

УДК 535.8:543.420.62;543.422.5;543.432

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ НА ПРИМЕРЕ ТРИС-(2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛАТА) КОБАЛЬТА(III)

А.П. Смирнова, Р.Ю. Шимко, М.А. Проскурнин

(кафедра аналитической химии)

Подобраны оптимальные параметры термолинзового спектрометра, предотвращающие возникновение конвекции в органических растворителях и не влияющие на инструментальную чувствительность и воспроизводимость термолинзовых измерений в двухфазных системах. Исследована скорость массопереноса трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) в толуоле в зависимости от исходной концентрации кобальта в водном растворе, расстояния до поверхности раздела фаз и показано согласие экспериментальных данных с моделью на основе уравнения Фика. Предел обнаружения кобальта при помощи термолинзовой спектрометрии составляет $1,0 \times 10^{-8}$ М, диапазон определяемых содержаний $2,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ М.

Изучение молекулярных и структурных свойств поверхностей раздела жидкость–жидкость остается одной из наиболее важных проблем при исследовании многих природных и синтетических химических систем. Для изучения явлений на поверхности раздела фаз необходимы методы, не только обеспечивающие селективность определения, но и обладающие высокой чувствительностью и позволяющие в реальном времени следить за динамикой процессов. Для решения этой задачи используют метод квазиупругого лазерного рассеяния [1, 2], флуоресцентную спектроскопию с полным внутренним отражением [3], лазерную спектроскопию [4, 5], сканирующую электрохимическую микроскопию [6]. В последнее время в этой области начинают распространяться фототермические методы (термолинзовая спектрометрия [7] и термолинзовая микроскопия [8, 9]). Термолинзовая спектрометрия, совмещающая принципы традиционной спектрофотометрии и термооптической регистрации сигнала и обладающая высокой чувствительностью, локальностью и разрешающей способностью, представляет собой привлекательный инструмент для изучения процессов, идущих вблизи поверхности раздела фаз жидкость–жидкость.

Данная работа посвящена исследованию двухфазных систем жидкость–жидкость, изучению процессов экстракции и комплексообразования на границе раздела фаз с помощью термолинзовой спектрометрии как современного метода молекулярной спектроскопии поглощения на примере реакции комплексообразования кобальта(II) с 2-нитрозо-1-нафтолом.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Все предварительные измерения на этапе спектрофотометрических исследований проводили на спектрофотометрах КФК-3 и “Shimadzu UV-VIS Recording UV 2201” (интервал длин волн 400–700 нм). Для термолинзовых измерений использована установка лазерного термолинзового спектрометра, параметры которого приведены в таблице [15]. Термолинза индуцируется в кварцевой кювете ($l = 1$ см) излучением аргонового ионного лазера “Innova 90-6” (“Coherent”, США) с $\lambda = 488$ нм (TEM₀₀-мода, мощность в кювете с образцом 100 мВт). В качестве зондирующего лазера использован He–Ne-лазер “SP-106-1” (“Spectra Physics”, США), 632,8 нм (TEM₀₀-мода, $P_{\max} = 10$ мВт). Сигнал (интенсивность в центре луча) с фотодиода подается на плату АЦП–ЦАП компьютера типа IBM PC/AT. Для компьютерной синхронизации процесса измерений использовали специальную программу [16]. Относительное стандартное отклонение измерений на спектрометре составило 0,01–0,02. Измерения термолинзового сигнала проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Растворители и реагенты. Растворители, использованные в работе: толуол (для спектрофотометрии); дистиллированная вода (рН 5,8); бидистиллированная вода (удельное сопротивление не менее 18 МОм·см); фосфатные буферные растворы (рН 7,05). Дополнительную очистку растворителей не проводили. Реагенты, использованные в работе: 2-нитрозо-1-нафтол (“ч.д.а.”, рабочая концентрация в толуоле $1,2 \times 10^{-5}$ М); кобальт(II), зондирующего стандартный

