

УДК 535.8:543.420.62;543.422.5;543.432

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОКРАШЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

М.А. Проскурнин, А.П. Смирнова, Н.Ю. Рагозина

(кафедра аналитической химии; e-mail: michael@analyt.chem.msu.ru)

Термолинзовая спектрометрия использована для определения следов органических растворителей и НПAB, влияющих на термооптические свойства воды. В присутствии инертных окрашенных соединений (для увеличения чувствительности термооптических измерений) пределы обнаружения этанола и ДМСО равны 0,3% (6×10^{-2} моль/л) и 0,04% (3×10^{-3} моль/л) соответственно. Пределы обнаружения НПAB Tween-80, Triton X-100 и Brij-35 составляют $n \times 10^{-3}$ моль/л.

В настоящее время основная область применения термооптической спектроскопии – высокочувствительное детектирование в высокоэффективной жидкостной хроматографии, проточном анализе и капиллярном электрофорезе, а также высокочувствительное фотометрическое определение различных соединений [1]. Однако четко просматривается тенденция использования термолинзовой спектрометрии, а также других термооптических методов в фундаментальном анализе, где в наибольшей мере проявляются их достоинства как неdestructивных методов молекулярной оптической спектроскопии поглощения, пригодных для определения большинства поглощающих соединений с высокой чувствительностью [2], а также для “нефотометрических” термооптических измерений [3].

Термолинзовая спектрометрия применима не только для измерения оптической плотности, но и для определения термооптических характеристик среды, таких как показатель преломления, вязкость, теплопроводность и др., что позволяет изучать неокрашенные соединения, влияющие на свойства и структуру воды [1, 2]. Представляет интерес использовать термолинзовую спектрометрию для определения малых количеств органических соединений в воде, а также для исследования коллоидных сред, в частности систем, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ), поскольку они, воздействуя на структуру воды, изменяют термооптические характеристики среды [4] и влияют на термолинзовый эффект [5].

Цель данной работы состояла в оценке возможностей термолинзовой спектрометрии при определении следовых количеств органических растворителей и неионогенных поверхностно-активных веществ

(НПАВ) по их влиянию на термооптические характеристики воды.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители. В работе использовали следующие растворители: дистиллированную воду (рН 5,8); бидистиллированную воду с удельным сопротивлением не менее 18 МОм×см; хлороформ (“ч.д.а.”), этанол, ректификат ($t_{\text{кип}} = 78,4^\circ\text{C}$); ДМСО (перегнанный). Использовали следующие реагенты и их базовые растворы: бихромат калия (“х.ч.”, $4,2 \times 10^{-3}$ М раствор); раствор железа(III) (ГСО) с концентрацией ионов железа 1 мг/мл; 20%-й раствор роданида калия (“х.ч.”); $3,3 \times 10^{-5}$ М раствор *трис*-(1,10-фенантролина) железа(II); 3×10^{-5} М раствор *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III); сульфат кобальта(II) семиводный, 2×10^{-2} М, Triton X-100 (*Sigma, Molecular Biology Product*; США), 100%; Brij-35, “х.ч.”, 20%-й раствор; Tween-80, “х.ч.”, 100%-й раствор. Все растворы готовили растворением точных навесок реагентов в бидистиллированной воде для термолинзовых измерений и в дистиллированной воде для спектрофотометрических измерений. Рабочий раствор ферроина 200 нг/мл готовили разведением в 100 раз стандартного раствора с концентрацией 20 мг/мл. Рабочий раствор бихромата $8,4 \times 10^{-5}$ М готовили разведением исходного раствора в 50 раз. *Трис*-(2-нитрозо-1-нафтолат) кобальта(III) синтезировали по следующей методике [6]: навеску (0,5 г) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 200 мл воды с 5 мл HCl (плотность $1,17 \text{ г/см}^3$) и нагревали до 70°C . Медленно приливали, помешивая, 100 мл 2%-го 2-нитрозо-1-нафтола. Затем раствор слегка нагревали и осадок *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) отфильтро-

вывали на воронке Бюхнера. Полученный комплекс очищали от избытка реагента, промывая его сначала 40 мл HCl (1:4), затем 60 мл воды, затем 40 мл раствора KOH (0,006 M) и наконец водой до бесцветного фильтрата. Выход продукта составил 75% после очистки от избытка реагента. Величина молярного коэффициента в максимуме поглощения (535 нм, $1,0 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) совпала с литературными данными [7]. Далее все концентрации, выраженные в процентах, означают массовые проценты НПАВ.

