

УДК 535.8.225:543.432

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И ВАНАДИЯ С ТЕРМОЛИНЗОВОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СИГНАЛА

А.В. Бородин, В.В. Сенюта, С.Н. Бендрышева, М.А. Проскурнин

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

На примере модельной индикаторной реакции окисления ионов кобальта(II) и ванадия(IV) комплексом железа(III) с 1,10-фенантролином с образованием *трис*-(1,10-фенантролината) железа(II) показана возможность использования в дифференциальных кинетических методах анализа термолинзовой регистрации сигнала. Для дифференциального кинетического определения смеси кобальта(II) и ванадия(IV) с термолинзовой регистрацией сигнала (514,5 нм, 35,5 мВт) достигнуты пределы обнаружения 2 нг/мл для обоих металлов, что совпадает со значениями для их индивидуального определения. В отличие от спектрофотометрических измерений роль синергетического эффекта, снижающего чувствительность определения в этой системе, при термолинзовой регистрации сигнала практически незначима. В целом, чувствительность дифференциального кинетического определения кобальта(II) и ванадия(IV) с термолинзовой регистрацией сигнала превосходит их дифференциальное кинетическое определение со спектрофотометрическим контролем скорости реакции на два порядка.

**Ключевые слова:** термолинзовая спектрометрия, дифференциальное кинетическое определение.

Кинетические методы анализа – один из основных способов использования химических реакций как источника аналитической информации. Внимание исследователей начинают привлекать дифференциальные кинетические методы определения [1–6]. Этому способствует широкое использование современной математической обработки результатов эксперимента, более совершенная аппаратура, а также эффективность сочетания кинетических методов с современными высокочувствительными и точными инструментальными методами анализа. Чувствительность дифференциальных кинетических методов анализа может быть повышена при помощи термооптических методов [7–9]. Термолинзовая спектрометрия (ТЛС) – наиболее приемлемый для аналитической практики метод, так как дает возможность определять содержание веществ до  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  моль/л (оптическая плотность до  $10^{-8}$ – $10^{-7}$ ) [7], а также активно исследовать протекание химической реакции во времени и использовать различия в изменении термооптических свойств компонентов индикаторной реакции для их идентификации и определения как в индивидуальных растворах, так и в смесях [8].

Наша работа посвящена дифференциальному кинетическому определению компонентов модельных сме-

сей с термолинзовой регистрацией сигнала для оценки эффективности такого сочетания. Выбрана реакция окисления ионов Co(II) и V(IV) ионами Fe(III) в присутствии 1,10-фенантролина с образованием *трис*-(1,10-фенантролината) Fe(II), что обусловлено ранее показанной чувствительностью и воспроизводимостью для спектрофотометрической регистрации сигнала [4] и оптимальными для термолинзовой регистрации характеристиками полосы поглощения продукта реакции.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворители.** В работе использовали хлорид 1,10-фенантролина (“ч.д.а.”); нитрат кобальта(II) (“ч.д.а.”); сульфат ванадила(IV) (“ч.д.а.”); раствор железа(III) ( $1,0 \text{ мг/см}^3$ ) “ГСО 7766-2000”; 30%-й раствор пероксида водорода (“Aldrich”), 1 М серную кислоту (“ч.д.а.”). Для приготовления растворов использовали свежеприготовленную деионизованную воду (удельное сопротивление 18,2 МОм·см, pH 6,5; установка очистки “Milli-Q”). Все растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента и стандартизовали при помощи потенциометрического окислительно-восстановительного титрования с гексацианофератом(III).

**Методика определения.** К аликвоте раствора, содержащего ионы Co(II), V(IV) или их смесей (рН 4,5) добавляли 0,3 мл раствора Fe(III) (100 мкг/мл), 0,5 мл 3%-го пероксида водорода, доводили объем до 4,5 мл бидистиллированной водой, раствор перемешивали, прибавляли к нему 0,5 мл 0,01 М раствора 1,10-фенантролина и измеряли оптическую плотность при  $\lambda = 510$  нм относительно бидистиллированной воды или термолинзовый сигнал ( $\lambda_e = 514,5$  нм,  $P_e = 35,5$  мВт) в течение 15 мин, начиная со второй минуты.

**Аппаратура.** Термолинзу индуцировали в кювете (длина оптического пути 1 см) излучением аргонового ионного лазера “Innova 90-6” (“Coherent”, США, TEM<sub>00</sub>-мода, с  $\lambda_e = 514,5$  нм) [10]. В качестве зондирующего лазера использовали He-Ne-лазер “SP-106-1” (“Spectra Physics”, США) с  $\lambda_p = 632,8$  нм (TEM<sub>00</sub>-мода, 10 мВт). Параметры прибора представлены в табл. 1. Для спектрофотометрических измерений использовали сканирующий спектрофотометр “Shimadzu UV1240-mini” (Япония) с кварцевыми кюветами (длина оптического пути 1 см).

