

УДК 535.8:543.420.62;543.422.5;543.432

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Д.С. Царьков, А.А. Жирков, М.А. Проскурнин

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

Исследованы термооптические свойства водных растворов сильных электролитов (H_2SO_4 , HCl , $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaOH$). Установлено, что природа электролита оказывает влияние на аналитический термолинзовый сигнал, причем это влияние нельзя свести к сумме влияний отдельных ионов. Наибольшее увеличение коэффициента чувствительности термолинзовых измерений наблюдается в растворах серной кислоты (в 2 раза при концентрации 0,6 М) и в растворах хлорида натрия (в 1,5 раза при концентрации 3 М), а в растворе соляной кислоты значимого эффекта не наблюдается.

Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) является современным методом молекулярной абсорбционной спектроскопии [1]. В ее основе лежит изменение показателя преломления среды при поглощении лазерного излучения, пропорциональное концентрации поглощающего вещества. Метод обладает чувствительностью, превышающей чувствительность спектрофотометрии на два-три порядка, что позволяет использовать его для определения следовых концентраций различных соединений. На аналитический сигнал данного метода очень сильно влияют свойства среды, прежде всего теплопроводность и теплоемкость. В литературе хорошо описаны термооптические характеристики воды и некоторых распространенных органических растворителей [1, 2], однако термооптические свойства растворов электролитов до сих пор мало изучены, хотя представляют значительный интерес ввиду очень широкого их использования в аналитической практике.

Настоящая работа посвящена исследованию термооптических свойств водных растворов некоторых широко распространенных электролитов с целью повышения чувствительности термолинзовых определений на основе теоретического расчета термооптических параметров сред и их проверки на примерах модельных систем.

Расчетная часть

Вследствие безызлучательной релаксации электроно-возбужденных состояний молекул в поле излучения лазера происходит локальный нагрев вещества. Создаваемый профиль показателя преломления определяется пространственным распределением энергии в падающем световом луче и действует как оптический элемент [1]. Положения, принимаемые для

расчета свойств такого оптического элемента, и вывод уравнения, описывающего распределение показателя преломления в среде, создаваемого температурным полем, приведены в литературе:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (1)$$

где n_0 – показатель преломления образца до облучения.

Фазовый сдвиг, вносимый данным оптическим элементом в зондирующий луч, выражается в виде:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2 / \omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt', \quad (2)$$

где t_c – характеристическое время развития термолинзы, ω_e – радиус луча в перетяжке, а

$$\theta = 2,303 \frac{P_e A dn/dT}{k \lambda_p}, \quad (3)$$

где A – оптическая плотность образца, k – теплопроводность, λ_p – длина волны излучения, зондирующего термолинзу, P_e – мощность индуцирующего излучения [1].

Действие оптического элемента аналогично действию рассеивающей линзы, так как показатель преломления большинства веществ вдали от сильных полос поглощения уменьшается с ростом температуры (за исключением сильно агрегированных жидкостей вблизи фазового перехода) [1]. Выражение (3) представляет собой аналитический сигнал метода термолинзовой спектроскопии. Его можно преобразовать к виду:

$$\theta = 2,303 \cdot AE_0 P_e, \quad (4)$$

где фактор увеличения чувствительности E_0

$$E_0 = -\frac{dn/dT}{k\lambda_p} \quad (5)$$

определяется только свойствами среды.

Причиной возникновения оптической неоднородности в среде в поле излучения лазера является локальный нагрев вследствие безызлучательной релаксации электронно-возбужденных состояний молекул и вызванное этим изменение показателя преломления. Показатель преломления является одной из фундаментальных характеристик вещества. Как известно, в соответствии с уравнениями Максвелла, вдали от полос поглощения он определяется диэлектрической и магнитной проницаемостями вещества ($n = \sqrt{\epsilon\mu}$).

Связь показателя преломления вещества с его электромагнитной поляризуемостью описывается уравнением Лорентца–Лоренца:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (6)$$

где R_m – молярная рефракция.

