при разных концентрациях спирта и как соотносятся энергии их связей. Например, в работе [5] теоретически рассчитанная энергия водородной связи «этанол–этанол» оказалась близкой по значению энергии водородной связи «вода–этанол». В работе [6] на основании исследований методами ЯМР- и ИК-спектроскопии водно-этанольных растворов авторы показали, что в разбавленных водно-этанольных растворах усиливаются связи между молекулами воды, которые образуют клатратоподобную структуру вокруг молекул этанола в растворе, а водородные связи между протоном гидроксильной группы этанола и атомом кислорода молекулы воды не образуются. В работе [7] экспериментальные данные по дифференциально-термическому анализу системы «этанол–вода» объясняются

\* Сергей Алексеевич Буриков (burikov@lid.phys.msu.ru); Татьяна Альдефонсовна Доленко (tdolenko@lid.phys.msu.ru); Светлана Викторовна Пацаева (spatsaeva@mail.ru); Виктор Илларионович Южаков.

образованием гидратов спирта и соединений спирта с водой полуклатратной природы, когда гидроксильная группа молекулы этанола участвует в построении водного каркаса клатратного гидрата.

Важная информация о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в воде и водных растворах содержится в ее спектроскопических характеристиках, в частности в спектре комбинационного рассеяния (КР) воды [8–11]. Несмотря на то что изучению свойств водно-этанольных растворов методом КР-спектроскопии посвящено достаточное количество работ [12–16], вопрос о структурных особенностях водно-этанольных растворов остается далеким от своего решения. Такая же ситуация и с решением практической задачи – определением содержания этанола в растворах. В ряде работ [15, 16] предлагается использовать для этого количественные характеристики различных полос колебаний спектра КР водно-этанольных растворов. Тем не менее предлагаемые в литературе методы работают только в рамках проведенных экспериментов и используемой аппаратуры. Нам не известны работы, в которых описан универсальный метод определения концентрации спирта в водно-этанольных растворах, обеспечивающий удовлетворительную точность.

Настоящая статья посвящена изучению свойств водно-этанольных растворов с различным содержанием спирта с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В процессе выполнения работы авторы ставили следующие задачи: исследование водородных связей между молекулами в растворе при различных концентрациях спирта и разработка метода дистанционного определения концентрации этанола в растворе. Были получены спектры КР водно-этанольных растворов в области частот 200...4000  $\text{см}^{-1}$  с содержанием от 0 до 96% этанола в растворе. Особое внимание уделялось изменению положения и формы полос валентных колебаний СН-групп и колебаний ОН-групп, вызванных изменением энергии водородного связывания молекул воды между собой и молекулами этанола. Для определения концентрации этанола в растворе использовались зависимости интегральной интенсивности каждой из полос валентных колебаний СН- и ОН-групп, нормированных на суммарную интенсивность обеих полос, от концентрации этанола в растворе. При такой нормировке интенсивностей их концентрационные зависимости аппроксимируются линейными функциями во всем диапазоне содержания этанола от 0 до 96%, что позволяет уменьшить число точек для построения калибровочных зависимостей и повысить точность определения концентрации этанола в растворе.

## Методика эксперимента

Водно-этанольные растворы готовили из предварительно очищенных 96%-го этилового спирта и воды, чистота которых контролировалась по отсутствию возбуждаемой УФ-светом флуоресценции. Концентрация готовых растворов выражалась в объемных процентах. Возбуждение спектров КР осуществля-

лось излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм и мощностью около 350 мВт. Для подавления рассеяния на несмещенной частоте использовался интерференционный фильтр (Semrock), позволяющий приблизиться до 200  $\text{см}^{-1}$  к линии лазерного возбуждения. Регистрация спектров проводилась одним из двух детекторов – ФЭУ или ПЗС-камерой – после прохождения сигнала через двойной монохроматор (Acton, решетка 900 штр/мм, фокусное расстояние 500 мм). При последовательной регистрации с помощью ФЭУ записывались панорамные спектры в диапазоне 200...4000  $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ , время накопления одного спектра составляло 20 мин. В режиме параллельного детектирования регистрация спектров осуществлялась ПЗС-камерой по очереди в двух спектральных диапазонах: 200...2300 и 2300...4000  $\text{см}^{-1}$  для каждой пробы. Практическое разрешение КР-спектрометра при этом составляло 4  $\text{см}^{-1}$ , время накопления одного спектра 2 с. Во время эксперимента поддерживалась температура проб ( $22,0 \pm 0,2$ ) °С. Спектры нормировались на мощность лазерного излучения и время накопления спектра. Дальнейшая математическая обработка для валентных полос СН- и ОН-спектров КР заключалась в вычитании пьедестала, обусловленного рассеянием света в кювете с образцом.