**Обработка результатов.** Термолинзовые измерения представляют собой последовательность циклов включения-выключения индуцирующего лазера (формирования-диссипации термолинзы), дающую серию сигналов  $\theta$  [7]:

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

где  $I_{\text{выкл}}$  и  $I_{\text{вкл}}$  – значения интенсивности в центре зондирующего луча в отсутствие термолинзы и при полностью развившейся термолинзе соответственно,  $B$  – геометрический параметр. Пересчет сигнала  $\theta$  в оптическую плотность проводят по уравнению

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

где  $P_e$  – мощность лазерного излучения с длиной волны  $\lambda_e$ , индуцирующего термолинзу [7],  $E_0$  – фактор чувствительности термолинзовых измерений (увеличение чувствительности по сравнению со спектрофотометрией для мощности индуцирующего излучения 1 мВт),

Таблица 1

Параметры конфигурации двулучевого термолинзового спектрометра с одноканальной системой регистрации сигнала

Индуцирующий лазер	Длина волны $\lambda_e$ , нм	514,5
	фокусное расстояние фокусирующей линзы $f_e$ (мм)	300
	конфокальное расстояние $z_{ce}$ (мм)	6,4
	диапазон мощности в ячейке (мВт)	1–50
	радиус поперечного сечения луча лазера в перетяжке $\omega_{0e}$ (мкм)	55±5
Зондирующий лазер	длина волны $\lambda_p$ (нм)	632,8
	фокусное расстояние фокусирующей линзы $f_p$ (мм)	185
	конфокальное расстояние $z_{cp}$ (мм)	3,1
	мощность лазера в ячейке $P_p$ (мВт)	3
	радиус поперечного сечения луча лазера в перетяжке $\omega_{0p}$ (мкм)	25±5
Параметры оптической схемы	длина оптического пути $l$ , (мм)	10,0
	расстояние между ячейкой и детектором; см	180
	геометрический фактор $B$	0,389
	частота прерывателя $\varphi$ , Гц	0,5

$$E_0 = -\frac{dn/dT}{k\lambda_p}, \quad (3)$$

где  $dn/dT$  – температурный градиент показателя преломления,  $k$  – коэффициент теплопроводности среды,  $\lambda_p$  – длина волны излучения, зондирующего термометр.

Скорость реакции характеризовали тангенсом угла наклона кинетических кривых  $A = f(t)$  или  $\vartheta = f(t)$ . Спектрофотометрические кинетические кривые строили по вычисленному среднему значению сигнала ( $A_{cp}$ ), который вычисляли как среднее значение нескольких сигналов от параллельных опытов, поступающих в одно и то же время.

Данные для контрольного опыта (накопление *трис*-(1,10-фенантролина) Fe(II) в отсутствие определяемых ионов металлов) и для однокомпонентных систем аппроксимировали моноэкспоненциальной зависимостью с тремя параметрами:

$$\begin{aligned} &\text{для Co(II)} \\ &y = y_0 + a(1 - \exp(-bt)), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &\text{для V(IV)} \\ &y = y_0 + c(1 - \exp(-dt)). \end{aligned} \quad (5)$$

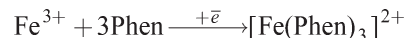
При обработке кинетических кривых смесей двух металлов использовали биэкспоненциальные зависимости с пятью параметрами, где параметры  $a$  и  $b$  описывают более быстрые процессы (Co(II)), а параметры  $c$  и  $d$  — более медленные (V(IV)):

$$y = y_0 + a(1 - \exp(-bt)) + c(1 - \exp(-dt)). \quad (6)$$

Градуировочные зависимости кинетического определения строили по методу фиксированного времени. Мерой воспроизводимости измерений служили величины относительного стандартного отклонения  $s_r$ . Сравнение значимости различия между коэффициентами уравнений градуировочных кривых, полученных методами МНК, проводили по стандартному алгоритму при помощи  $t$ -критерия. Установление корреляции между независимыми величинами проводили согласно алгоритму, описанному в [11, 12].