Параметры конфигурации двулучевого термолинзового спектрометра

Индуцирующий лазер	длина волны (λ_e , нм)	514,5
	фокусное расстояние фокусирующей линзы (f_e , мм)	300
	конфокальное расстояние ($z_{c,e}$, мм)	6,4
	мощность лазерного излучения в ячейке (P_e , мВт)	80–500
	диаметр поперечного сечения луча лазера в перетяжке ($2 \times \omega_{0e}$, мкм)	64,5
Зондирующий лазер	длина волны (λ_p , нм)	632,8
	фокусное расстояние фокусирующей линзы (f_p , мм)	185
	конфокальное расстояние ($z_{c,p}$, мм)	0,9
	мощность лазерного излучения в ячейке (P_p , мВт)	3
	диаметр поперечного сечения луча лазера в перетяжке ($2 \times \omega_{0p}$, мкм)	27
Геометрические параметры	длина оптического пути (l , мкм)	100
	расстояние между ячейкой и детектором, см	180
	соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в кювете, m	2,85
	относительное расстояние от перетяжки индуцирующего лазера до кюветы, V	3,93
	частота прерывателя (ψ , Гц)	2

образец состава ГСО (1 мг/см³ кобальта, рабочая концентрация в воде 4×10^{-5} М); 2-нитрозо-1-нафтол очищали по методике [11].

Методика 1. Определение взаимной растворимости растворителей в системе толуол-вода. В делительную воронку помещали 15 мл воды и 15 мл толуола, в течение 10 мин проводили экстракцию. После полного расслоения двух фаз через 40 мин измеряли термолинзовый сигнал каждой фазы. В качестве инертных соединений для воды использовали фенантролилат железа (0,4 мг/л), для толуола – 2-нитрозо-1-нафтолат кобальта ($5,1 \times 10^{-7}$ М).

Методика 2. Определение оптимальной мощности индуцирующего излучения. В кварцевую кювету помещали 1,4 мл фосфатного буферного раствора, затем 1,4 мл толуола, содержащего 2-нитрозо-1-нафтол (1×10^{-5} М). Фазы при этом не смешивались, а луч лазера проходил через органическую фазу (0,3 мм от поверхности раздела). Термолинзовый сигнал измеряли при условии $P_e \times c = \text{const}$. Мощность индуцирующего лазера (P_e) варьировали от 30 до 240 мВт. Концентрацию кобальта в водной фазе меняли от $4,6 \times 10^{-6}$ до $5,7 \times 10^{-7}$ М.

Методика 3. Исследование массопереноса трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) Со от расстояния до границы раздела фаз. В кварцевую кювету помещали 1,4 мл фосфатного буферного раствора, затем 1,4 мл толуола, содержащего 1×10^{-5} М 2-нитрозо-1-нафтола. Фазы при этом не смешивались, а луч лазера проходил через органическую фазу. С помощью микропипетки в водную фазу добавляли 20 мкл рабочего раствора кобальта 4×10^{-5} М и начинали отсчет времени. Термолинзовый сигнал снимали в органической фазе, варьируя расстояние от точки прохождения луча лазера до поверхности раздела фаз жидкость–жидкость (0–4 мм, с шагом от 0,1 до 1 мм). Измерения проводили в течение 20 мин. Рабочая длина волны (λ_e) составляла 514,5 нм. Мощность индуцирующего лазера $P_e = 60$ мВт.