В практике обычно используются значения показателей преломления, определенные в нормальных условиях (20°C). Показатель преломления сложным образом зависит от значительного числа параметров и не выражается напрямую через функции состояния системы. В термолинзовой спектроскопии принципиально важен характер зависимости показателя преломления от температуры, поскольку эта зависимость наряду с величиной теплопроводности определяет увеличение чувствительности метода.

При малых изменениях температуры допустимо рассматривать вклад температуры и плотности в изменение показателя преломления в (1) по отдельности:

$$\partial n(T, \rho) = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\rho \partial T + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \partial \rho. \quad (7)$$

Первый член правой части данного уравнения – вклад зависимости молярной рефракции молекул образца от температуры. Обычно этот вклад относительно мал по сравнению с вкладом зависимости показателя преломления от плотности, определяемым уравнением Лорентца–Лоренца и выраженным вторым членом правой части уравнения (7). Таким образом, данный член выражается через термодинамический коэффициент объемного расширения β . Зависимость показателя преломления от температуры (1), таким образом, может быть выражена суммой двух членов:

$$\partial n(T, \rho) = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\rho \partial T + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \partial \rho. \quad (8)$$

Используя уравнение Лорентца–Лоренца (6), получаем:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} \frac{R_m}{M} = \frac{(n_0^2 + 2)(n_0^2 - 1)}{6n_0 \rho_0}, \quad (9)$$

где n_0 и ρ_0 – значения показателя преломления и плотности соответственно при промежуточном значении температуры. Плотность линейно связана с температурой через равновесные термодинамические функции. Второй член температурной зависимости показателя преломления может быть представлен в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\rho_0 \beta \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T = -\beta \frac{(n_0^2 + 2)(n_0^2 - 1)}{6n_0}. \quad (10)$$

Для газа при давлении порядка нескольких атмосфер показатель преломления может быть прямо выражен через показатель преломления вне оптического элемента (т.е. вне нагретой области) с использованием газовых законов. Это связано с тем, что газ при низком давлении имеет показатель преломления, очень близкий к 1. Следовательно, для диапазона нормальных давлений в образце газа можно записать:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0} \approx -\frac{1}{2} \beta (n_0^2 - 1) = -\frac{n_0^2 - 1}{2T_0}, \quad (11)$$

где T_0 – равновесная температура образца. При постоянной плотности температурная зависимость показателя преломления определяется температурной зависимостью молярной рефракции:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\rho = \frac{\rho}{M} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} \left(\frac{\partial R_m}{\partial T}\right). \quad (12)$$

Основным параметром, определяющим фактор увеличения чувствительности (5), является температурная зависимость показателя преломления вещества – dn/dT . Для подавляющего большинства водных растворов, в том числе растворов электролитов, прямых данных о показателе преломления при температуре, отличной от комнатной, в литературе нет. Единственной возможностью оценки и расчета температурной зависимости показателя преломления в таких случаях является использование уравнения Лорентца–Лоренца и таблиц плотности, обычно доступных в

Т а б л и ц а 1

Расчет термооптических свойств растворов электролитов [3–5]