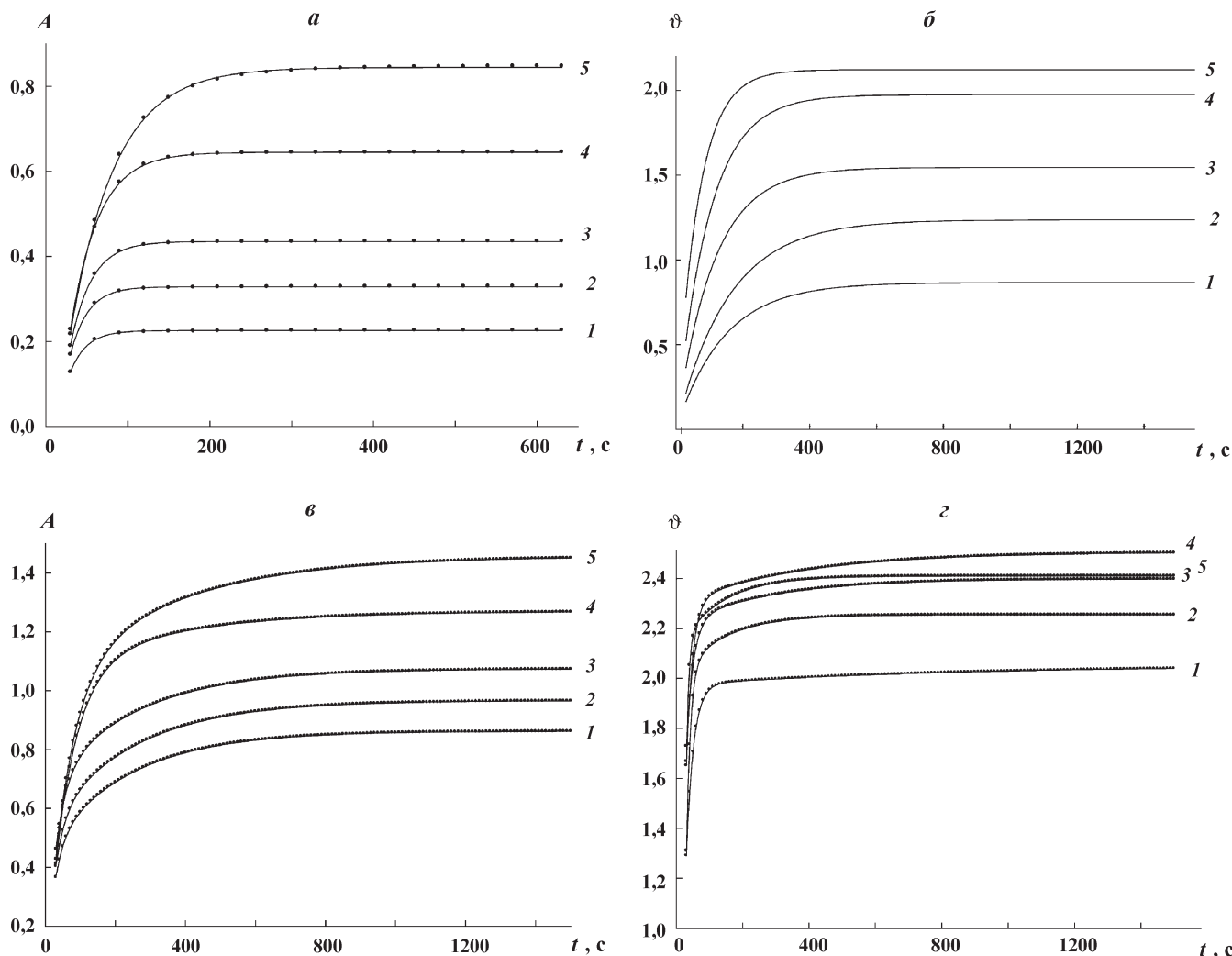
### Результаты и их обсуждение

Нами выбраны исходные условия проведения реакции, приведенные в работе [4] (ранее при этих условиях достигнута высокая чувствительность определения кобальта и ванадия). Реакция восстановления железа(III) в присутствии 1,10-фенантролина (Phen) с образованием комплексного соединения железа(II)



имеет высокое значение окислительно-восстановительного потенциала (+2,11 В) вследствие крайне низкой скорости образования комплекса железа(III) с этим лигандом и большого значения константы устойчивости образующегося комплексного соединения ( $\lg \beta_3 = 21,3$ ). Все вышесказанное позволяет использовать эту модельную систему для определения широкого круга восстановителей [4]. Однако в контрольном опыте действие сильного окислителя обуславливает большое значение начальной оптической плотности (около 0,005), а также значительную разницу значений конечного и начального сигналов кинетической кривой (0,008–0,009), что указывает на наличие примесей в растворе, прежде всего железа(II). Для снижения его содержания применяли мягкий окислитель – пероксид водорода, потому что он не образует окрашенных продуктов и его легко удалить из среды реакции. Варьировали количество пероксида водорода (0–1,5 мл) и время его воздействия (0–30 мин). Оптимальные условия (0,5 мл пероксида водорода, время воздействия 10 мин) позволили снизить начальное значение оптической плотности в пять раз (до 0,001).

