

УДК 535.8.225:543.432

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФИРОРДТА В ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

М. А. Проскурнин, М. Е. Волков

(кафедра аналитической химии)

На примере термолинзового определения *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) и бихромата калия при совместном присутствии при генерации термолинзы на нескольких значениях длин волн показано, что в термолинзовой спектрометрии возможно применять метод Фирордта для обработки данных при определении содержаний компонентов бинарных смесей с широкими полосами поглощения. Найдено, что в случае оптимальной пары длин волн для использованного спектрометра (476,5 и 514,5 нм) предел обнаружения определения железа(II) в виде комплекса с 1,10-фенантролином может быть снижен на порядок по сравнению с результатами, полученными без обработки данных.

Интересной особенностью большинства новых методов аналитической химии является то, что они используют богатый теоретический и экспериментальный опыт своих «предшественников», открывая перед исследователями новые возможности. Одним из примеров можно считать термолинзовую спектрометрию (ТЛС). Она во многом основывается на традиционной спектрофотометрии, но при термолинзовых измерениях аналитическим сигналом является изменение какого-либо свойства поглощающей среды (градиента температуры, показателя преломления и т. п.), вызванное поглощением лазерного излучения. Это дает возможность определять содержания веществ до 10^{-10} – 10^{-11} моль/л и детектировать оптическую плотность до 10^{-8} – 10^{-7} из объемов порядка 10^{-15} л [1–3].

Однако несмотря на большое число аналитических приложений в области ТЛС [2, 3], в литературе практически отсутствуют работы, связанные с использованием в этом методе современных методов и приемов обработки результатов измерений (анализ многокомпонентных смесей и т. п.), широко известных в традиционной спектрофотометрии [4]. На наш взгляд, их применение позволило бы значительно расширить возможности метода ТЛС и сделать его более гибким и удобным для аналитической химии.

Целью данной работы являлось изучение возможности количественного определения содержания компонентов модельной двухкомпонентной системы в ТЛС с использованием метода Фирордта.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реагенты: аскорбиновую кислоту (фармацевтический препарат), аммоний–железо(II) сернокислый (соль Мора) «ос.ч.», 1,10-фенантролин гидрохлорид «ос.ч.», конц. азотную кислоту «ос.ч.», 0,1 М раствор соляной кислоты «х.ч.», ацетат натрия «ос.ч.», бихромат калия «х.ч.».

Методика приготовления трис-1,10-(фенантролина) железа(II). Готовили раствор, содержащий смесь всех реагентов: в мерную колбу на 50 мл помещали 0,15 г ацетата натрия и 0,5 г аскорбиновой кислоты, добавляли 10 мл бидистиллированной воды, 7 мл раствора 1,10-фенантролина с концентрацией $6 \cdot 10^{-2}$ М, 6 мл 0,1 М соляной кислоты и доводили до метки бидистиллированной водой. К 2,5 мл полученного раствора добавляли определенное количество раствора железа(II) (концентрации в пробе $3 \cdot 10^{-7}$ – $1,2 \cdot 10^{-5}$ М) и доводили до 10 мл бидистиллированной водой.

Использована установка двухлазерного термолинзового спектрометра [5]. Термолинза индуцировалась в кювете излучением аргонового ионного лазера *Innova 90-6* (Coherent, США) (ТЕМ₀₀-мода, длины волн и максимальные значения мощности излучения представлены в табл. 1). В качестве зондирующего лазера использовали He–Ne-лазер «SP-106-1» (Spectra Physics, США) с $\lambda' = 632,8$ нм (ТЕМ₀₀-мода, 10 мВт). Оба луча фокусировали кварцевыми линзами с фокусными расстояниями