Модификатор, с, моль/л	ρ , кг/дм ³	$-d\rho/dT$, кг/м ³	n_D	$-dn/dT \cdot 10^4$, К ⁻¹	k , Вт/мК	$E_0/E_{0, \text{вод}}$
Серная кислота*						
0	0,9982	3,58	1,33319	0,91	0,5994	1
0,204	1,0131	6,31	1,33572	2,31	0,5969	1,76
0,408	1,0252	6,80	1,33801	2,47	0,5916	1,90
0,612	1,0372	7,28	1,34023	2,64	0,5864	2,04
0,816	1,0492	7,76	1,34245	2,79	0,5813	2,19
1,020	1,0612	8,24	1,34465	2,96	0,5762	2,34
1,531	1,0912	9,45	1,34999	3,36	0,5641	2,71
2,041	1,1212	10,07	1,35513	3,74	0,5526	3,08
Соляная кислота**						
0	0,9986	3,58	1,33319	0,91	0,5988	1
0,548	1,0092	4,49	1,33779	1,66	0,5774	1,89
1,096	1,0183	4,78	1,34227	1,78	0,5558	2,10
1,644	1,0273	5,07	1,34669	1,90	0,5345	2,33
2,192	1,0364	5,36	1,35102	2,01	0,5137	2,58
2,740	1,0455	5,65	1,35528	2,13	0,4932	2,85
Хлорид натрия**						
0	0,9982	3,58	1,33299	0,91	0,5988	1
0,342	1,0134	4,10	1,33667	1,5	0,5784	1,66
0,684	1,0262	4,61	1,34002	1,69	0,5579	1,86
1,025	1,0390	5,12	1,34332	1,87	0,5375	2,07
1,368	1,0518	5,63	1,34651	2,05	0,5170	2,28
1,709	1,0646	6,13	1,34963	2,23	0,4966	2,49
2,564	1,0966	7,41	1,35721	2,68	0,4455	3,02
3,418	1,1286	8,68	1,36446	3,13	0,3944	3,54

Примечания. Значения приведены для температуры: *17,5°С и ** 20°С.

справочной или специальной литературе для большинства распространенных растворов. Однако к данным, полученным в результате такого расчета, следует относиться с осторожностью вследствие ограниченной применимости данного уравнения в конденсированных фазах. В частности, расчет dn/dT для воды с использованием этого метода невозможен – он приводит к положительной ошибке, превышающей 50%. По сравнению с водой, все другие среды менее полярны, что позволяет ожидать большего соответствия расчетов действительности. Для проведения расчета используется уравнение, выведенное из (11) и (12):

$$\frac{dn}{dT} \cong \left(\frac{dn}{dT} \right)_P = \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_P \cdot \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n_0\rho_0}. \quad (13)$$

Корреляционные уравнения для теплопроводности, пригодные для таких растворов, в литературе не описаны. Однако теплопроводность многих промышленно важных растворов точно определена при нескольких значениях температуры и представлена в справочной литературе [3–5], что позволяет выполнить расчет фактора увеличения чувствительности термолинзовых измерений для ряда систем. В табл. 1 приведены расчеты термооптических свойств растворов серной

и соляной кислот, а также раствора хлорида натрия соответственно.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Все предварительные измерения на этапе спектрофотометрических исследований проводили на спектрофотометре “*Shimadzu UVmini 1240CE*” (Япония) при интервале длин волн 400–700 нм. Для термолинзовых измерений использован лазерный термолинзовый спектрометр, параметры которого описаны в [6]. Термолинза индуцируется в кварцевой кювете ($l = 1$ см) излучением аргонового ионного лазера “*Innova 90-6*” (“*Coherent*”, США) с $\lambda = 488,0$ и $\lambda = 514,5$ нм (ТЕМ₀₀-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 (ТЕМ₀₀-мода, 10 мВт). Сигнал (интенсивность в центре зондирующего луча) с фотодиода подается на блок АЦП–ЦАП, связанный с РС-совместимым компьютером. Синхронизация процесса измерений осуществляется компьютером при помощи специальной программы. Относительное стандартное отклонение измерений на спектрометре составляет 0,01–0,02. Перед проведением термолинзового эксперимента для подтверждения неизменности ϵ_{488} измеряли оптическую плотность всех образцов окрашенных веществ в различных средах на сканирующем спектрофотометре “*Shimadzu UVmini 1240CE*” с использованием той же кварцевой кюветы ($l = 1$ см), в которой проводили термолинзовые измерения.