**Определение кобальта(II) и ванадия(IV) со спектрофотометрической регистрацией сигнала.** Опираясь на данные, приведенные в работе [4], в качестве одного из определяемых элементов мы взяли Co(II) (рисунок, а) как “быстрый” компонент дифференциальной индикаторной системы. Оптимальное фиксированное время измерений Co(II) из чистых растворов составило 180 с, предел обнаружения – 5 нг/мл (табл. 2). В качестве “медленного” компонента мы выбрали V(IV). В этом случае насыщение наступает на 20 мин позже, чем для Co(II). Оптимальное фиксированное время измерений V(IV) из чистых растворов составило 300 с, предел обнаружения – 6 нг/мл. Эксперименты проводились с хорошей воспроизводимостью. Метрологические характеристики определения V(IV) приведены в табл. 2. Таким образом, пределы обнаружения обоих металлов при их раздельном кинетическом определении со спектрофотометрической регистрацией сигнала равны. Кинетические кривые для обоих ионов металлов аппроксимируются моноэкспоненциальной зависимостью с высокими значениями коэффициента корреляции (табл. 3), что подтверждают ожидаемый первый порядок реакции [4] и отсутствие влияния посторонних ионов и кислорода воздуха на ее ход.



Кинетические кривые определения (а)  $\text{Co}^{2+}$ , (б)  $\text{VO}^{2+}$ , (в)  $\text{Co}^{2+}$  в присутствии  $\text{VO}^{2+}$  (15 мкг) и (г)  $\text{VO}^{2+}$  в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  (15 мкг) по индикаторной реакции их окисления комплексом железа(III) с 1,10-фенантролином со спектрофотометрической регистрацией сигнала ( $\lambda = 510 \text{ нм}$ ; а, в) и термолинзовой регистрацией сигнала ( $\lambda_e = 514,5 \text{ нм}$ ,  $P_e = 35,5 \text{ мВт}$ ; б, г); во всех случаях количество определяемого металла в реакционной смеси составляет (мкг): 1 – 5, 2 – 7,5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20

**Индивидуальное определение кобальта(II) и ванадия(IV) с термолинзовой регистрацией сигнала.** Мы провели индивидуальное определение этих металлов с помощью термолинзовой спектрометрии без какого-либо изменения в условиях проведения реакции. Полученные кинетические кривые (рисунок, в) аппроксимированы моноэкспоненциальной зависимостью с высокими значениями коэффициента корреляции (табл. 4), из которых получили градуировочные зависимости и метрологические характеристики (табл. 2).

Сравнение параметров уравнений зависимостей, описывающих кинетические кривые (табл. 3, 4), показало, что значения параметра  $a$  при определении  $\text{Co(II)}$  и параметра  $c$  при определении  $\text{V(IV)}$ , кото-

рые характеризуют наклон кинетических кривых, увеличились в несколько раз при переходе к определению ионов с помощью термолинзовой спектрометрии. Как и следовало ожидать, параметры  $b$  и  $d$ , характеризующие константы скорости реакции при переходе к термолинзовым измерениям, не изменились. В согласии с ростом коэффициентов  $a$  и  $c$ , описывающих кинетическую кривую, значения коэффициентов чувствительности при переходе от спектрофотометрической к термолинзовой регистрации сигнала также увеличились в 3,1 и в 2,7 раз для  $\text{Co(II)}$  и  $\text{V(IV)}$  соответственно. Теоретический рост чувствительности для термолинзовых измерений (1) и (2) составляет

$$E = E_0 P_e = 3,4 \pm 0,2,$$

Т а б л и ц а 2

Градуировочные зависимости и метрологические характеристики определения V(IV) и Co(II) по индикаторной реакции их окисления комплексом железа(III) с 1,10-фенантролином со спектрофотометрической и термолинзовой регистрацией сигнала ( $n = 15$ ,  $P = 0,95$ )