## Полосы в спектрах КР водно-этанольных растворов

Спектр КР света в жидкой воде состоит из следующих колебательных полос [8, 17]:

50 ~ 200  $\text{см}^{-1}$  – полосы межмолекулярных трансляционных колебаний с максимумами на частотах около 60 и 190  $\text{см}^{-1}$ ;

300 ~ 900  $\text{см}^{-1}$  – полоса межмолекулярных либраций с максимумом около 700  $\text{см}^{-1}$ ;

1600 ~ 1700  $\text{см}^{-1}$  – деформационная полоса с максимумом ~ 1645  $\text{см}^{-1}$ ;

2000 ~ 2400  $\text{см}^{-1}$  – слабая ассоциативная полоса с максимумом ~ 2200  $\text{см}^{-1}$ ;

3000 ~ 3800  $\text{см}^{-1}$  – полоса валентных колебаний групп ОН с максимумом ~ 3400  $\text{см}^{-1}$ .

На рис. 1 представлены полученные нами панорамные спектры КР воды, этанола и водно-этанольного раствора. Интерпретация наблюдавшихся нами полос в спектрах КР водно-этанольных растворов и их поведение при изменении концентрации этанола в растворе даны в таблице. Интерпретация полос проведена на основании работ [18–21], в которых изучались колебательные (ИК или КР) спектры воды и этанола.

Согласно полученным нами результатам положение максимумов всех полос скелетных колебаний молекул этанола, а также некоторых полос колебаний СН-групп в спектре КР во всем диапазоне изменения концентрации водно-этанольного раствора остается постоянным с точностью 4  $\text{см}^{-1}$ . Для полос 1100, 2730 и 2985  $\text{см}^{-1}$  максимум сдвигается соответственно на 6  $\text{см}^{-1}$  в сторону более высоких и на 9

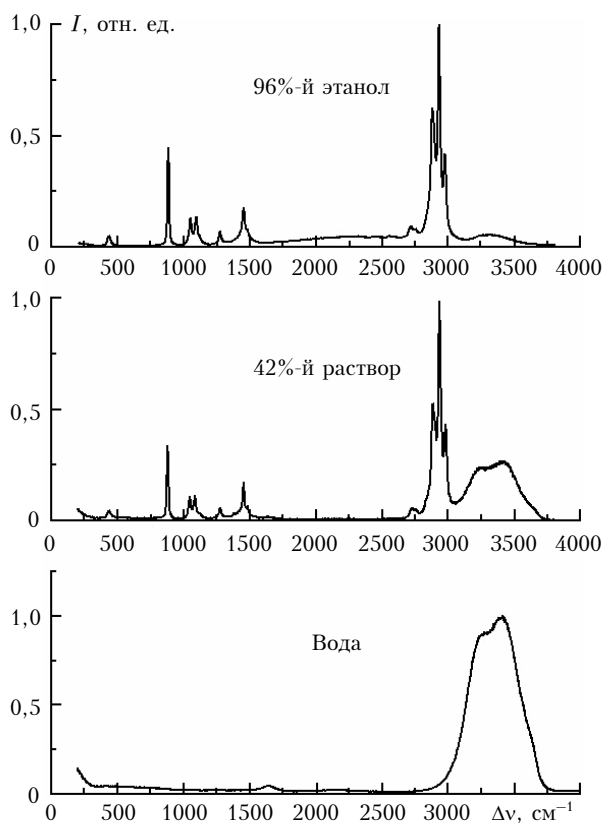


Рис. 1. Спектр КР света в этаноле, 42%-м этанольном растворе и воде

и  $8 \text{ см}^{-1}$  в сторону более низких частот. Положение максимума валентной ОН-полосы остается практически неизменным для концентраций раствора от 0 до 90%, для более концентрированного раствора сдвигается в сторону более низких частот и для 96%-го спирта равно  $3300 \text{ см}^{-1}$ .