300 (радиус луча в перетяжке $\omega_0 = 62$ мкм) и 195 мм ($\omega_0' = 38$ мкм) соответственно. Аналитическим сигналом служило изменение интенсивности лазерного излучения в центре луча зондирующего лазера при образовании термолинзы. Управление процессом измерений осуществляли компьютером с процессором типа «Intel® 80486DX2-66» при помощи специальной программы через плату АЦП–ЦАП и блок синхронизации [5]. Измерения термолинзового сигнала и оптической плотности (на спектрофотометре СФ-46) проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время известно большое число методов для анализа смесей с помощью фотометрии [4]. Самые простые из них основаны на том, что молярные коэффициенты поглощения известны заранее. Такими методами являются метод отношения плотностей, различные номографические методы и метод Фирордта. Мы пришли к выводу, что на первом этапе следует использовать метод Фирордта для двухкомпонентных смесей [4], потому что он прост, достаточно точен и соответствует условиям и задаче работы. В качестве модели определяемого компонента выбран комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином, поскольку он имеет максимум полосы поглощения ($\lambda_{max} = 510$ нм) в середине рабочего диапазона длин волн аргонового ионного лазера (470–530 нм) и характеризуется высокими значениями молярного коэффициента поглощения ($\epsilon_{max} = 1,1 \cdot 10^4$ л/(моль·см) [6]) и константы стабильности ($pK_a = 26,2$ [6]). Кроме того, существующие методики термолинзового определения железа(II) по его реакции с 1,10-фенантролином характеризуются высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью [2, 3, 7]. В качестве второго компонента (примеси), имеющего спектр поглощения, перекрывающийся со спектром поглощения основного компонента, выбран бихромат калия, поскольку он также имеет спектральные характеристики поглощения, оптимальные для рабочего диапазона длин волн индуцирующего лазера, а его растворы стабильны в течение времени, необходимого на пробоподготовку и проведение измерений. Расчет равновесных окислительно-восстановительных потенциалов показал, что в используемом диапазоне концентраций обоих соединений и pH раствора (4,9–5,2) их значимого взаимодействия не происходит.

Т а б л и ц а 1

Рабочие длины волн и максимальные мощности аргонового ионного лазера «Innova 90-6» (Coherent, США, ТЕМ₀₀-мода)

λ , нм	P_{max} , мВт
514,5	3500
501,7	580
496,5	900
488,0	2100
476,5	820
472,7	200
465,8	120

Из спектров поглощения и данных термолинзовых измерений растворов индивидуальных соединений рассчитаны величины кажущихся молярных коэффициентов поглощения (460–520 нм) в диапазоне концентраций *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) и бихромата калия (табл. 2). Величины, полученные из данных термолинзовых и спектрофотометрических измерений, отличаются незначимо. Для пересчета термолинзового сигнала в оптическую плотность использовали уравнение [2, 3]

$$S \equiv 2,303EA. \quad (1)$$

Здесь $E = -\frac{dn/dTP}{k\lambda}$ – фактор увеличения чувствительности измерения оптической плотности по сравнению с традиционной спектрофотометрией, где k – коэффициент теплопроводности среды, P – мощность лазерного излучения с длиной волны λ , индуцирующего термолинзу, A – оптическая плотность, dn/dT – температурный градиент показателя преломления среды.

Для определения компонентов модельной смеси при помощи метода Фирордта выбраны длины волн 476,5; 488,0; 501,7 и 514,5 нм как наиболее мощные линии излучения использовавшегося аргонового ионного лазера (табл. 1). Кроме того, в этом диапазоне длин волн коэффициенты молярного поглощения обоих компонентов и их соотношение меняются достаточно сильно (табл. 2). Для выбранных длин волн построены градуировочные зависимости для определения *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) на фоне избытка бихромата калия (постоянная концентрация $2,5 \cdot 10^{-4}$ М) (рисунок). По результатам измерений проведен расчет концентраций компонентов по методу Фирордта:

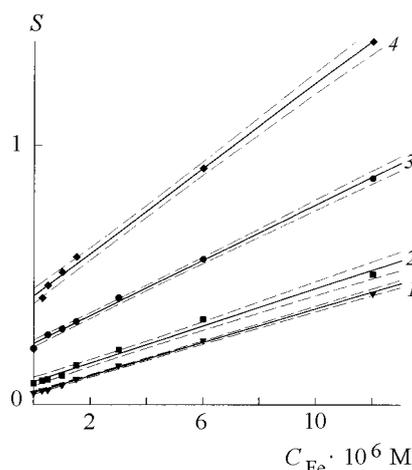
Для определения компонентов модельной смеси при помощи метода Фирордта выбраны длины волн 476,5; 488,0; 501,7 и 514,5 нм как наиболее мощные линии излучения использовавшегося аргонового ионного лазера (табл. 1). Кроме того, в этом диапазоне длин волн коэффициенты молярного поглощения обоих компонентов и их соотношение меняются достаточно сильно (табл. 2). Для выбранных длин волн построены градуировочные зависимости для определения *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) на фоне избытка бихромата калия (постоянная концентрация $2,5 \cdot 10^{-4}$ М) (рисунок). По результатам измерений проведен расчет концентраций компонентов по методу Фирордта:

Таблица 2

Величины кажущихся молярных коэффициентов поглощения ферроина (*трис*-(1,10-фенантролината) железа(II), $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-5}$ М) и бихромата калия ($n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ М), рассчитанные из спектрофотометрических и термолинзовых измерений ($n = 3$; $P = 0,95$)

Длина волны, нм	$\epsilon_{\text{фер}}$, л/(моль·см)	$\epsilon_{\text{бихр}}$, л/(моль·см)	$\epsilon_{\text{фер}}/\epsilon_{\text{бихр}}$
460	8400 ± 100	350 ± 10	24
470	9000 ± 100	280 ± 10	32
476,5*	9300 ± 100	240 ± 10	39
480	9400 ± 100	210 ± 10	45
488,0*	9600 ± 100	160 ± 10	60
490	9500 ± 100	150 ± 10	63
500	9800 ± 100	90 ± 7	109
501,7*	9900 ± 100	80 ± 7	124
510	10100 ± 100	50 ± 5	202
514,5*	10000 ± 100	40 ± 5	250
520	9500 ± 100	30 ± 5	317

* величины ϵ рассчитаны из данных как термолинзовых, так и спектрофотометрических измерений, в противном случае использованы только спектрофотометрические измерения.



Градуировочные кривые термолинзового определения Fe(II) в виде *трис*-(1,10-фенантролината) на фоне $2,5 \cdot 10^{-4}$ М бихромата калия при различных длинах волн индуцирующего лазера: 1 – $\lambda = 514,5$ нм, $P = 28$ мВт; 2 – $\lambda = 501,7$ нм, $P = 31$ мВт; 3 – $\lambda = 488,0$ нм, $P = 39$ мВт; 4 – $\lambda = 476,5$ нм, $P = 56$ мВт

$$c_A = \frac{\begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ k & A & i \\ B & & \end{matrix} - \begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ i & A & k \\ B & & \end{matrix}}{\begin{pmatrix} \circ & \circ & \circ \\ i & k & - \\ A & B & A & B \end{pmatrix} l} \quad c_B = \frac{\begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ i & A & k \\ A & & \end{matrix} - \begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ k & A & i \\ A & & \end{matrix}}{\begin{pmatrix} \circ & \circ & \circ \\ i & k & - \\ A & B & A & B \end{pmatrix} l}$$

где c_A и c_B – концентрации компонентов; $\begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ i & k & - \\ A & B & A & B \end{matrix}$ и $\begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ i & A & k \\ A & & \end{matrix}$ – их молярные коэффициенты поглощения при длинах волн λ_i и λ_k . Результаты представлены в табл. 3. Кроме того, по результатам экспериментов оценены метрологические характеристики определения железа в виде предварительно синтезированного *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) (табл. 4).