Метод	Условия	Уравнение	$r$	$c_{\text{мин}}$ нг/мл	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл
Спектрофотометрия 510 нм	Co(II) (180 с)	$y = (0,040 \pm 0,003)x + (0,024 \pm 0,003)$	0,9987	5	0,1–20
	V(IV) (300 с)	$y = (0,035 \pm 0,003)x + (0,025 \pm 0,003)$	0,9993	6	0,1–20
	Co(II) на фоне V(IV) 15 мкг (180 с)	$y = (0,026 \pm 0,004)x + (0,65 \pm 0,01)$	0,9998	200	0,8–15
	V(IV) на фоне Co(II) 15 мкг (300 с)	$y = (0,042 \pm 0,005)x + (0,51 \pm 0,01)$	0,9987	100	0,5–20
ТЛС, $\lambda_e = 514,5$ нм, $P_e = 35,5$ мВт	Co(II) (180 с)	$y = (0,11 \pm 0,01)x + (0,17 \pm 0,02)$	0,9909	1	0,05–15
	V(IV) (300 с)	$y = (0,10 \pm 0,01)x + (0,21 \pm 0,01)$	0,9870	2	0,08–20
	Co(II) на фоне V(IV) 15 мкг (180 с)	$y = (0,06 \pm 0,01)x + (1,66 \pm 0,02)$	0,9515	2	0,07–15
	V(IV) на фоне Co(II) 15 мкг (300 с)	$y = (0,06 \pm 0,01)x + (1,68 \pm 0,01)$	0,9952	2	0,08–10

что хорошо совпадает с результатами для Co(II). Предел обнаружения для Co(II) составил 1 нг/мл, а для V(IV) – 2 нг/мл (табл. 2). Таким образом, при использовании термолинзовой регистрации сигнала пределы обнаружения снижаются в шесть раз для Co(II) и в три раза для V(IV) без какого-либо изменения условий проведения реакции. Снижение предела обнаружения для Co(II) хорошо согласуется с теоретическим ростом чувствительности при переходе к термолинзовой регистрации сигнала.

**Определение смесей со спектрофотометрической регистрацией сигнала.** Концентрация как Co(II), так и фонового компонента V(IV) в соответствующих экспериментах составляла 3,0 мкг/мл (15 мкг металла в смеси), поскольку при данной концентрации достигается высокое значение оптической плотности. Для Co(II) в присутствии V(IV) (и наоборот, для V(IV) в присутствии Co(II)) кинетические кривые хорошо описывались биэкспоненциальной зависимостью (рисунок, б).

Сравнение параметров  $a$  и  $b$  уравнений моно- и биэкспоненциальной зависимостей при определении Co(II) в отсутствие и в присутствии V(IV) (табл. 3) показывает, что параметры  $a$  для всех случаев со-

падают, а параметр  $b$  в присутствии V(IV) снижается (при этом параметры кривой  $c$  и  $d$  для 15 мкг V(IV) как фонового компонента меняются незначительно). Мешающее влияние V(IV) на определение Co(II) мало зависит от времени измерений, но минимальная погрешность измерений достигается при 180 с, т.е. совпадает с определением Co(II) из чистых растворов. Аналогичная картина наблюдается для параметров  $c$  и  $d$  в случае V(IV) в отсутствие и в присутствии Co(II): предэкспоненциальный множитель  $c$  меняется незначительно, а показатель экспоненты  $d$  в присутствии Co(II) падает (при этом параметры кривой  $a$  и  $b$  для Co(II) как фонового компонента меняются незначительно). Такое поведение параметров кривой хорошо согласуется с наблюдавшимся ранее [4] синергетическим эффектом. С ростом времени измерения влияние Co(II) на определение V(IV) снижается, так как он окисляется быстрее, чем V(IV), однако полностью избавиться от влияния синергетического эффекта невозможно, при этом оптимальное время измерения, как и в случае чистых растворов, составляет 300 с с момента начала реакции.

В целом в рассматриваемых условиях возможно определение как Co(II) в присутствии V(IV) (180 с),

Таблица 3

Значения параметров зависимостей вида (4)–(6) и коэффициенты корреляции при кинетическом определении Co(II) и V(IV) по индикаторной реакции их окисления комплексом железа(III) с 1,10-фенантролином со спектрофотометрической регистрацией сигнала,  $\lambda = 510$  нм ( $P = 0,95$ )