Растворители и реагенты. В работе использовали следующие растворители: дистиллированную воду (рН 5,8; для спектрофотометрии); бидистиллированную деионизированную воду (удельное сопротивление 18 МОм×см, рН 6,5; очистку проводили на установке “*Milli-Q*”, “*Millipore*”, Франция). Использовали следующие реагенты: ферроин сульфат (водный раствор, 0,1 мас.%, “ч.д.а.”); бихромат аммония (“ч.д.а.”); хлорид натрия (“х.ч.”); сульфат натрия (“х.ч.”); серную кислоту (“х.ч.”); соляную кислоту (“х.ч.”); гидроксид натрия (“ч.д.а.”). Все растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Базовые растворы окрашенных веществ (ферроина и бихромата аммония) готовили растворением точных навесок в воде. Растворы хранили в пробирках и колбах с притертыми пробками. Лабораторную посуду вымачивали в хромовой смеси, затем в азотной кислоте и тщательно промывали дистиллированной водой. Все взвешивания проводили на аналитических весах с точностью 0,1 мг, а измерения

объемов — градуированными пипетками с точностью $\pm 0,01$ мл. Растворение сульфата натрия проводили в ультразвуковой ванне “*Branson*” в течение 30–60 мин.

Готовили несколько серий водных растворов, содержащих указанное количество окрашенного вещества. В растворы каждой серии добавляли нужное количество модификатора и разбавляли деионизированной водой до 50 мл. Термолинзовые измерения проводили при $\lambda = 488,0$ и $\lambda = 514,5$ нм в течение 3–5 мин. Для повышения правильности результатов анализа и увеличения точности определения фактора увеличения чувствительности по отношению к воде градуировочные зависимости в растворах модификаторов были сняты в тот же день и при тех же условиях, что и в водных растворах.

Выбор индикаторных соединений

Для изучения термооптических свойств растворов солей в качестве индикаторного окрашенного соединения выбран *трис*-(1,10-фенантролинат) железа(II), поскольку он обладает большим значением (более 11000) молярного коэффициента поглощения на рабочей длине волны аргонового ионного лазера. Неизменность светопоглощения ферроина в растворах при различных значениях ионной силы подтверждена спектрофотометрическими измерениями.

Трис-(1,10-фенантролинат) железа(II) неустойчив в агрессивных средах, и поэтому в качестве индикаторного окрашенного соединения для изучения термооптических свойств растворов сильных кислот и оснований выбраны бихромат-ионы. Их светопоглощение в водных растворах зависит только от рН, и предварительные спектрофотометрические измерения показали, что в интервале рН от 6 до 0,2 значимых изменений спектра поглощения в диапазоне длин волн от 480 до 520 нм не происходит.

В сильнощелочных средах равновесие бихромат-хромат смещено в сторону последнего, что сопровождается изменением спектра поглощения. Для того чтобы учесть это явление, нормировали отношение коэффициентов наклона градуировочных графиков на величину отношения оптических плотностей водного и щелочного раствора при длине волны термолинзовых измерений.

Обработка результатов термолинзовых измерений

Термолинзовый сигнал θ определяется относительным изменением интенсивности лазерного излучения в центральной части пучка, прошедшего об-

разец, при достижении термодинамического равновесия [1]:

$$\theta = \frac{1}{B} \left(1 + \sqrt{\frac{I_{\text{ВЫКЛ}} - I_{\text{ВКЛ}}}{I_{\text{ВКЛ}}}} \right), \quad (14)$$

где $I_{\text{ВКЛ}}$ и $I_{\text{ВЫКЛ}}$ – значения интенсивности в центре зондирующего луча без термолинзы (выключенный индуцирующий лазер) и при наличии развившейся термолинзы (включенный лазер), а геометрический фактор B определен как

$$B = 0,5 \arctg \left(\frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right), \quad (15)$$

где V – расстояние между перетяжкой зондирующего луча и образцом, m – соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индицирующего лучей в образце. Пересчет аналитического термолинзового сигнала θ в оптическую плотность проводят с использованием уравнения (4).

