

УДК 535.8.225:543.432; 534.212+534.232

## ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТОАКУСТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ФРОНТАЛЬНЫМ ДАТЧИКОМ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Т.А. Филимонова, В.В. Сенюта\*, М.А. Проскурнин, А.В. Фокин\*,  
О.Б. Овчинников\*, С.В. Егоров\*

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

На примере модельной системы показаны возможности фронтальной конфигурации оптоакустической спектроскопии для аналитической практики. Усовершенствована оптоакустическая ячейка, реализованная на основе призмной геометрии, позволяющая работать при толщине слоя 20–100 мкм и объемах пробы 50–100 мкл. Предложены условия определения железа(II) в виде *трис*(1,10-фенантролина) с пределом обнаружения  $3 \cdot 10^{-7}$  М, что ниже, чем предел обнаружения в близких условиях индуцирования и для той же методики определения при помощи термолинзовой спектрометрии ( $4 \cdot 10^{-7}$  М). Определение характеризуется высокой воспроизводимостью (относительное стандартное отклонение в диапазоне  $10^{-6}$  М составляет 0,005) и экспрессностью (1 мин для регистрации одной пробы).

**Ключевые слова:** лазерная оптоакустическая спектроскопия, фотоакустическая спектроскопия, фронтальный датчик, термолинзовая спектрометрия, термооптические методы анализа.

Калориметрические методы являются одними из самых чувствительных методов молекулярной абсорбционной спектроскопии [1]. В их основе лежат безызлучательные переходы возбужденных молекул, вызванные поглощением излучения, проходящего через образец. Тепловая релаксация поглощенной энергии приводит к нагреву образца (фототермический эффект). В результате изменяются физические характеристики образца (плотность, теплоемкость, показатель преломления), которые можно зарегистрировать оптическим или акустическим способами и связать с оптической плотностью исследуемого объекта, т. е. с концентрацией и коэффициентом поглощения определяемого соединения. С использованием лазеров при помощи калориметрических методов можно добиться такой же высокой чувствительности определения, как и при лазерном люминесцентном анализе, но для нефлуоресцирующих молекул [2].

Среди калориметрических методов распространение в аналитической практике получили термооптические методы анализа [3], основанные на оптической регистрации пространственного профиля показателя преломления вследствие нагрева. Они обладают высокой инструментальной чувствительностью за счет локальности анализа, возможностью усовершен-

ствования спектрофотометрических методик, изменения геометрии прибора, энергии и мощности лазерного излучения, а также модифицирования теплофизических характеристик среды.

Другая же группа калориметрических методов – оптоакустическая спектроскопия, основанная на акустической регистрации возмущений плотности среды (акустических колебаний), вызванных периодически индуцированным фототермическим эффектом для сфокусированного лазерного луча, весьма активно развиваясь в области физических исследований и диагностики, в аналитической практике в течение последних двадцати лет находились в какой-то степени в тени термооптических методов. Однако по своим аналитическим возможностям оптоакустическая спектроскопия не уступает термооптическим методам [1]. Так, чувствительность оптоакустической спектроскопии в случае фотометрических реакций с большими коэффициентами поглощения составляет до 0,1–1,0 нг/мл). Метод относительно прост, характеризуется линейностью в широком динамическом диапазоне ( $10^{-4}$ – $10^2$  ед. оптической плотности), относительно высокой экспрессностью (десятки секунд), сравнительно малыми объемами исследуемых образцов, относительно малым стандартным отклонением определения

\* Акустический институт им. Н.Н. Андреева.

до 0,05–0,10, а также возможностью автоматизации измерений [1], что делает перспективным его применение для определения следовых количеств.