Методики. Для построения градуировочных графиков по НПАВ (Triton X-100, Brij-35 и Tween-80) брали аликвоту раствора НПАВ, добавляли 1 мл раствора бихромата калия ($4,2 \times 10^{-4}$ M) и доводили объем до 10 мл бидистиллированной водой. Растворы гомогенизировали на ультразвуковой бане в течение 5 мин непосредственно перед определением. Для приготовления водно-органической смеси брали от 0,2 до 20 мл этанола или ДМСО и доводили объем до 100 мл бидистиллированной водой. Для термолинзовых измерений смешивали 10 мл рабочего раствора ферроина (8×10^{-6} моль/л) или бихромата калия (8×10^{-5} моль/л) с 10 мл водно-органической смеси. Измерения проводили через 30 мин после приготовления образцов.

Вспомогательные измерения. Для спектрофотометрических измерений использовали спектрофотометр СФ-46 с кварцевыми кюветами (длина оптического пути 1 см). Для измерений pH среды использовали универсальный иономер ЭВ-74 со стеклянным pH-селективным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Точность измерения pH $\pm 0,05$. Для измерения плотности растворов использовали набор ареометров (КЛП Урометр ГОСТ 1032-60). Показатели преломления измеряли на рефрактометре РФ-22 (Россия). Все растворы гомогенизировали на ультразвуковой бане "Branson 2510" (США).

Термолинзовые измерения. Использовали двухлазерный параллельно-лучевой термолинзовый спектрометр с одноканальной системой регистрации [8]. Термолинза индуцировалась Ag⁺-лазером (Innova 90-6, Coherent, США; $\lambda_e = 488,0$ и $514,5$ нм; максимальная мощность излучения 450 мВт); зондирующий He-Ne-лазер (SP 106-1, Spectra Physics, США), мощность 10 мВт ($\lambda_p = 632,8$ нм); минимальное относительное стандартное отклонение измерений на спектрометре составило 0,01–0,02 [8]. Термолинзовый сигнал измеряли в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Обработка результатов измерений. Единичное k -ое измерение образца на термолинзовом спектрометре представляет собой последовательность циклов $r = 50$ – 100 включения-выключения индуцирующего лазера, позволяющую получить серию термолинзовых сигналов [$\vartheta_{k1}, \vartheta_{k2} \dots \vartheta_{ki} \dots \vartheta_{kr}$], вычисленных из уравнения:

$$\vartheta_k = \frac{I_{\text{выкл}} - I_{\text{вкл}}}{I_{\text{вкл}}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{выкл}}$ и $I_{\text{вкл}}$ – интенсивности в центре зондирующего луча без термолинзы и развившейся термолинзы соответственно. Измеряют следующие параметры: усредненный сигнал образца, воспроизводимость (отклонение значения сигнала от цикла к циклу):

$$\bar{\vartheta}_k = \frac{\sum_{i=1}^r \vartheta_{ki}}{r} \text{ и } s_{r\vartheta} = \frac{\sum_{i=1}^r (\bar{\vartheta}_k - \vartheta_{ki})^2}{\bar{\vartheta}_k (n-1)} \times 100\%. \quad (2)$$

Для пересчета сигнала ϑ в оптическую плотность A используют уравнение [2]:

$$\vartheta = \left(1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 - 1, \quad (3)$$

где V – расстояние между перетяжкой зондирующего луча и кюветой с образцом, m – соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в образце. Величина аналитического сигнала θ термолинзы определяется как

$$\theta = 2,303 E_0 P_e A = EA, \quad (4)$$

где E – фактор чувствительности термооптических измерений (увеличение чувствительности по сравнению с традиционной спектрофотометрией), P_e – мощность индуцирующего термолинзу лазерного излучения с длиной волны λ_e , A – оптическая плотность. Теоретическое значение фактора увеличения чувствительности в используемых средах, нормированное на лазерную мощность, рассчитывают как

$$E_0 = - \frac{dn/dT}{k \lambda_e},$$

где dn/dT – температурный градиент показателя преломления и k – коэффициент теплопроводности среды. Экспериментальное значение факторов чувстви-

тельности E_0 и E определяли из соотношения коэффициентов чувствительности спектрофотометрических и термолинзовых градуировочных кривых.

Для обработки самих сигналов ϑ_k последовательно производят n (до 10) повторяющихся измерений образца с концентрацией исследуемого компонента c , получая серию вычисленных по предыдущему уравнению значений $[\theta_1, \theta_2 \dots \theta_3, \dots \theta_n]$. Для оценки воспроизводимости измерений вычисляют величину среднего сигнала образца с данной концентрацией c $\bar{\theta}(c)$ и относительное стандартное отклонение:

$$\bar{\theta}(c) = \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j}{n} \quad \text{и} \quad s_r = \frac{\sum_{j=1}^n (\theta(c) - \theta_j)^2}{(n-1)\theta(c)} \times 100\%$$

В случае времяразрешенных экспериментов уравнение имеет вид [1, 2]:

$$I_{\text{фот}}(t) = I_{\text{фот0}} \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2$$