Результаты и их обсуждение

Сравнение модифицирующих свойств растворов электролитов

В растворах серной кислоты наблюдается (рис. 1) хорошее согласование экспериментально определенно фактора увеличения чувствительности с рассчитанным по уравнению (13). Отклонения не превышают 5%, что обычно происходит только в растворах малополярных неассоциированных жидкостей [7]. Можно предположить, что в умеренно концентрированных (0,01–1,0 М) растворах серной кислоты ассоциа-

ция молекул, происходящая вследствие диполь-дипольных взаимодействий, подавлена за счет возникновения ион-дипольных взаимодействий молекул воды с ионами гидроксония и сульфата. Таким образом, серную кислоту можно рассматривать как идеальный структуроразрушающий модификатор. Как показано в табл. 2, по мере повышения концентрации серной кислоты в растворе отклонения от уравнения Лорентца–Лоренца уменьшаются, и при концентрации 0,6 М практически отсутствуют. Видимо, такая тенденция связана с тем, что по мере увеличения концентрации ионов гидроксония и сульфат-ионов в растворе возрастает доля ион-дипольных взаимодействий и сокращается доля диполь-дипольных взаимодействий, а следовательно, уменьшается ассоциация.

Это можно объяснить тем, что ион, находящийся в растворе, связывает несколько молекул воды ион-дипольными взаимодействиями в сольватную оболочку. При этом разрушается некоторая часть ассоциатов, образованных молекулами воды за счет диполь-дипольных взаимодействий. Если число молекул воды, входящих в сольватную оболочку, превосходит число молекул в ассоциате, разрушенном при сольватации, то наблюдается дополнительное структурообразование в воде. Если же количество молекул в образующейся сольватной оболочке меньше, чем в разрушенном ассоциате, то степень ассоциации молекул снижается.

Однако рассмотреть влияние отдельных ионов на ассоциацию воды затруднительно, поскольку в растворе всегда присутствуют ионы как минимум двух разных типов. В связи с этим проведены эксперименты в растворах сульфата натрия.

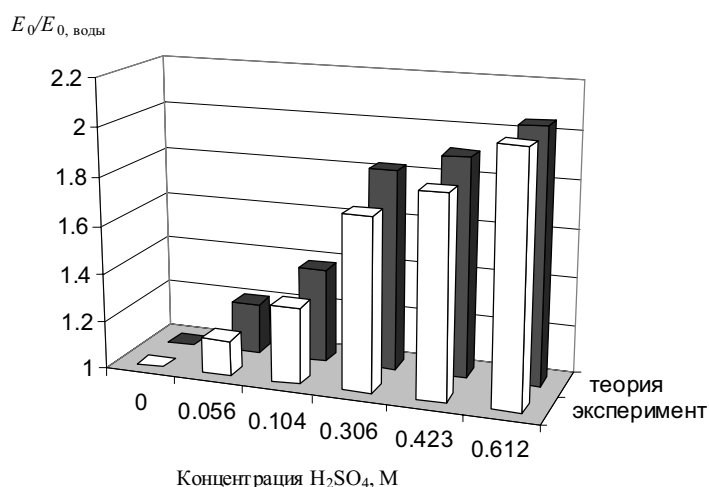


Рис. 1. Экспериментально определенный и расчетный факторы увеличения чувствительности термолинзовых измерений в растворах серной кислоты

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные факторы увеличения чувствительности, пределы обнаружения бихромат-ионов (*) и ферроина(**) в растворах электролитов ($n = 10$, $P = 0,95$) при длине волны индуцирующего излучения 488,0 (*) и 514,5 нм (**), мощности индуцирующего излучения 100 мВт

Модификатор c , моль/л	E_0/E_0 , воды (эксперимент)	E_0/E_0 , воды (расчет)	Отклонение от расчета по уравнению (13), %	Предел обнаружения, моль/л $\times 10^8$	s_r в середине градуировочной зависимости
Серная кислота*					
0	1	1	–	50	0,03
0,056	1,147	1,21	–5,1	15	то же
0,104	1,320	1,39	–4,9	20	то же
0,306	1,483	1,83	–5,2	25	то же
0,423	1,835	1,91	–3,9	25	то же
0,612	2,034	2,05	–0,6	50	то же
Соляная кислота*					
0	1	1	–	50	0,03
0,548	1,017	1,873	–48,3	20	то же
1,096	1,092	2,112	–45,7	20	то же
Хлорид натрия**					
0	1	1	–	2	0,03
0,3	–	1,75	–41,7	1,5	то же
1,0	1,204	2,06	–41,5	3	то же
3,0	1,534	3,30	–53,3	3	то же
Гидроксид натрия*					
0	1	1	–	50	0,03
0,5	1,149	1,841	–37,6	20	то же
1,0	1,587	1,807	–12,2	20	то же
Сульфат натрия**					
0	1	расчет не проводили		5,0	0,03
0,423	1,110			1,0	0,05