Интенсивности полос колебаний этанольных молекул растут с увеличением концентрации спирта. Амплитуды деформационных колебаний НОН молекул воды и валентных колебаний гидроксильных групп ОН молекул воды и этанола монотонно убывают с ростом концентрации этанола. Для валентных полос колебаний СН- и ОН-групп с ростом концентрации этанола помимо изменения интенсивности полос наблюдается изменение формы спектрального контура.

В области частот  $2600\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний СН- и ОН-групп (рис. 2).

Полоса колебаний гидроксильных групп воды и спирта расположена в более высокочастотной области и имеет большую ширину по сравнению с полосой колебаний СН-групп. Полоса колебаний СН-групп имеет несколько четко разделяющихся пиков, положение, ширина и интенсивность которых зависят от концентрации этанола в растворе. Интенсивность отдельных пиков полосы колебаний СН увеличивается с ростом концентрации этанола в растворе, однако они растут не синхронно. Быстрее всего с ростом концентрации спирта в растворе растет пик на  $2884 \text{ см}^{-1}$ . Это может быть связано с тем, что

#### Параметры линий КР в области частот $200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР света в водно-этанольных растворах

$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	Интерпретация полосы	Поведение при увеличении концентрации этанола в растворе от 10 до 96 %
440	Деформационные колебания С–С–О	Положение не изменяется, интенсивность растет
886	Валентные колебания С–С	Положение не изменяется, интенсивность растет
1056	Валентные колебания С–О	Положение не изменяется, интенсивность растет
1100–1116	Либрации (маятниковые колебания) $\text{CH}_3$	Смещается на $6 \text{ см}^{-1}$ в сторону более высоких частот, интенсивность растет
1280	Крутильные и веерные колебания $\text{CH}_2$	Положение не изменяется, интенсивность растет
1456	Деформационные колебания $\text{CH}_3$ и $\text{CH}_2$	Положение не изменяется, интенсивность растет
1486	Деформационные колебания $\text{CH}_3$	Положение не изменяется, интенсивность растет
1630	Деформационные колебания молекул воды	Положение не изменяется, интенсивность убывает, полоса не определяется при $C \geq 42\%$
2730–2721		Смещается на $9 \text{ см}^{-1}$ в сторону более низких частот, интенсивность растет
2764		Положение не изменяется, интенсивность растет
2884	Валентные симметричные колебания $\text{CH}_2$	Незначительное смещение максимума, интенсивность растет
2932	Валентные симметричные колебания $\text{CH}_3$	Незначительное смещение максимума, интенсивность растет
2985–2977	Валентные асимметричные колебания $\text{CH}_3$	Начиная с концентрации 15%, смещается на $8 \text{ см}^{-1}$ в сторону более низких частот, интенсивность растет
$3400 \pm 4\text{--}3330 \pm 20$	Валентные колебания ОН-групп воды и этанола	Положение не изменяется до концентрации 90%, интенсивность убывает

Примечание. В столбце со значениями частоты максимума полосы первое значение соответствует наблюдавшемуся значению для разбавленных растворов (10–15% этанола), второе значение – для 96%-го этанола.

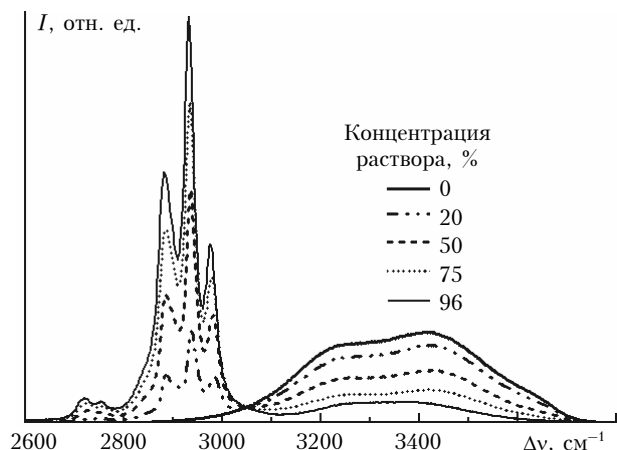


Рис. 2. Полосы валентных колебаний СН и ОН в спектре КР водно-этанольных растворов различной концентрации

вклад в этот пик дают два близких по частоте спектральных компонента, которые сближаются по мере увеличения концентрации этанола.