Задача данной работы – оценка метрологических характеристик оптоакустического определения с фронтальным датчиком на примере модельной системы, *трис*(1,10-фенантролината) железа(II), для которого ранее достигнута высокая чувствительность термооптического определения [4] и сравнение с результатами определения при помощи термолинзовой спектроскопии. В качестве схемы оптоакустических измерений использована фронтальная оптоакустическая ячейка, которая, как показано ранее [5, 6], обеспечивает высокую чувствительность измерений при малом объеме исследуемого раствора.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Для регистрации акустического отклика использована экспериментальная установка, функциональная схема которой показана на рис. 1. Источником светового импульса в оптоакустических измерениях является лазер “*Quantel Brilliant*” на АИГ:  $\text{Nd}^{+3}$  с каскадным умножителем частоты во вторую гармонику (длина волны 532 нм, диаметр луча 5 мм). Частота следования импульсов составляет 10 Гц. Лазерный луч проходит через центр оптоакустической ячейки (рис. 2). В ячейке реализована призматическая геометрия [5, 6], при которой преобразование свет-звук происходит в тонком слое исследуемой жидкости между стеклянными призмами, обеспечивающими вход и выход лазерного луча под прямым углом с целью уменьшения преломления. Межпризматическое расстояние может варьироваться в диапа-

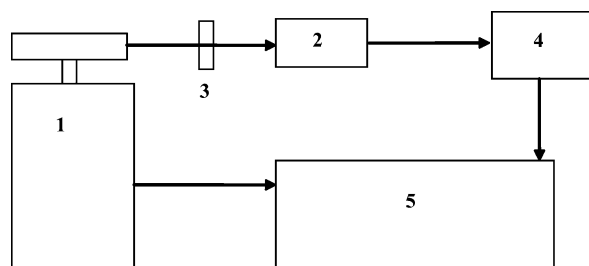


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для регистрации акустического отклика: 1 – лазер “*Quantel Brilliant*” с удвоителем (0,53 мкм, диаметр пучка 5 мм) и блок управления; частота следования импульсов составляла 10 Гц; 2 – оптоакустическая ячейка; реализована призматическая геометрия; 3 – оптические фильтры для изменения энергии лазерного импульса в диапазоне 0,5–100 мДж; 4 – измеритель энергии лазерного импульса ИМО-2Н; 5 – компьютер с платой АЦП (ОАО “Инструментальные системы”, 14 бит, 100 МГц)

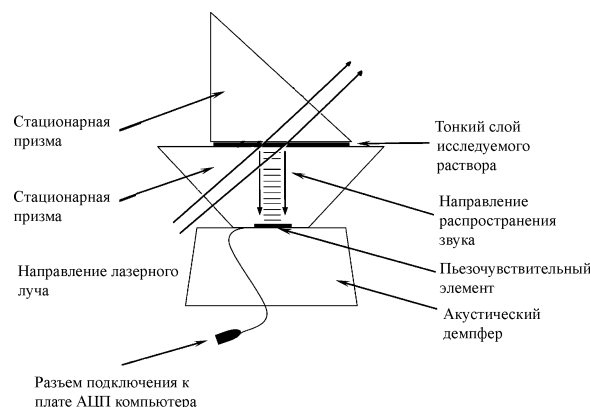


Рис. 2. Условная схема фотоакустической ячейки для регистрации акустического сигнала в тонком слое жидкости. Детальное описание приведено в тексте

зоне 10–200 мкм. Регистрация звука ведется тонкой пьезокерамической пластиной (пьезокерамика PZT6, США; толщина 0,4 мм, откалибрована оптоакустическим методом [6]; чувствительность 23 мкВ/Па, полоса 5 МГц), соединяемой с платой АЦП компьютера.

Для термолинзовых измерений использован лазерный термолинзовый спектрометр [7]. Термолинза индуцируется в кварцевой кювете (длина оптического пути  $l = 1$  см) излучением  $\text{Ar}^+$  лазера “*Innova 90-6*” (“*Coherent*”, США,  $\text{TEM}_{00}$ -мода, с  $\lambda_e = 488,0$  и 514,5 нм,  $\text{TEM}_{00}$ -мода, мощность в кювете с образцом 100 мВт). В качестве зондирующего лазера использован He-Ne лазер “*SP-106-1*” (“*Spectra Physics*”, США) с  $\lambda_p = 632,8$  нм ( $\text{TEM}_{00}$ -мода, 10 мВт). Сигнал (интенсивность в центре пробного луча) с фотодиода подается на плату АЦП–ЦАП компьютера. Синхронизация процесса измерений осуществляется компьютером при помощи специальной программы [7].