Наблюдаемый в растворах сульфата натрия фактор увеличения чувствительности термолинзовых измерений значительно меньше наблюдаемого в растворах серной кислоты такой же молярности (табл. 2). Это свидетельствует о том, что ион натрия является значительно более слабым структуроразрушающим модификатором, чем ион гидроксония. Видимо, у последнего более высокое отношение заряда к площади поверхности. Следовательно, сольватная оболочка иона гидроксония меньше, чем оболочка иона натрия, и поэтому ассоциация за счет действия ион-дипольных взаимодействий в случае иона гидроксония слабее. Подтверждением вышесказанному служит то, что в ряду калий–натрий–литий способ-

ность ионов к снижению степени ассоциации воды падает, причем ион лития вообще является структурообразующим модификатором [8]. Данная концепция позволяет объяснить сильное различие в термооптических свойствах растворов серной кислоты и сульфата натрия.

Наблюдаемое в растворах соляной кислоты увеличение чувствительности термолинзового определения (по сравнению с водой) значительно меньше, чем в растворах серной кислоты и хлорида натрия (табл. 2). Из этого можно сделать вывод, что хлорид-ионы являются структурообразующим модификатором, частично уравновешивающим структуроразрушающее действие иона гидроксония. Однако в растворах хло-

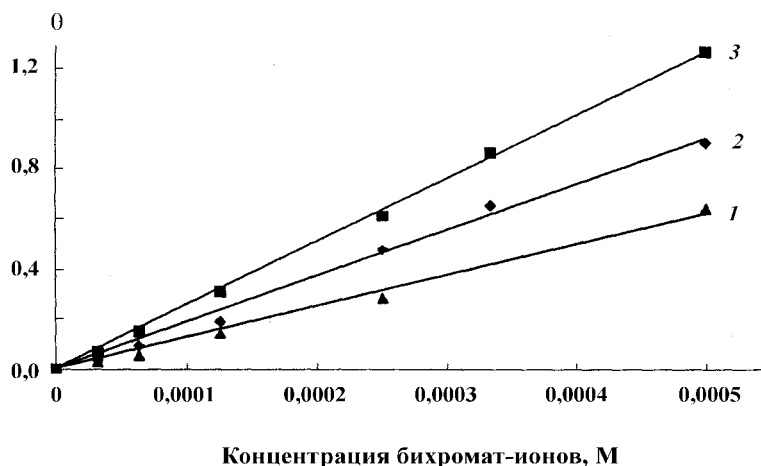


Рис. 2. Зависимости величины термолинзового сигнала (θ) от концентрации бихромата при варьированной концентрации серной кислоты: 1 – вода ($r = 0,997$), 2 – 30 г/л H_2SO_4 ($r = 0,997$), 3 – 60 г/л H_2SO_4 ($r = 0,999$); $T = 298$ К, $\lambda = 488,0$ нм

рида натрия наблюдается значимое увеличение чувствительности. Это противоречит представлениям о том, что ион гидроксония более сильный структуро-разрушающий модификатор, чем ион натрия. Если сравнивать факторы увеличения чувствительности в растворах сульфата и хлорида натрия с равной молярной концентрацией ионов натрия, то в растворе хлорида фактор увеличения чувствительности выше на 8% (табл. 2).

