**Использование двумерной корреляционной спектроскопии для повышения прецизионности спектрофотометрических измерений**

***Медведев А.В., Волков Д.С., Проскурнин М.А.***

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* *andrei.medvedev@chemistry.msu.ru*

Двумерная корреляционная спектроскопия (2D-COS) —метод углубленного анализа спектральных данных, основанный на построении корреляционных карт, полученных на основе данных спектральных методов. В основе 2D-COS лежит изучение динамического спектра, то есть изменений в спектре в зависимости от приложенного внешнего возмущения. 2D-COS улучшает разрешение сложных неразрешенных спектров, расширяет возможности многих спектральных методов идентификации веществ, а также упрощает визуализацию спектров, состоящих из множества перекрывающихся полос [1]. Этот метод может быть использован для снижения вклада шума [2], однако на сегодняшний момент нет примеров использования 2D-COS для повышения прецизионности измерений.

Работа посвящена использованию 2D-COS для фильтрации шума в спектрах поглощения при использовании концентрации как внешнего возмущения. Увеличение концентрации исследуемого вещества (при построении градуировочной зависимости) приводит к пропорциональному увеличению оптической плотности по закону Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ), при этом форма спектра остаётся неизменной. Это позволяет отделить полосы поглощения целевого аналита от всех остальных факторов и реконструировать спектры поглощения из корреляционных карт с существенным снижением погрешности. Т.о. 2D-COS может быть использована для снижения шума в градуировочных зависимостях при спектрофотометрическом анализе, повышая прецизионность и, следовательно, чувствительность анализа.

Выведена зависимость, связывающая параметры гомоспектральной синхронной корреляционной карты с молярным коэффициентом поглощения в законе БЛБ, $ε = {\sqrt{{12I\_{λ}}/{n(n+1)} }}/{(l∆c}$), где $n$ — число растворов в серии, $∆c$ — шаг концентрации для тестируемой серии растворов, $I\_{λ}$ — значение интенсивности автопика на синхронной карте 2D-COS, $l$ — длина оптического пути.

Это уравнение проверено на модельной системе водных растворов фенолового красного. Использование 2D-COS для спектров поглощения, полученных в оптимальных условиях спектрофотометрических измерений фенолового красного (10–6–10–5 М, pH 9.0), позволяет получить молярный коэффициент поглощения, идентичный значению, рассчитанному по набору спектров, что позволяет говорить об отсутствии значимой систематической погрешности при использовании 2D-COS.

При низких концентрациях фенолового красного (10–9–10–8 М) спектр поглощения, реконструированный методом 2D-COS, характеризуется отношением сигнал/шум, в 20 раз превосходящим значение, полученное усреднением $ε$ из закона БЛБ для стандартного режима регистрации спектра. При существенном увеличении времени накопления данных (1 с на каждый шаг монохроматора 0.5 нм), 2D-COS тем не менее показывает улучшение отношения сигнал/шум почти в 3 раза, при этом различие в значениях молярного коэффициента поглощения, вычисленных двумя способами, составляет 6%.

**Литература**

1. Noda I., Dowrey A. E., Marcott C., Story G. M., Ozaki Y. Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy // Applied Spectroscopy. ‒ 2000. ‒ T. 54, № 7. ‒ C. 236A-248A.

2. Chlebda D. K., Jodłowski P. J., Jędrzejczyk R. J., Łojewska J. Generalised two-dimensional correlation analysis of the Co, Ce, and Pd mixed oxide catalytic systems for methane combustion using in situ infrared spectroscopy // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. ‒ 2018. ‒ T. 192. ‒ C. 202-210.