**Обработка результатов измерений.** Амплитудный акустический сигнал (рис. 3) представляет собой зависимость с выраженными максимумом и минимумом при характерном для созданной ячейки времени отклика (350 мкс). Для повышения отношения сигнал/шум программно проводится усреднение регистрируемого сигнала по 50–500 измерениям. Амплитудные характеристики акустического сигнала рассчитывают как разницу максимального и минимального значения (рис. 3). Первичная обработка усредненных экспериментальных кривых заключалась в фильтрации экспериментальных данных при помощи алгоритма на основе быстрого преобразования Фурье. Акустический сигнал прямо пропорционален мощности лазерного излучения, а также концентрации поглощающего вещества [1]:

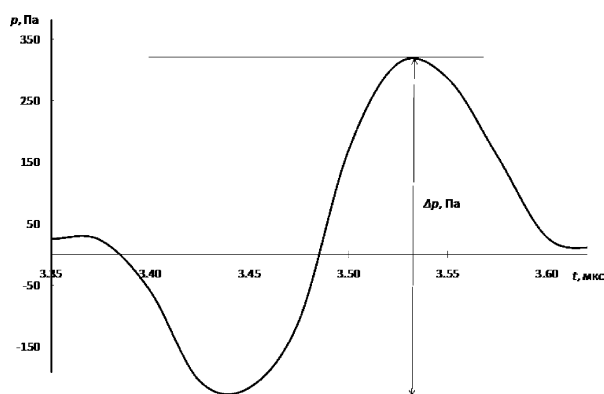


Рис. 3. Характерный вид акустического сигнала для использованной схемы измерений. Вычисление амплитуды акустического отклика

$$\Delta p = 2,303 \frac{\beta v_{\text{звук}}^2 E}{C_p r^2} \varepsilon c,$$

где  $\Delta p$  – акустический сигнал (изменение давления, Па),  $\beta$  – коэффициент объемного расширения,  $v_{\text{звук}}$  – скорость звука,  $r$  – радиус индуцирующего луча,  $C_p$  – изобарная теплоемкость исследуемого раствора (для воды  $4,18 \cdot 10^{-3}$ ),  $E$  – энергия импульса,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $c$  – молярная концентрация.

**Реагенты и растворители.** Использовали базовый раствор сульфата *трис*(1,10-фенантролината) железа(II), Merck, “х.ч.”, 0,025 М. Рабочие растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента путем разбавления базового раствора деионизированной бидистиллированной водой (удельное сопротивление 18,2 МОм·см, рН 6,5; установка очистки *Milli-Q*).

### Результаты и их обсуждение

**Термолинзовые измерения.** За основу взяты предложенные ранее условия определения железа(II) при помощи термолинзовой спектрометрии [4], дополнительную оптимизацию этих условий не проводили. Термолинзовый сигнал измеряли при 532 нм, длине оптического пути 1 см, объеме пробы 2 мл, мощности лазерного излучения 21,2 мВт, выбор этих условий обеспечивает одинаковые энергии излучения в термолинзовых и оптоакустических измерениях. По уравнению градуировочной зависимости

$$\theta = (5,8 \pm 0,3) \cdot 10^3 c + 0,05 \pm 0,01$$

$$(r = 0,976, n = 24, P = 0,95)$$

рассчитаны метрологические характеристики термолинзового определения железа(II): предел обнаружения  $4 \cdot 10^{-7}$  М, минимальное относительное стандарт-

ное отклонение 0,01, что согласуется с ранее полученными результатами [4].

**Оптоакустическая ячейка.** Использована сверхширокополосная фронтальная оптоакустическая ячейка. Детектор обладает широкой полосой пропускания сигнала, вплоть до 50 МГц. Фронтальный характер датчика позволяет ему работать при толщине слоя пробы 20–100 мкм и малых объемах пробы (50–100 мкл) и с плотностями лазерного излучения, меньшими, чем это требуется для создания кавитационного режима, т.е. обеспечивать невозмущающий вариант оптоакустических измерений. Для регистрации оптимальных оптоакустических кривых изучено влияние энергии лазерного импульса. Характер данной зависимости при малых энергиях может быть описан линейным уравнением (энергия выражена в мДж):

$$\Delta p = (0,185 \pm 0,005) \cdot 10^{-3} E + 0,22 \pm 0,05$$

$$(r = 0,994, n = 4, P = 0,95),$$

хорошо согласующимся с теорией. Оптимальный диапазон сигнала для концентраций железа(II)  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  М соответствует мощности излучения 5–10 мДж/имп. Для дальнейших исследований использована энергия 6,7 мДж/имп.