Металл	$q$ , мкг	$y_0$	$a$	$b$	$c$	$d$	$r$
Co $n = 61$ (4)	5,0	$-0,21 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	$0,050 \pm 0,001$	–	–	0,9991
	7,5	$-0,31 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$	$0,0464 \pm 0,0008$	–	–	0,9996
	10,0	$-0,350 \pm 0,007$	$0,786 \pm 0,007$	$0,0388 \pm 0,0002$	–	–	0,9999
	15,0	$-0,356 \pm 0,006$	$1,000 \pm 0,006$	$0,0292 \pm 0,0001$	–	–	1,0000
	20,0	$-0,237 \pm 0,009$	$1,082 \pm 0,009$	$0,0183 \pm 0,0002$	–	–	0,9998
V $n = 121$ (5)	5,0	$0,048 \pm 0,002$	–	–	$0,170 \pm 0,002$	$0,0036 \pm 0,0001$	0,9961
	7,5	$0,070 \pm 0,002$	–	–	$0,260 \pm 0,002$	$0,0037 \pm 0,0001$	0,9977
	10,0	$0,097 \pm 0,002$	–	–	$0,339 \pm 0,002$	$0,0042 \pm 0,0001$	0,9983
	15,0	$0,140 \pm 0,004$	–	–	$0,524 \pm 0,003$	$0,0047 \pm 0,0001$	0,9987
	20,0	$0,156 \pm 0,004$	–	–	$0,716 \pm 0,004$	$0,0046 \pm 0,0001$	0,9991
Co + V (15,0 мкг) $n = 151$ (6)	5,0	$-0,055 \pm 0,009$	$0,402 \pm 0,008$	$0,0361 \pm 0,0007$	$0,405 \pm 0,002$	$0,0043 \pm 0,0001$	1,0000
	7,5	$-0,046 \pm 0,009$	$0,573 \pm 0,008$	$0,0392 \pm 0,0005$	$0,439 \pm 0,001$	$0,0041 \pm 0,0001$	1,0000
	10,0	$-0,103 \pm 0,007$	$0,758 \pm 0,006$	$0,0369 \pm 0,0003$	$0,418 \pm 0,001$	$0,0041 \pm 0,0001$	1,0000
	15,0	$-0,194 \pm 0,005$	$1,114 \pm 0,004$	$0,0208 \pm 0,0002$	$0,344 \pm 0,004$	$0,0043 \pm 0,0001$	1,0000
	20,0	$-0,138 \pm 0,004$	$1,078 \pm 0,003$	$0,0198 \pm 0,0001$	$0,510 \pm 0,003$	$0,0033 \pm 0,0001$	1,0000
V + Co (15,0 мкг) $n = 121$ (6)	5,0	$-0,345 \pm 0,004$	$1,046 \pm 0,004$	$0,0323 \pm 0,0001$	$0,148 \pm 0,001$	$0,0030 \pm 0,0001$	1,0000
	7,5	$-0,330 \pm 0,005$	$1,032 \pm 0,004$	$0,0308 \pm 0,0001$	$0,250 \pm 0,001$	$0,0030 \pm 0,0001$	1,0000
	10,0	$-0,300 \pm 0,004$	$1,020 \pm 0,004$	$0,0298 \pm 0,0001$	$0,341 \pm 0,001$	$0,0031 \pm 0,0001$	1,0000
	15,0	$-0,234 \pm 0,005$	$0,987 \pm 0,005$	$0,0281 \pm 0,0002$	$0,517 \pm 0,001$	$0,0032 \pm 0,0001$	1,0000
	20,0	$-0,197 \pm 0,007$	$0,963 \pm 0,006$	$0,0271 \pm 0,0002$	$0,700 \pm 0,002$	$0,0031 \pm 0,0001$	1,0000

так и V(IV) в присутствии Co(II) (300 с), т.е. оптимальное фиксированное время при определении смесей металлов не меняется по сравнению с чистыми растворами. Сравнение в этих условиях характеристик чувствительности определения Co(II) и V(IV) при их совместном присутствии показало, что коэффициенты чувствительности для Co(II) в присутствии V(IV) не меняются (табл. 2) и численно равны коэф-

фициентам чувствительности при определении Co(II) из чистых растворов. При определении V(IV) в присутствии Co(II) также наблюдается рост значений коэффициентов чувствительности, как и при спектрофотометрическом определении чистого V(IV) (табл. 2). Несмотря на хорошее согласие коэффициентов чувствительности, наблюдаемый синергетический эффект в системе V(IV)–Co(II) очень сильно ухудшает

Т а б л и ц а 4

Значения параметров зависимостей вида (4)–(6) и коэффициенты корреляции при кинетическом определении Co(II) и V(IV) по индикаторной реакции их окисления комплексом железа(III) с 1,10-фенантролином с термолинзовой регистрацией сигнала ( $\lambda_c = 514,5$  нм,  $P_c = 35,5$  мВт,  $P = 0,95$ )