Результаты и их обсуждение

Определение органических растворителей. В качестве модельных взяты системы этанол – вода и ДМСО – вода. Для увеличения чувствительности измерения в системы включили окрашенные соединения, не вступающие в химические реакции с участниками выбранных систем – комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и бихромат калия. Опти-

мальные концентрации ферроина и бихромата калия составляют 4×10^{-6} и 4×10^{-5} моль/л соответственно. Содержание органического компонента варьировали в интервале концентраций от 0,01 до 40%. По полученным данным построены кривые зависимости термолинзового сигнала от содержания органических веществ, которые характеризуются хорошей линейностью (коэффициенты корреляции $>0,98$) и воспроизводимостью (табл. 1). Пределы обнаружения этанола и ДМСО составляют 0,3 и 0,04% соответственно.

Определение неионогенных ПАВ. Анализ литературных данных [1, 2, 5, 9] показал, что целесообразно использовать термолинзовый сигнал как функцию термооптических характеристик среды для определения НПАВ, так как их присутствие значительно сказывается на термооптических свойствах воды. Для изучения были выбраны такие распространенные и доступные НПАВ, как монооктиловый эфир полиэтиленгликоля (Triton X-100), лауриловый эфир полиоксиэтилена (23) (Brij-35) и сорбитанмоноолеат полиоксиэтилена (20) (Tween-80). Зависимость термолинзового сигнала от концентрации НПАВ линейна, хотя сами значения сигнала (0,006–0,02) находятся вне диапазона максимальной инструментальной точности спектрометра. Для снижения ошибки измерений, как и в случае определения органических растворителей, использовали инертные окрашенные соединения, увеличивающие оптическую плотность и, следовательно, термолинзовый сигнал. Метрологические характеристики определения НПАВ в присутствии бихромата калия (4×10^{-5} моль/л) представлены в табл. 2. Более низкий предел обнаружения в случае Brij-35 по сравнению с Tween-80 и Triton X-100 можно объяснить

Т а б л и ц а 1

Метрологические характеристики термолинзового определения этанола и ДМСО по изменениям термооптических характеристик среды. Длина волны 514,5 нм. Мощность излучения индуцирующего лазера 45 мВт

Определяемое соединение (добавка)	Уравнение градуировочной кривой	Коэффициент корреляции	Предел обнаружения
Этанол (ферроин)	$\vartheta = (0,032 \pm 0,005)c + (0,74 \pm 0,01)$	0,999	0,5%
Этанол ($K_2Cr_2O_7$)	$\vartheta = (0,042 \pm 0,002)c + (0,049 \pm 0,005)$	0,979	0,3%
ДМСО (ферроин)	$\vartheta = (0,064 \pm 0,001)c + (1,01 \pm 0,01)$	0,999	0,05%
ДМСО ($K_2Cr_2O_7$)	$\vartheta = (0,043 \pm 0,002)c + (0,057 \pm 0,003)$	0,997	0,04%

Т а б л и ц а 2

Метрологические характеристики определения НПАВ при помощи термолинзовой спектроскопии и ККМ исследуемых соединений (длина волны излучения 514,5 нм, мощность излучения индуцирующего лазера 45 мВт, $T = 20^\circ \text{C}$)

НПАВ	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции	Предел обнаружения, мг/мл
Triton X-100	$\vartheta = (0,44 \pm 0,01)c + (0,94 \pm 0,02)$	0,94	3×10^{-1}
Tween-80	$\vartheta = (0,40 \pm 0,01)c + (0,83 \pm 0,02)$	0,94	3×10^{-1}
Brij-35	$\vartheta = (0,83 \pm 0,01)c + (0,69 \pm 0,02)$	0,95	1×10^{-2}

наиболее сильным влиянием этого НПАВ на термооптические свойства среды, что подтверждает сравнение коэффициентов чувствительности.

Близость предела обнаружения к ККМ в случае Triton X-100 служит подтверждением того, что термолинзовая спектроскопия позволяет определять концентрации этих НПАВ вплоть до уровня, который значительно влияет на термооптические характеристики среды. Однако для двух других НПАВ полученные пределы обнаружения достаточно сильно отличаются от ККМ. На наш взгляд, эти результаты объясняются достаточно сложной зависимостью воспроизводимости измерений от концентрации.