### Метод определения концентрации этанола в водно-спиртовых растворах по спектрам КР

Интенсивности полос валентных СН- и других колебаний молекулы этанола монотонно увеличиваются с ростом концентрации спирта. На этом основан метод определения содержания этанола в водно-этанольных растворах и алкогольных напитках с помощью спектров КР [15, 16]. Авторы работы [15] для определения концентрации этанола использовали зависимость интегральной интенсивности СН-полосы с максимумом  $2941 \text{ см}^{-1}$  от концентрации спирта и получили точность определения концентрации спирта 1%. В работе [16] концентрация этанола в растворах и алкогольных напитках определялась по интегральной интенсивности полос с максимумом  $888 \text{ см}^{-1}$  или совокупности линий на частотах 888, 1062 и  $1462 \text{ см}^{-1}$ , при этом суммарная интенсивность указанных линий использовалась для нормировки наиболее интенсивной из них с максимумом  $888 \text{ см}^{-1}$ . Точность определения этанола в пробах составила от одного до нескольких процентов. Статьи [15, 16] посвящены разработке недорогого КР-спектрометра для обучения студентов старших курсов, поэтому в них не ставилась задача точных измерений.

Регистрируемые интенсивности линий КР зависят от параметров экспериментальной установки (мощности лазера, чувствительности системы регистрации и т.д.), поэтому для прецизионного измерения концентрации этанола в пробах с помощью спектроскопии КР необходимо выбрать нормировку полосы, которая используется для диагностики. Чтобы исключить зависимость метода от аппаратурных факторов, мы использовали несколько вариантов нормировки интенсивности в области валентных полос СН и ОН в спектре КР: нормировку интегральной интенсивности полосы СН на интегральную

интенсивность полосы ОН (обратную ей величину), а также нормировку интенсивности полосы СН или ОН на суммарную интенсивность. Наиболее результативным оказался вариант, когда интегральная интенсивность СН-полосы ( $I_{\text{СН}}$ ) в диапазоне от  $2600 \dots 3050 \text{ см}^{-1}$  и ОН-полосы ( $I_{\text{ОН}}$ ) в диапазоне  $3050 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$  нормировалась на суммарную интенсивность ( $I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}}$ ) в диапазоне  $2600 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$ . Полученные зависимости отношения интегральных интенсивностей  $I_{\text{СН}}/(I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}})$  и  $I_{\text{ОН}}/(I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}})$  от концентрации этанола в растворе, выраженной в объемных процентах (рис. 3), с высокой точностью аппроксимировались линейными функциями.

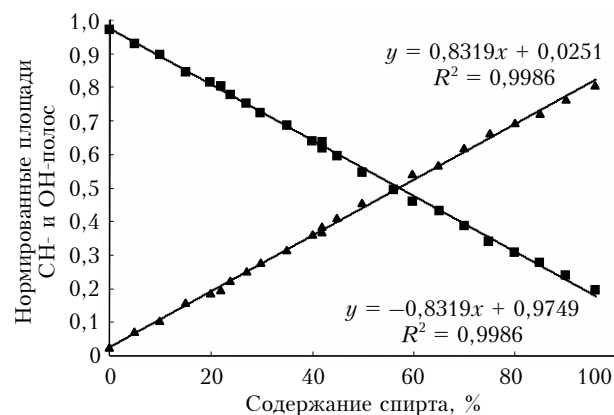


Рис. 3. Зависимость интегральных интенсивностей  $I_{\text{СН}}$  и  $I_{\text{ОН}}$  валентных СН- и ОН-полос, нормированных на суммарную интенсивность ( $I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}}$ ) в диапазоне  $2600 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$ , от содержания спирта в растворе, выраженного в объемных процентах. Квадраты – полосы ОН, треугольники – СН

Как видно из рис. 3, линейная аппроксимация  $Y(x)$  (где  $R^2$  – среднеквадратическое отклонение полученных в результате аппроксимации значений ординат от исходных значений интегральных интенсивностей) интенсивности СН-полосы идет не от нуля, как должно было быть при нулевой концентрации этанола. Это связано с тем, что для воды часть валентной ОН-полосы расположена на частотах менее  $3050 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2).