Из сказанного видно, что предсказать влияние вещества на чувствительность термооптических измерений в водных растворах не проводя эксперимента невозможно, поскольку нельзя точно определить влияние ионов на структуру воды по отдельности. Нельзя также не учитывать влияние электролита на термооптические свойства среды. В растворах серной и соляной кислот при равных рН наблюдаются совершенно различные значения термооптических параметров. Если влияние соляной кислоты на термолинзовый сигнал пренебрежимо мало, то влияние серной кислоты очень значительно. Следовательно, для прецизионных определений (например, определение констант устойчивости) при создании кислой среды лучше использовать соляную кислоту, а если необходимо повысить чувствительность определения (например, при работе с низкими аналитическими сигналами) лучше использовать серную кислоту.

Данные примеры показывают, что на термолинзовый сигнал влияет не только значения рН и ионной силы, но и природа ионов. Проведенные исследования термооптических свойств растворов солей показывают, что нельзя не учитывать природу и concentra-

цию модификатора ионной силы, поскольку это может привести к значительным погрешностям определения.

Выводы

Из вышесказанного можно сделать вывод, что на метрологические характеристики термолинзовых определений в водных растворах сильно влияет состав среды. Применяя различные модификаторы, можно добиться заметного роста коэффициента чувствительности и пределов обнаружения термолинзовых измерений. Так, в растворах серной кислоты (0,5 М) наблюдается почти двукратное увеличение коэффициента чувствительности термолинзовых измерений (рис. 2) по сравнению с водой без значимых концентраций электролитов, что приводит к лучшим метрологическим характеристикам определения. То же можно сказать и про растворы хлорида натрия (концентрации свыше 1 М) и гидроксида натрия (концентрации свыше 1 М), как показано в табл. 2. Поскольку данные среды широко представлены в методиках фотометрического определения элементов и органических соединений, полученные результаты имеют достаточно большое значение для повышения чувствительности анализа. На наш взгляд, оптимизация существующих условий определения различных соединений в водных растворах кислот и оснований может оказаться перспективным путем разработки чувствительных методик термолинзового определения.

В целом проведенные исследования показали перспективность использования термолинзовой спектроскопии для исследования термооптических свойств растворов электролитов. Важным мешающим факто-

ром в подобных исследованиях может быть термодиффузия и эффект Сорэ (образование градиента концентраций) за счет локального нагрева среды лазерным излучением, особенно в высоковязких средах, таких как растворы серной кислоты. В данной

работе влияние этих факторов практически не изучалось, но эти явления заслуживают самого пристального внимания не только как мешающие факторы, но и с физической точки зрения, а также как факторы оптимизации при разработке методик термолинзового определения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bialkowski S.E.* Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. N.Y., 1996.
2. *Bolshov M., Kuritsyn Yu.* Laser Analytical Spectroscopy. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. 6th ed. 2001. P. 57.
3. Справочник химика. Т. 3. М., 1964.
4. Новый справочник химика и технолога. Т. 2. СПб., 2002. С. 1213.
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics (3rd Electronic Edition): Section 6: Fluid Properties.
6. *Проскурнин М.А., Аброскин А.Г., Радушкевич Д.Ю.* // ЖАХ. 1999. **54**. С. 101.
7. *Beysens D., Galmettes P.* // J. Chem. Phys. 1977. **66**. P. 1642.
8. *Franko M., Tran C.D.* // J. Phys. Chem. 1991. **95**. P. 6688.

Поступила в редакцию 23.11.06

THE EFFECT OF ELECTROLYTES ON THE SENSITIVITY OF THERMAL-LENS MEASUREMENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

D.S. Tsar'kov, A.A. Zhirkov, M.A. Proskurnin

(*Division of Analytical Chemistry*)

Thermo-optical properties of aqueous solutions of strong electrolytes (H_2SO_4 , HCl, NaCl, Na_2SO_4 , and NaOH) were investigated, and it was found that the nature of the electrolyte affects the thermal lens signal. This effect cannot be considered as a sum of effects from ions comprising the electrolyte in question. The maximum increase in the sensitivity of thermal-lens measurements is observed in solutions of sulfuric acid (twofold increase compared to water for the concentration of 0.6M) and sodium chloride (1.5-fold increase at 2M), while the effect in hydrochloric acid is negligible.