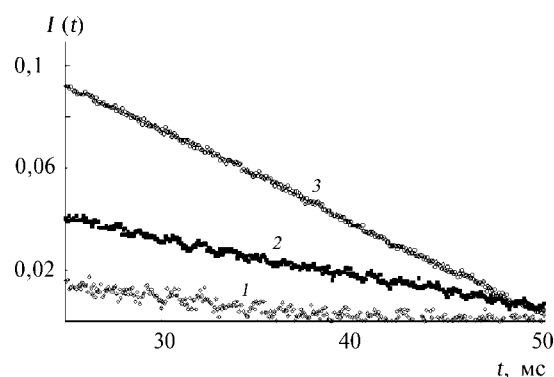
Времяразрешенная термолинзовая спектроскопия. Одним из альтернативных вариантов проведения термолинзовых измерений является времяразрешенная термолинзовая спектроскопия [1]. Она основана на регистрации зависимости фокусного расстояния развивающейся термолинзы от времени. Время отклика в этом случае составляет 1–50 мс, что примерно на порядок меньше, чем для обычных термолинзовых измерений. Времяразрешенную термолинзовую спектроскопию используют как метод детектирования в хроматографии или регистрации кинетических процессов [1, 2]. В данной работе мы оценили возможность использования этого варианта термолинзовых измерений для определения НПАВ. На рисунке представлены кривые зависимости термолинзового сигнала от времени для различных концентраций Brij-35.

По наклонам кривых развития термолинзы в диапазоне 25–50 мс оценен предел обнаружения Brij-35, который составил 0,05% (0,5 мг/мл), что совпадает со значением, полученным при определении этого ПАВ из традиционных термолинзовых измерений

(табл. 2). Однако рассматриваемый подход имеет преимущество в скорости измерений (20–100 мс на одну точку для стационарных измерений против 800 мс). Кроме того, в случае времяразрешенных измерений термолинзовый сигнал бидистиллированной воды составляет 5×10^{-6} , а при традиционных измерениях – 6×10^{-3} . Подобное снижение сигнала контрольного опыта при практически неизменном коэффициенте чувствительности позволяет надеяться на значительное увеличение чувствительности определения ПАВ при помощи времяразрешенных измерений в оптимальных условиях.

Показано, что термолинзовая спектроскопия может быть использована для определения ПАВ в водной среде по изменению ее термооптических характеристик.

Наиболее интересной, по нашему мнению, особенностью термолинзового метода определения ПАВ и органических соединений является то, что, будучи,



Кривые развития термолинзы от времени для различных концентраций Brij-35 в присутствии $4,2 \times 10^{-5}$ М бихромата калия: (1) в отсутствие НПАВ; (2) 0,25%; (3) 1%

по сути, фотометрическим, он позволяет определять микроколичества не поглощающего и не участвующего в какой-либо реакции вещества только по изменению термооптических характеристик среды. Дополнительным преимуществом является возможность расчета физико-химических констант из данных эксперимента, что было реализовано на примере расчета температурного градиента показателя

преломления водных растворов ПАВ. В дальнейшем планируется расширить число исследуемых ПАВ, а также изучить системы, включающие несмешивающиеся с водой органические растворители (бензол, толуол), что, возможно, позволит разработать методы определения малых остаточных количеств органических веществ в водных растворах практически без пробоподготовки.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 98-03-32827а и № 01-03-33149а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bialkowski S.E.* Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. N.Y., 1996.
2. *Snook R.D., Lowe R.D.* // *Analyst.* 1995. **120**. P. 2051.
3. *Lima S.M., Sampaio J.A., Catunda T., Bento A.C., Miranda L.C.M., Baesso M.L.* // *J. Non-Cryst Solids.* 2000. **273**. P. 215.
4. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
5. *Tran C.D., van Fleet T.A.* // *Anal. Chem.* 1988. **60**. P. 2478.
6. *Филичкина В.А., Аброскин А.Г., Барбалат Ю.А., Беляева Т.В., Проскурнин М.А., Савостина В.М.* // *ЖАХ.* 1992. **47**. С. 503.
7. *Пятницкий И.В.* Аналитическая химия кобальта. М., 1965.
8. *Проскурнин М.А., Аброскин А.Г., Радушкевич Д.Ю.* // *ЖАХ.* 1999. **54**. С. 101.
9. *Baptista M., Tran C.* // *J. Phys. Chem.* 1997. **101**. P. 4209.

Поступила в редакцию 25.10.02

DETERMINATION OF UNCOLOURED ORGANIC COMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTIONS BY THERMAL LENSING

M.A. Proskurnin, A.P. Smirnova, N.Yu. Ragozina

(Division of Analytical Chemistry)

Thermal-lens spectrometry was used for determining trace organic solvents and nonionic surfactants affecting thermo-optical properties of water. In the presence of inert colourants (for increasing the sensitivity of thermal-lens measurements), the limits of detection of ethanol and DMSO are 0.3% (6×10^{-2} mol/L) and 0.04% (3×10^{-3} mol/L), respectively. The limits of detection of nonionic surfactants Tween-80, Triton X-100 и Brij-35 are $n \times 10^{-3}$ mol/L.