Металл	$q$ , мкг	$y_0$	$a$	$b$	$c$	$d$	$r$
Co $n = 61$ (4)	5,0	$-1,6 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$	$0,066 \pm 0,004$	–	–	0,9622
	7,5	$-3,3 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,7$	$0,066 \pm 0,004$	–	–	0,9676
	10,0	$-2,7 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$	$0,063 \pm 0,004$	–	–	0,9490
	15,0	$-4,4 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,5$	$0,054 \pm 0,002$	–	–	0,9675
	20,0	$-1,3 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$0,051 \pm 0,001$	–	–	0,9792
V $n = 151$ (5)	5,0	$0,24 \pm 0,01$	–	–	$0,66 \pm 0,01$	$0,0044 \pm 0,0001$	0,9841
	7,5	$0,38 \pm 0,01$	–	–	$0,88 \pm 0,01$	$0,0049 \pm 0,0001$	0,9824
	10,0	$0,57 \pm 0,01$	–	–	$1,00 \pm 0,01$	$0,0051 \pm 0,0001$	0,9822
	15,0	$0,66 \pm 0,01$	–	–	$1,33 \pm 0,01$	$0,0052 \pm 0,0001$	0,9834
	20,0	$0,83 \pm 0,02$	–	–	$1,31 \pm 0,02$	$0,0060 \pm 0,0001$	0,9767
Co + V (15,0 мкг) $n = 151$ (6)	5,0	$-1,1 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$0,058 \pm 0,002$	$0,51 \pm 0,01$	$0,0052 \pm 0,0001$	0,9815
	7,5	$-0,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$	$0,055 \pm 0,004$	$0,38 \pm 0,02$	$0,0053 \pm 0,0003$	0,9613
	10,0	$-1,2 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$	$0,060 \pm 0,004$	$0,40 \pm 0,02$	$0,0055 \pm 0,0003$	0,9664
	15,0	$-0,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$0,051 \pm 0,002$	$0,30 \pm 0,01$	$0,0052 \pm 0,0005$	0,9195
	20,0	$-0,7 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,3$	$0,047 \pm 0,005$	$0,40 \pm 0,02$	$0,0046 \pm 0,0002$	0,9047
V + Co (15,0 мкг) $n = 151$ (6)	5,0	$-0,8 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	$0,046 \pm 0,003$	$0,08 \pm 0,01$	$0,0033 \pm 0,0006$	0,8629
	7,5	$-0,7 \pm 0,1$	$3,0 \pm 1,0$	$0,052 \pm 0,006$	$0,26 \pm 0,03$	$0,0045 \pm 0,0009$	0,9428
	10,0	$-1,0 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$0,048 \pm 0,005$	$0,19 \pm 0,02$	$0,0037 \pm 0,0005$	0,8679
	15,0	$-1,0 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,4$	$0,054 \pm 0,004$	$0,21 \pm 0,01$	$0,0038 \pm 0,0003$	0,9237
	20,0	$-1,0 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,5$	$0,053 \pm 0,003$	$0,30 \pm 0,03$	$0,0039 \pm 0,0009$	0,9852

пределы обнаружения обоих металлов: предел обнаружения Co(II) увеличился до 0,2 мкг/мл, т.е. на два порядка (табл. 2). Предел обнаружения V(IV) увеличился до 0,1 мкг/мл (табл. 2). Эти результаты хорошо согласуются с существующими данными по кинетическому определению металлов с помощью этой индикаторной системы со спектрофотометрическим

контролем скорости [4] и в целом не слишком удовлетворительны.

**Определение смесей с термолинзовой регистрацией сигнала.** При переходе к кинетическому определению выбранных металлов из смесей с термолинзовой регистрацией сигнала (рисунок, 2) можно сделать следующее заключение (табл. 4). Параметры  $a$

кривых (6) для Co(II) в присутствии V(IV) и чистого Co(II) совпадают хуже, чем в случае спектрофотометрической регистрации сигнала (табл. 3), а параметры  $b$  совпадают лучше. Аналогичная картина наблюдается и для параметров  $c$  и  $d$  в случае V(IV). При этом коэффициенты корреляции для аппроксимации кинетических кривых при термолинзовой регистрации сигнала несколько ниже, чем при спектрофотометрических измерениях (табл. 3). Очень важно, что при термолинзовой регистрации практически отсутствует описанная выше зависимость параметров  $b$  и  $d$  от концентрации второго компонента. Иными словами, при определении выбранных металлов в смеси с помощью термолинзовой регистрации сигнала влиянием синергетического эффекта можно пренебречь.

Сравнивая эти результаты с данными, полученными при спектрофотометрической регистрации сигнала (табл. 2), можно заметить, что в обоих случаях коэффициенты чувствительности выросли в 2,5–3,0 раза, что согласуется с теоретическим ростом сигнала при переходе к термолинзовым измерениям. Для Co(II) в присутствии V(IV) коэффициент чувствительности немного снижается с увеличением времени измерений, а для V(IV) в присутствии Co(II) коэффициент чувствительности значимо не меняется, что также говорит о существенно меньшем вкладе синергетического эффекта.