Для водно-этанольных растворов полосы валентных колебаний СН- и ОН-групп частично перекрываются, т.е. на частотах менее  $3050 \text{ см}^{-1}$  наблюдается низкочастотное крыло ОН-полосы, а на частотах более  $3050 \text{ см}^{-1}$  – часть высокочастотного крыла валентной СН-полосы. Интегральная интенсивность каждой из полос колебаний СН и ОН рассчитывалась и иными способами: интегрированием полос в других пределах волновых чисел или интегрированием соответствующих составляющих после разложения спектрального контура на компоненты методом математической деконволюции. Во всех этих случаях при условии соблюдения выбранной нормировки полос КР качество линейной аппроксимации концентрационных зависимостей практически не отличается, поэтому для дальнейшей проверки алгоритма было выбрано вычисление интегральных интенсивностей в указанных спектральных диапазонах как наиболее простое на практике.

Линейные зависимости отношений интегральных интенсивностей  $I_{\text{CH}}/(I_{\text{CH}} + I_{\text{OH}})$  и  $I_{\text{OH}}/(I_{\text{CH}} + I_{\text{OH}})$  от концентрации спирта можно использовать для определения содержания этанола в водно-спиртовых растворах, в том числе для определения крепости алкогольных напитков бесконтактным способом. Предложенный подход был реализован при определении концентрации этанола в растворах по спектрам КР, измеренным как с помощью ПЗС-камеры, так и с помощью ФЭУ. В первом случае для калибровочной кривой использовались различные концентрации спирта от 0 до 96% (всего 23 раствора), а для проверки метода использовались 10 контрольных водно-этанольных смесей с концентрацией этанола 0...40%. Точность определения концентрации спирта составила  $\pm 0,3\%$ . Во втором случае для калибровочной кривой использовались спектры КР одного 24%-го этанольного раствора и 96%-го этанола. Отклонение расчетной концентрации от исходной для четырех других растворов с известной концентрацией спирта составило не более 0,5%.

Таким образом, на двух модификациях установки (с последовательной регистрацией спектров ФЭУ и параллельной регистрацией спектров ПЗС-камерой) и для различного диапазона концентрации этанола в образцах, использованных для калибровки, была продемонстрирована возможность измерения содержания спирта по интегральной интенсивности полосы КР валентных СН- или ОН-колебаний, нормированной на суммарную интенсивность СН- и ОН-полос. Отметим, что данный алгоритм определения концентрации водно-спиртовых растворов не зависит от аппаратных факторов и прозрачности среды, поскольку используются не абсолютные измерения интенсивностей спектра, а нормированные величины.

### Форма валентной полосы колебаний гидроксильных ОН-групп воды и этанола в диапазоне частот 3000...3800 $\text{cm}^{-1}$

В колебательном спектре свободная, не ассоциированная гидроксильная группа ОН спиртов и фенолов в инертных растворителях имеет узкую полосу в области 3580...3670  $\text{cm}^{-1}$  [18]. Участие гидроксильной группы в образовании межмолекулярных водородных связей проявляется в смещении полосы ее колебаний в сторону меньших частот. В спектрах ИК-поглощения этанола в растворителе, не образующем водородные связи, при малых концентрациях этанола наблюдается узкая полоса 3620  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая колебаниям свободной гидроксильной группы [18].

В водно-этанольных растворах водородной связью могут быть соединены молекулы воды или молекулы спирта между собой, а также молекулы спирта и воды друг с другом. Для 96%-го спирта полоса валентных колебаний ОН имеет максимум при  $(3330 \pm 20) \text{cm}^{-1}$ . Такая погрешность в определении положения максимума полосы вызвана тем, что валентная полоса ОН-групп очень широкая и слабая

и даже небольшое изменение содержания воды из-за гигроскопичности спирта приводит к существенному сдвигу максимума полосы.