Параметры развития термолинзового сигнала. Единичное измерение образца представляет собой аппаратный сигнал ϑ , вычисленный по уравнению:

$$\vartheta = \frac{I_p(0) - I_p(\infty)}{I_p(\infty)}, \quad (1)$$

где $I_p(0)$ – интенсивность зондирующего излучения в отсутствие термолинзы (при закрытой шторке модулятора); $I_p(\infty)$ – интенсивность зондирующего излучения при полном развитии термолинзы (полностью открытая шторка модулятора). В качестве аналитического термолинзового сигнала использовали величину

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

где P_e – мощность излучения, индуцирующего термолинзу (Вт); A – оптическая плотность образца (среды); E_0 – фактор увеличения чувствительности ТЛС, по сравнению с традиционной спектрофотометрией для единичной мощности индуцирующего излучения, равен

$$E_0 = (-dn/dT) / \lambda_e k. \quad (3)$$

Здесь λ_e – длина волны индуцирующего лазера, dn/dT – температурный градиент показателя преломления и k – коэффициент теплопроводности. Взаимосвязь аналитического (θ) и аппаратного (ϑ) сигналов определяется уравнением

$$\vartheta = (1 - B\theta)2 - 1, \quad (4)$$

где B – геометрическая константа спектрометра:

$$B = 1/2 \arctg[2mV/(1 + 2m + V^2)], \quad (5)$$

учитывающая расстояние между перетяжкой зондирующего луча и кюветой с образцом V (в единицах конфокальных расстояний индуцирующего лазера) и соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в образце m .

Кривая циклического развития термолинзового сигнала в двулучевой модулируемой схеме термолинзового спектрометра представлена на рис. 1. Единичное k -е измерение сигнала θ на термолин-

зовом спектрометре – последовательность $r = 50$ – 100 циклов, дающая серию термолинзовых сигналов $[i_{k1}, i_{k2} \dots i_{kr} \dots i_{kr}]$, вычисленных по уравнению (2). Основными параметрами этой кривой являются: n_0 – число считываемых точек на этапе формирования термолинзы; τ_0 – время считывания на этапе формирования термолинзы (мс); n – число считываемых точек при измерении равновесной термолинзы; τ – задержка, максимальное время измерения термолинзы за один цикл модулятора (мс); δ – максимальное отличие между двумя последовательными измерениями термолинзового сигнала (%).

В случае времяразрешенных экспериментов $n = 0$ и $\tau = 0$, уравнение (6) имеет вид [1, 2]

$$I_{\text{вкл}}(t) = I_{\text{вкл}} \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctg \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (6)$$

где t_c – характеристическое время развития термолинзы (с):

$$t_c = \omega_{0e}^2 / D_T, \quad (7)$$

где ω_{0e} – радиус луча индуцирующего лазера в перетяжке, D_T – коэффициент температуропроводности среды, рассчитанный по уравнению

$$D_T = k / C_p \rho, \quad (8)$$

где C_p – изобарная теплоемкость, ρ – плотность среды.

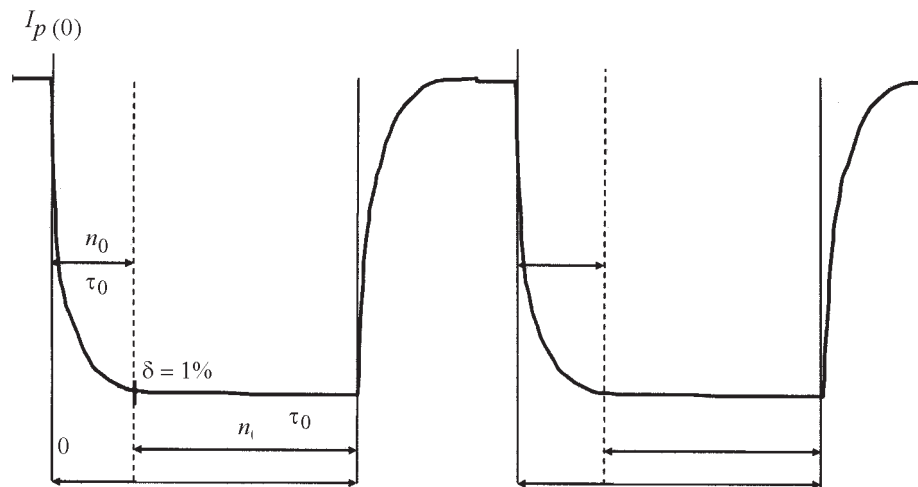


Рис. 1. Параметры развития термолинзового сигнала. I – интенсивность, n_0 – число считываемых точек, n – число считываемых точек при образовании термолинзы, t_0 – время считывания (мс), t – задержка (мс), d – интервал попадания (%)