В табл. 2 показано, что использование термолинзовой регистрации сигнала при дифференциальном кинетическом определении Co(II) и V(IV) позволяет существенно снизить пределы обнаружения обоих металлов по сравнению со спектрофотометрической

регистрацией сигнала. Как для Co(II) в присутствии V(IV), так и для V(IV) в присутствии Co(II) при определении с использованием термолинзовой регистрации сигнала пределы обнаружения составляют 2 нг/мл, т.е. совпадают для определения V(IV) из смесей и чистых растворов и только в два раза хуже при определении Co(II) из смесей по сравнению с его чистыми растворами. В то время как для спектрофотометрической регистрации сигнала для смесей они хуже на два порядка.

Таким образом, характеристики чувствительности определения показывают, что при определении с помощью термолинзовой спектрометрии в тех же условиях синергетический эффект почти не сказывается, и чувствительность определяется только инструментальной чувствительностью системы регистрации сигнала, т.е. возрастает в 50–100 раз по сравнению со спектрофотометрической регистрацией сигнала при дифференциальном определении металлов. Это может быть использовано для одновременного определения кобальта и ванадия на уровне их следовых количеств в образцах, где необходима минимальная пробоподготовка, и где не хватает чувствительности спектрофотометрического детектирования [13–15]. Следует отметить, что в рамках этих исследований мы использовали энергосберегающий режим работы индуцирующего лазера (примерно 40 мВт индуцирующего излучения в образце), т.е. достигнутые нами пределы обнаружения могут быть существенно улучшены (как минимум на порядок) при использовании большой мощности индуцирующего излучения.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00859-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crouch S.R., Scheeline A., Kirkor E.S. // *Anal. Chem.* 2000. **72**. P. 53R.
2. Crouch S.R., Cullen T., Scheeline A., Kirkor E.S. // *Anal. Chem.* 1998. **70**. P. 53R.
3. Mottola H.A., Perez-Bendito D. // *Anal. Chem.* 1996. **68**. P. 257R.
4. Safavi A., Abdollahi H., Hormozi Nezhad M.R. // *Talanta*. 2003. **59**. P. 515.
5. Fernández F.M., Tudino M.B., Troccoli O.E. // *Anal. Chim. Acta*. 2001. **433**. P. 119.
6. Kobra Z., Morteza A. // *Anal. Lett.* 2006. **39**. P. 2085.
7. Bialkowski S.E. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. N.Y., 1996.
8. Проскурнин М.А., Кононец М.Ю. // *Усп. хим.* 2004. **73**. С. 1235.
9. Жаров В.П., Летохов В.С. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия*. М., 1984.
10. Проскурнин М.А., Аброскин А.Г., Радушкевич Д.Ю. // *ЖАХ*. 1999. **54**. С. 101.
11. Дюерфель К. *Статистика в аналитической химии*. М., 1969.
12. Налимов В.В. *Применение математической статистики при анализе вещества*. М., 1960.
13. Kiriya T., Kuroda R. // *Chromatographia*. 1986. **21**. P. 12.
14. Chen B., Zhang Q., Minami H., Inoue S., Uto M. // *J. Chromatogr. Sci.* 1999. **37**. P. 306.
15. Mastoi G.M., Khuhawar M.Y., Bozdar R.B. // *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 2006. **102**. P. 236.



## DIFFERENTIAL KINETIC DETERMINATION OF COBALT AND VANADIUM WITH THERMAL-LENS MONITORING

A.V. Borodin, V.V. Senyuta, S.N. Bendrysheva, M.A. Proskurnin

*(Division of Analytical Chemistry)*

**By the example of a model indicator reaction of the oxidation of cobalt(II) and vanadium(IV) ions with the complex of iron(III) with 1,10-phenanthroline resulting in the formation of iron(II) *tris*-(1,10-phenanthroline) it is shown that thermal-lens monitoring can be used in differential kinetic determinations. For differential kinetic determination of mixtures of cobalt(II) and vanadium(IV) with thermal lens monitoring (514.5 nm, 35.5 mW), the limits of detection of 2 ng/mL for both metals are achieved, which is the same as the limits of detection for individual metals. Contrary to the spectrophotometric measurements, the role of the synergetic effect degrading the sensitivity of determination in this indicator system is almost negligible with thermal-lens monitoring. As a whole, the sensitivity of differential kinetic determination of cobalt(II) and vanadium(IV) with thermal-lens monitoring excels their determination with spectrophotometric determination by a factor of 100.**

**Key words:** *thermal-lens spectrometry, differential kinetic analysis.*

**Сведения об авторах:** *Бородин Андрей Викторович* – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; *Сенюта Вера Владимировна* – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (VerKuz@analyt.chem.msu.ru); *Бендрьшева Светлана Николаевна* – мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (Bendrysheva@analyt.chem.msu.ru); *Проскурнин Михаил Алексеевич* – доцент кафедры аналитической химии МГУ, докт. хим. наук (Michael@analyt.chem.msu.ru).