Для растворов с концентрацией спирта меньше 90% частота максимума полосы валентных колебаний ОН практически постоянна и равна  $(3400 \pm 4) \text{cm}^{-1}$ . Полоса колебаний ОН-групп при этих концентрациях сильно уширена по сравнению с полосой для концентрированного 96%-го этанола вследствие взаимодействия гидроксильных групп воды и спирта.

Для оценки изменения формы валентной ОН-полосы были вычислены отношения интенсивностей в спектре на частотах 3620 и 3420  $\text{cm}^{-1}$ , а также 3200 и 3420  $\text{cm}^{-1}$ , которые показаны на рис. 4.

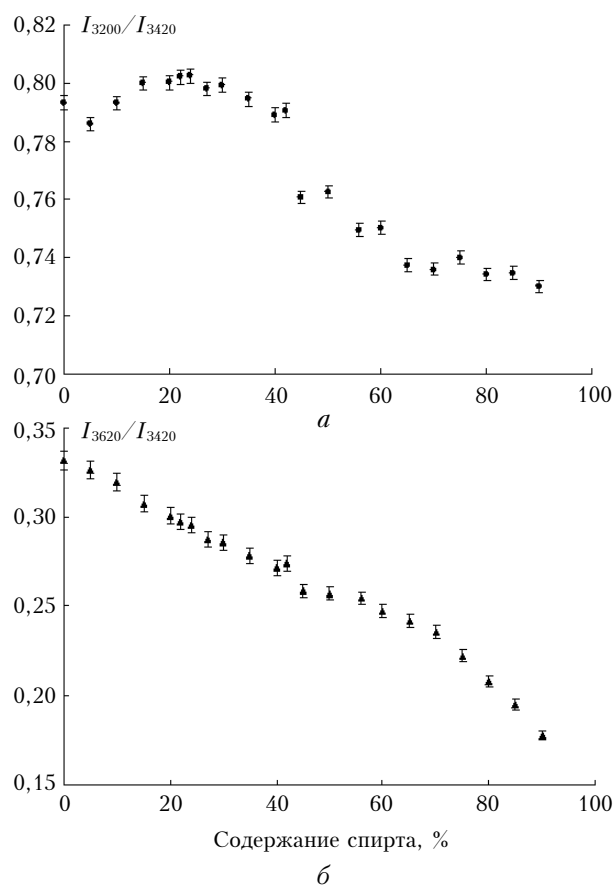


Рис. 4. Зависимости отношения интенсивностей валентной полосы ОН спектра КР на частотах 3200 и 3420  $\text{cm}^{-1}$  (а) и на частотах 3620 и 3420  $\text{cm}^{-1}$  (б) от содержания спирта в растворе

Отношение  $I_{3620}/I_{3420}$  монотонно уменьшается при возрастании концентрации этанола в растворе. Это можно объяснить уменьшением доли свободных, т.е. не связанных водородной связью, гидроксильных групп (как спирта, так и молекул воды). Величина отношения  $I_{3200}/I_{3420}$  с ростом концентрации этанола ведет себя более сложным образом. В области концентрации спирта 20...25% это отношение имеет максимальное значение, для воды и разбавленных растворов оно немного меньше, а с ростом концентрации спирта после 30% быстро уменьшается.

Такое поведение зависимости отношения  $I_{3200}/I_{3420}$  от концентрации спирта мы объясняем изменением энергии водородной связи между молекулами в водно-спиртовом растворе при различном соотношении компонентов раствора. В диапазоне концентраций спирта 20...25% происходят стабилизация структуры водного раствора молекулами этанола и усиление водородных связей между гидроксильными группами. Это подтверждается также данными исследования водно-этанольных растворов другими оптическими методами. В экспериментах по рэлеевскому рассеянию света в водно-спиртовых растворах [22, 23] установлено существование при концентрации этанола в растворе 25% резких максимумов рассеяния света, интенсивность которых уменьшается с возрастанием температуры.