Результаты и их обсуждение

Исследование взаимной растворимости в системе толуол–вода. С помощью инертных соединений, *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) для воды и *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) для толуола оценили разницу термолинзовых сигналов обеих фаз до и после контакта (методика 1). Термолинзовые сигналы фаз до и после контакта отличались незначительно, откуда следует, что взаимная растворимость фаз не вносит вклада в формирование сигнала.

Мощность индуцирующего излучения. Термолинзовые измерения (методика 2) проводили при условии $P_e \times c = \text{const}$, где c – концентрация C_0 в водной фазе. Величина начального сигнала возрастает пропорционально увеличению мощности, а коэффициент наклона кривых пропорционален концентрации C_0 . Однако кроме увеличения чувствительности с возрастанием мощности проявляются конвекционные колебания и увеличиваются флуктуации сигнала. Для дальнейших экспериментов выбрана мощность излучения (P_e), равная 60 мВт, что обеспечивает достаточную чувствительность термолинзовых измерений (рост чувствительности по сравнению с традиционной спектрофотометрией $2,303E_0P_e = 20$) при достаточно малой амплитуде короткопериодических флуктуаций сигнала.

Конвекция. При термолинзовых измерениях в органической фазе кривые развития сигнала характеризуются конвекционными колебаниями с постоянным периодом и достаточно невоспроизводимой амплитудой (рис. 2, а). Период колебаний линейно зависит от концентрации комплекса в органической фазе: с возрастанием концентрации комплекса C_0 в водной фазе период колебаний термолинзового сигнала в органической фазе уменьшается. Величина периода колебаний совпадает с существующими данными для толуола [12]. Конвекция является отрицательным фактором, искажающим линейный рост сигнала, поэтому ее необходимо устранить или снизить до минимума. Однако в существующих работах, посвященных исследованию конвекции в термолинзовой спектрометрии, основное внимание уделяется только изучению природы конвекции, а конструктивных способов ее устранения не предлагается [12–14].

Мы исследовали изменения амплитуды конвекционных колебаний от параметров измерения термолинзового сигнала в использовавшемся спектрометре. В отличие от большинства приборов для термооптических измерений, использующих только один параметр прерывателя (частоту прерывания), разработанный нами спектрометр позволяет более гибко варьировать все составляющие цикла развития–рас-

сасывания термолинзы (рис. 1). Однако для большинства исследований используются однофазные водные системы, где нет необходимости в такой тонкой настройке. Стандартные настройки спектрометра ($\tau = 900$ мс, $n = 900$, $\tau_0 = 500$ мс и $n_0 = 900$) обеспечивают достаточно высокую чувствительность термолинзовых измерений, однако не препятствуют значительной конвекции.

Для возникновения устойчивой конвекции необходимо определенное время облучения и нагрева среды индуцирующим лазером [12]. Поэтому, чтобы предотвратить конвекцию, необходимо уменьшить общее время цикла (τ) и снизить значения всех параметров кривой развития термолинзового сигнала (рис. 1). Нижние границы значений определяются воспроизводимостью сигнала. Мы предположили, что снижение общего времени цикла (τ) и числа считываний (n) может привести к снижению неравномерного нагрева и конвективных колебаний.