Видно, что для приведенных пар длин волн значения концентраций, рассчитанных по методу Фирордта, хорошо совпадают с ожидаемыми значениями (табл. 3). При этом для малых содержаний железа(II), близких к нижней границе определяемых содержаний, ошибка определения увеличивается. Кроме того, критерий выбора длин волн для расчетов по методу Фирордта для фотометрических измерений [4] справедлив и для термолинзовой спектрометрии: наилучшие по воспроизводимости и чувствительности результаты получены для пары длин волн 476,5 и 514,5 нм, для которых максимальна

$$\text{величина } \begin{matrix} \circ & \circ & \circ \\ i & k & - \\ A & B & A & B \end{matrix}.$$

Сравнение метрологических характеристик, полученных при использовании метода Фирордта, с данными без обработки (табл. 4) показывает, что обработка данных во всех случаях приводит к снижению предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний железа. При использовании оптимальной пары длин волн 476,5 и 514,5 нм чувствительность определения увеличивается на порядок. В целом результаты проведенных модельных эк-

Т а б л и ц а 3

Определение концентраций *трис*-(1,10-фенантролина) железа(II) и бихромата калия ($2,5 \cdot 10^{-4}$ М) методом Фирордта из данных термолинзовых измерений ($n = 3; P = 0,95$)

Введено C_{Fe}, M	Найдено			
	$\lambda_i = 514,5 \text{ нм}; \lambda_k = 476,5 \text{ нм}$		$\lambda_i = 514,5 \text{ нм}; \lambda_k = 488,0 \text{ нм}$	
	C_{Fe}, M	$C_{бихр}, M$	C_{Fe}, M	$C_{бихр}, M$
0	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
$3 \cdot 10^{-7}$	$(6 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 5) \cdot 10^{-7}$	$(3,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-7}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-6}$	$(9,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
$3,0 \cdot 10^{-6}$	—	—	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
$6,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$

Т а б л и ц а 4

Метрологические характеристики определения железа в виде предварительно синтезированного *трис*-(1,10-фенантролина) железа(II) с использованием метода Фирордта; концентрация бихромата калия в пробе $2,5 \cdot 10^{-4}$ М

Пара длин волн, нм	$\Delta\lambda$, нм		Предел обнаружения, М	Нижняя граница определяемых содержаний, М
Без использования метода Фирордта; 514,5 нм, $P = 80$ мВт			$3 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
514,5 и 501,7 нм	12,8	0,4	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
488,0 и 476,5 нм	11,5	0,8	$8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
501,7 и 488,0 нм	13,7	0,8	$7 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
514,5 и 488,0 нм	26,5	1,2	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
501,7 и 476,5 нм	25,2	1,6	$5 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$
514,5 и 476,5 нм	38,0	2,0	$3 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$

спериментов показывают, что в термолинзовой спектроскопии могут быть с успехом использованы приемы и методы математической обработки, применяющиеся в традиционной спектрофотометрии. В дальнейшем представляется интересным расширить диапазон методов, применяемых в традиционной спектрофотометрии для опре-

деления смесей компонентов с перекрывающимися спектрами поглощения. Это значительно расширит круг задач, решаемых при помощи термолинзовой спектроскопии, прежде всего, в области определения малых содержаний органических веществ, где особенно необходима селективность определения.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-03-32827а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия. Под ред. Д.М. Клайджера М., 1988. С. 519.
2. Snook R.D., Lowe R.D. // Analyst. 1995. **120**. P. 2051.
3. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск, 1992.
4. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1986.
5. Abroskin A.G., Belyaeva T.V., Filichkina T.V., Ivanova E.K., Proskurnin M.A., Savostina V.M., Barbalat Yu.A. // Analyst. 1992. **117**. P. 1957.
6. Schilt A. Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds. Oxford, 1969.
7. Филичкина В.А., Аброскин А.Г., Прокурнин М.А., Савостина В.М. // ЖАХ. 1992. **47**. С. 1417.

Поступила в редакцию 18.05.99