В работе [24] на основании исследования спектров поглощения родамина в водно-спиртовых растворах была рассчитана энергия связи в димере родамина, она оказалась максимальной для концентрации раствора около 25%. Так как в этом диапазоне концентраций спирта наибольшее количество водородных связей образуется между молекулами воды, то можно с уверенностью говорить об усилении водородных связей между ними и увеличении доли молекул воды с сильной водородной связью. Возможно, такое усиление водородного связывания происходит из-за образования молекулами воды клатратоподобной структуры вокруг гидрофобной части молекулы этанола. При дальнейшем росте концентрации этанола в растворе увеличивается количество более слабых водородных связей между молекулами воды и этанола, а также ослабевают связи «вода–вода» из-за изменения их геометрии. Это приводит к уменьшению отношения  $I_{3200}/I_{3420}$ .

## Основные результаты и выводы

Для водно-этанольных систем с различным соотношением компонентов получены спектры комбинационного рассеяния в области частот 200...3800  $\text{см}^{-1}$ . Исследовано поведение положения максимумов полос и их интенсивностей, а также формы спектрального контура полос валентных колебаний СН- и ОН-групп при изменении концентрации спирта. Положение максимума валентной ОН-полосы при постоянной температуре раствора остается практически неизменным для концентраций раствора до 90%, для более концентрированного раствора максимум сдвигается в сторону более низких частот. Интенсивности всех полос колебаний молекулы этанола, кроме колебаний гидроксильной группы, растут с увеличением содержания этанола в растворе. Интенсивность валентной ОН-полосы, вклад в которую дают колебания ОН-групп молекул воды и этанола, убывает с ростом концентрации этанола.

Показано, что для каждой из валентных СН- и ОН-полос соответствующая интегральная интенсивность  $I_{\text{СН}}$  и  $I_{\text{ОН}}$ , нормированная на суммарную интенсивность ( $I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}}$ ), линейно зависит от объемной концентрации этанола в растворе. На двух модификациях установки – с последовательной ре-

гистрацией спектров ФЭУ и параллельной регистрацией спектров ПЗС-камерой – была показана возможность измерения концентрации спиртового раствора с использованием интегральных интенсивностей валентных СН- и ОН-полос. Полученная точность определения концентрации спирта составила несколько десятых долей процента. Предложенный метод можно использовать для определения концентрации водно-этанольных растворов, в том числе для определения крепости алкогольных напитков бесконтактным способом.

Описано изменение формы валентной полосы колебаний ОН-групп, неоднородно уширенной вследствие взаимодействия гидроксильных групп молекул воды и спирта. На основании анализа формы валентной ОН-полосы сделаны выводы об изменении доли молекул воды, связанных сильной водородной связью, при изменении соотношения компонентов раствора. Максимальное значение эта величина принимает в диапазоне концентраций спирта 20...25%. Возможно, такое усиление водородного связывания происходит из-за образования молекулами воды клатратоподобной структуры вокруг гидрофобной части молекулы этанола.

1. Менделеев Д.И. Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1163 с.
2. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
3. Наберухин Ю.И. Загадки воды // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 41–48.
4. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. Structure and Dynamics of Liquid Ethanol // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 1. P. 78–86.
5. Nishi N., Koga K., Ohshima C., Yamamoto K., Nagashima U., Nagami K. Molecular association in ethanol-water mixtures studied by mass spectrometric analysis of clusters generated through adiabatic expansion of liquid jets // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. N 15. P. 5246–5255.
6. Mizuno K., Miyashita Y., Shindo Y., Ogawa H. NMR and FT-IR studies of Hydrogen bonds in ethanol-water mixtures // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 10. P. 3225–3228.
7. Зеленин Ю.М. Влияние давления на клатратообразование в системе «вода–этанол» // Ж. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 155–161.
8. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
9. Гоголинская Т.А., Пацеева С.В., Фадеев В.В. О закономерностях изменения полосы 3100...3700  $\text{см}^{-1}$  КР воды в водных растворах солей // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1099–1103.
10. Буриков С.А., Доленко Т.А., Великотный П.А., Сугоняев А.В., Фадеев В.В. Проявление гидратации ионов неорганических солей в форме валентной полосы комбинационного рассеяния молекул воды // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 2. С. 275–279.
11. Burikov S., Dolenko T., Fadeev V., Vlasov I. Revelation of ions hydration in Raman scattering spectral bands of water // Laser Phys. 2007. V. 17. N 9. P. 1–7.
12. Nose A., Hojo M. Hydrogen bonding of water–ethanol in alcoholic beverages // J. of Bioscience and Bioengineering. 2006. V. 102. N 4. P. 269–280.
13. Nose A., Hojo M., Ueda T. Effects of Salts, Acids, and Phenols on the Hydrogen–Bonding Structure of Water–