Термолинзовый сигнал измеряли в органической фазе (толуол), что позволило уменьшить время

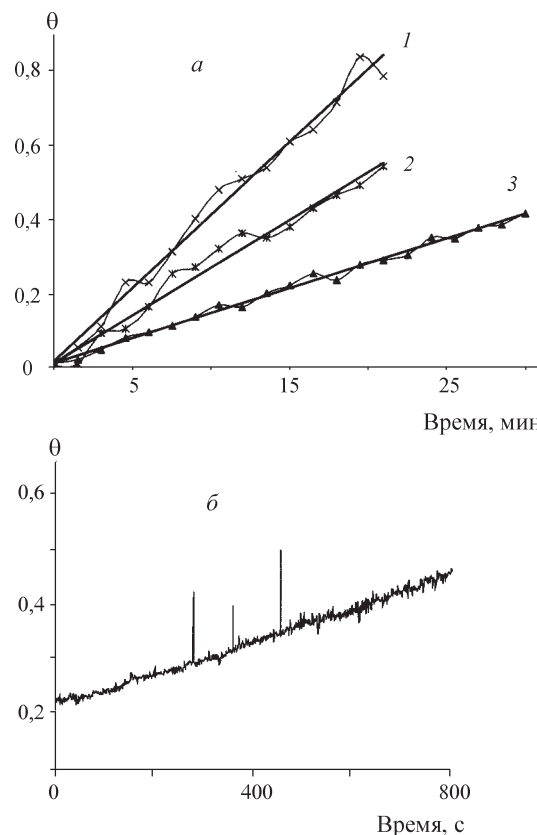


Рис. 2. Кривые зависимости термооптического сигнала от времени, $P_e = 60$ мВт, $\lambda_e = 514,5$ нМ, $c_{\text{Со,вод}}$: а – $1,1 \times 10^{-6}$ (1); $7,5 \times 10^{-7}$ (2); $4,0 \times 10^{-7}$ М (3); б – $7,5 \times 10^{-7}$ М; параметры настройки: а – $t_0 = 900$ мс, $n_0 = 900$, $t = 900$ мс, $n = 900$; б – $t_0 = 300$ мс, $n_0 = 100$, $t = 500$ мс, $n = 900$ (параметры настройки термооптического спектрометра см. в подписи к рис. 1)

считывания ($\tau_0 = 300$ мс) и число считываемых точек ($n_0 = 100$) на этапе развития термолинзы по сравнению с измерениями в водных средах ($\tau_0 = 900$ мс, $n_0 = 900$), так как в органических растворителях термолинза образуется быстрее вследствие больших значений температурного градиента показателя преломления dn/dT и коэффициента теплоемкости [12].

При оптимальных значениях τ_0 и n_0 варьировали параметры общего времени цикла (τ) и числа точек (n) как влияющих на индуцируемый термолинзой градиент температуры, рассчитанный по уравнению

$$\Delta T = \frac{P_e A}{4\pi k} \sqrt{\sinh^2\left(\frac{t_c}{2\tau}\right) + \cosh^2\left(\frac{t_c}{2\tau}\right)}. \quad (9)$$

Полученные результаты представлены на рис. 3. Видно, что значение параметра n (число точек на этапе измерения равновесной термолинзы) не может быть снижено без потери чувствительности измерений. Падение чувствительности при $\tau < 500$ мс говорит о том, что термолинза в этих условиях не успевает сформироваться. В результате были выбраны следующие параметры: $\tau = 500$ мс, $n = 900$, $\tau_0 = 300$ мс, $n_0 = 100$. В этом случае конвекционные колебания термооптического сигнала практически отсутствуют (рис. 2, б) по сравнению с неоптимизированными измерениями (рис. 2, а). Кроме того, общее время одного цикла снижается почти вдвое, что важно для исследования динамики процессов, в нашем случае процессов массопереноса. Еще одним важным выводом является то, что с одним из главных отрицательных факторов при термооптических измерениях — конвекционными колебаниями — можно бороться, варьируя только инструментальные настройки термолинзового спектрометра без снижения чувствительности измерений.