- Ethanol Mixtures // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. N 2. P. 798–804.
14. *Egashira K., Nishi N.* Low-Frequency Raman Spectroscopy of Ethanol–Water Binary Solution: Evidence for Self-Association of Solute and Solvent Molecules // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. N 21. P. 4054–4057.
  15. *Sanford C.L., Mantooth B.A., Jones B.T.* Determination of Ethanol in Alcohol Samples Using a Modular Raman Spectrometer // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. N 9. P. 1221–1225.
  16. *Cleveland D., Carlson M., Hudspeth E.D., Quattrochi L.E., Batchler K.L., Balram S.A., Hong S., Michel R.G.* Raman Spectroscopy for the Undergraduate Teaching Laboratory: Quantification of Ethanol Concentration in Consumer Alcoholic Beverages and Qualitative Identification of Marine Diesels Using a Miniature Raman Spectrometer // Spectrosc. Lett. 2007. V. 40. Iss. 6. P. 903–924.
  17. *Chaplin M.* Water Structure and Behavior // www.lsbu.ac.uk/water
  18. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
  19. *Mammone J.F., Sharma S.K., Nicol M.* Raman spectra of methanol and ethanol at pressures up to 100 kbar // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 23. P. 3130–3134.
  20. *Gnyba M., Jędrzejewska-Szczerska M., Keränen M., Suhonen J.* Sol-gel materials investigation by means of Raman spectroscopy // Proc. XVII IMEKO World Congress, June 22–27, 2003. Dubrovnik. Croatia. P. 237–240.
  21. *Yu Y., Lin K., Zhou X., Wang H., Liu S., Ma X.* New C–H stretching vibrational spectral features in the Raman spectra of gaseous and liquid ethanol // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. N 25. P. 8971–8977.
  22. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* Рассеяние света и фазовые переходы в водных растворах простых спиртов // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. Вып. 1. С. 154–159.
  23. *Шурупова Л.В.* Некоторые особенности температурного поведения добавочных максимумов рассеянного света // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1994. Вып. 4. № 25. С. 16–25.
  24. *Азеев Д.В., Пацаева С.В., Рыжиков Б.Д., Сорокин В.Н., Южаков В.И.* Влияние температуры и содержания этанола на ассоциацию молекул родамина 6Ж в водно-спиртовых растворах // Ж. прикл. спектроскопии. 2008. Т. 75. № 5. С. 640–645.

*S.A. Burikov, T.A. Dolenko, S.V. Patsaeva, V.I. Yuzhakov.* **Diagnostics of aqueous ethanol solutions using Raman spectroscopy.**

Raman scattering spectra of water-ethanol systems with various component ratios were detected in the spectral range between 200 and 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Positions of Raman lines and their intensities were described and the assignment of lines was given for aqueous ethanol solutions with ethanol content ranging from 0 to 96%. It was shown that each of the intensities  $I_{\text{CH}}$  and  $I_{\text{OH}}$  of the stretching CH- and OH-bands normalized to the sum ( $I_{\text{CH}} + I_{\text{OH}}$ ) depends linearly on ethanol volumetric concentration. For both modifications of experimental setup, with sequential spectra registration by photomultiplier and with parallel spectra registration by CCD-camera, the feasibility of alcohol quantification in solution was experimentally proven through measuring Raman integral intensities of stretching CH- and OH-bands. The accuracy of alcohol determination was several tenths of percent. The elaborated method can be applied in non-contact mode for ethanol quantification in aqueous ethanol solutions, as well as in alcoholic beverages. We describe the bandshape transformation for stretching OH-band, which is inhomogeneously broadened due to intermolecular interactions of hydroxyl groups of ethanol and water. The conclusions on changes of fraction of water molecules with strong Hydrogen bonding due to alteration of ethanol concentration were made using the contour analysis of stretching OH-band. Maximal fraction of water molecules with strong Hydrogen bonding corresponds to ethanol concentration of 20...25% v/v.