Исследование процессов массопереноса трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта. Изучение процессов экстракции и комплексообразования проводили

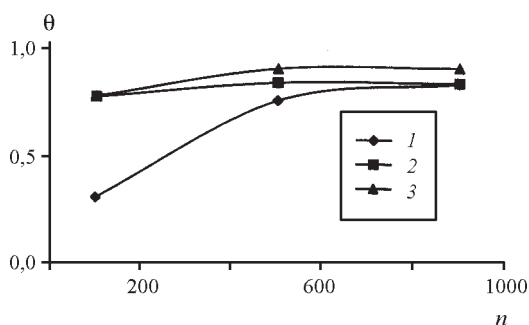


Рис. 3. Зависимость термолинзового сигнала трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) в толуоле от настроек прибора: задержка, мс: 1 — 300, 2 — 500, 3 — 900 (n — число точек измеряемого термолинзового сигнала, $P_e = 60$ мВт, $\lambda_e = 514,5$ нМ, $c_{\text{Co,вод}} = 1,1 \times 10^{-6}$ М)

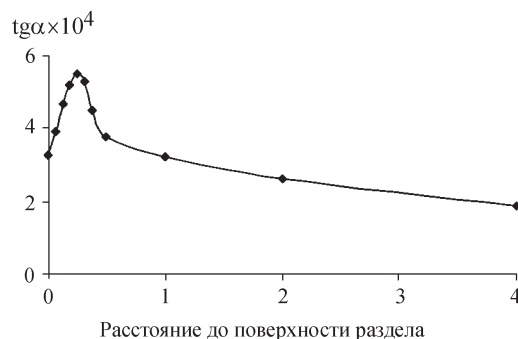


Рис. 4. Зависимость скорости переноса трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) в толуоле от расстояния до границы раздела фаз ($P_e = 60$ мВт, $\lambda_e = 514,5$ нМ, $c_{\text{Co,вод}} = 1,1 \times 10^{-6}$ М)

в таких условиях, когда ион металла (кобальта) находится в водной фазе, а лиганд (2-нитрозо-1-нафтол) — в органической. За процессами образования комплекса на границе поверхности раздела фаз и диффузии его в глубь органической фазы следили посредством измерения термолинзового сигнала органической фазы на различных расстояниях до границы раздела. Полагали, что скорость комплексообразования гораздо больше скорости перехода металла через поверхность раздела фаз [15].

Изменение сигнала органической фазы обусловлено переходом кобальта через границу раздела фаз и образованием комплекса кобальта(III). Высокая чувствительность термолинзового определения кобальта на уровне концентраций 10^{-8} – 10^{-7} М в органической фазе позволяет исследовать кинетику диффузии комплекса кобальта в толуоле.

Используя оптимальные настройки, снижающие конвекцию до минимума, исследовали скорость переноса трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) в толуоле в зависимости от расстояния до поверхности раздела фаз. Скорость переноса оценивали по углу наклона кинетических кривых. Полученные данные представлены на рис. 4. Зависимость доли кобальта, перешедшего в органическую фазу линейно зависит от количества кобальта в водной фазе

$$c_{\text{Co,орг}}/c_{\text{Co,вод}} = (6,0 \pm 0,1) \times 10^4 c_{\text{Co,вод}} + (0,015 \pm 0,002), r = 0,994. \quad (10)$$

Таким образом, скорость массопереноса кобальта через границу раздела фаз постоянна. Как данные (10), так и кривая на рис. 4 согласуются с расчетами по уравнению Фика:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right), \quad (11)$$

где x — координата, вдоль которой происходит диффузионный массоперенос (нормаль по отношению к поверхности раздела), t — время диффузии, c_0 —

концентрация вещества в начальный момент диффузии (моль/л), D – коэффициент диффузии вещества (в настоящей работе использовано значение 5×10^{-6} см²/с).

Метрологические характеристики определения кобальта. Градуировочный график описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= (7,48 \pm 0,05) \times 10^5 c - (0,096 \pm 0,007), \\ n &= 6, P = 0,95, r = 0,983, \end{aligned} \quad (12)$$

где c – молярная концентрация кобальта в органической фазе. Предел обнаружения составил $1,0 \times 10^{-8}$ М. График линеен в диапазоне концентраций кобальта(II) $2,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-6}$ М. Относительное стандартное отклонение измерений в этом диапазоне не превышает 0,05 ($n = 6$).

Проведенные исследования показали перспективность использования термолинзовой спектроскопии

для исследования экстракционных равновесий. Важным представляется тот факт, что за счет тонкой настройки параметров измерения возможно снизить конвекционные колебания термолинзового сигнала практически до нуля, что увеличивает точность самих измерений и исключает фактор, мешающий исследовать диффузионный перенос. Мешающим фактором в подобных исследованиях могут быть также термодиффузия и эффект Сорэ (образование градиента концентраций) за счет локального нагрева среды лазерным излучением. В наших экспериментах влияние этих факторов практически не изучалось, но эти явления заслуживают самого пристального внимания не только как мешающие факторы, но и как пути ускорения диффузионного переноса (и, как следствие, ускорения процессов), например, при исследовании экстракционных процессов в химических микрочипах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Z.H., Tsuyumoto I., Takahashi S., Kitamori T., Sawada T. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 4163.
2. Uchiyama Y., Tsuyumoto I., Kitamori T., Sawada T. // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 4663.
3. Ishizaka S., Kim H-B., Kitamura N. // Anal. Chem. 2001. **73**. N 11. P. 2421.
4. Conboy J.C., Messmer M.C., Richmond G.L. // J. Phys. Chem. A. 1996. **100**. P. 7617.
5. Eisenthal K.B. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 12997.
6. Wei C., Bard A.J., Mirkin M.V. // J. Phys. Chem., 1995. **99**. P. 16033.
7. Kawazumi H., Kaieda T., Inoue T., Togawa T. // Chem. Phys. Letters. 1998. **282**. P. 159.
8. Tokeshi M., Minagawa T., Kitamori T. // Anal. Chem. 2000. **72**. N 7. P. 1711.
9. Tokeshi M., Minagawa T., Kitamori T. // Anal. Chem. 2001. **73**. N 6. P. 1382.
10. Филичкина В.А., Аброскин А.Г., Барбалат Ю.А., Головки И.В., Проскурнин М.А., Савостина В.М. // ЖАХ. 1993. **48**. С. 269.
11. Препаративная органическая химия // Л., 1964. С. 245.
12. Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. N.Y., 1996.
13. Buffett C.E., Morris M.D. // Applied spectroscopy. 1983. **37**. N 5. P. 455.
14. Simo Alfonso E.F., Rius Revert M. A., Garcia Alvarez-Coque M. C., Ramis Ramos G. // Appl. Spectrosc. 1990. **44**. N 9. P. 1501.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.

Поступила в редакцию 01.11.04

INVESTIGATION OF PROCESSES IN TWO-PHASE SYSTEMS USING THERMAL-LENS SPECTROMETRY BY THE EXAMPLE OF COBALT(III) TRIS-(2-NITROSO-1-NAPHTHOLATE)

A.P. Smirnova, R.Yu. Shimko, M.A. Proskurnin

(Division of Analytical Chemistry)

The optimum parameters of a thermal-lens spectrometer preventing the blooming of convection in organic solvents and not affecting the instrumental sensitivity and reproducibility of thermal lensing in two-phase system are selected. The mass-transfer rate of cobalt(III) tris-(2-nitroso-1-naphtholate) in toluene as a function of the distance from the interface was measured, and an agreement of the experimental data with a Fick equation-based model is shown. The limit of detection of cobalt using thermal-lens spectrometry is 1.0×10^{-8} M, the linear calibration range is $2.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-6}$ M.