**Предварительная обработка образцов.** Оптоакустический сигнал бидистиллированной воды уменьшается от импульса к импульсу, наиболее ярко выражено данный эффект проявляется при максимальной энергии лазерного импульса – 100 мДж. На рис. 4 показано уменьшение сигнала при последовательном облучении импульсами энергии 100 мДж для двух параллельных экспериментов. Общее число импульсов в каждом эксперименте – 2000. На вставке рис. 4 показано изменение амплитуды среднего акустического отклика при накоплении сигнала (50–60; 100–110; 150–160 и 190–200 значений амплитуд). Это поведение сигнала связано с разрушением имеющихся в бидистиллированной воде микрочастиц под действием лазерного излучения [6]. При интенсивном облучении эти частицы поглощают энергию, достаточную для их саморазрушения, поэтому в каждом последующем случае их вклад в сигнал снижается.

Сравнение трех последовательно измеренных сигналов воды при облучении импульсами с энергией 6,7 мДж и усреднению по 300 импульсам для каждой с аналогичными сериями сигналов после облучения 100 импульсами с энергией 100 мДж показало, что амплитуда сигнала до облучения уменьшается от первой кривой ко второй и далее к третьей, а после кратковременного облучения с большой энергией данный эффект наблюдается в незначительной степени.

В традиционных оптоакустических ячейках такой фоновый сигнал практически не может быть скомпенсирован [8]. Полученные результаты показали, что в малых тонкослойных фронтальных ячейках возможно осуществить своеобразную пробоподготовку и свести фоновый сигнал к минимуму для улучшения метрологических характеристик определения. Данные статистической обработки описанного выше эксперимента (табл. 1) показывают, что относительное стандартное отклонение измерений до и после облучения уменьшается в несколько раз.

**Метрологические характеристики фотоакустического определения железа(II).** Применение описанной выше схемы предварительного облучения растворов для растворов исследуемого комплекса железа(II) показало, что она позволяет существенно повысить воспроизводимость измерений (табл. 2). Сигнал контрольного опыта снижается более чем вдвое, а градуировочная зависимость характеризуется более высоким коэффициентом корреляции.

В предложенных условиях коэффициенты чувствительности градуировочных уравнений ( $n = 12$ ,  $P = 0,95$ ) до и после облучения изменяются незначимо:

$$\Delta p = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^6 c + 9,3 \pm 0,9, (r = 0,979),$$

$$\Delta p = (2,6 \pm 0,1) \cdot 10^6 c + 4,2 \pm 0,6, (r = 0,991)$$

Таким образом, в результате работы предложена следующая методика.

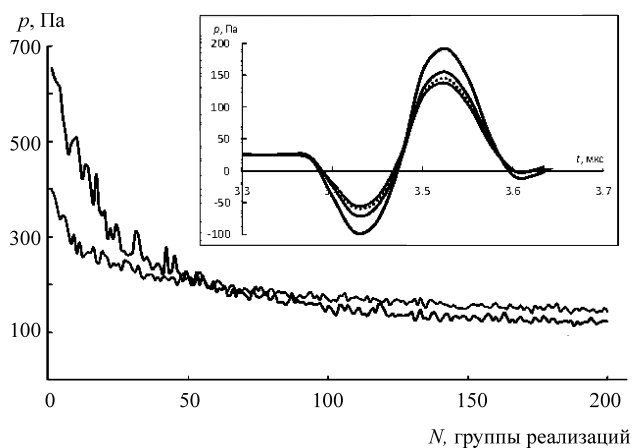


Рис. 4. Зависимость акустического сигнала для воды при последовательном облучении импульсами максимальной энергии (100 мДж) для двух параллельных экспериментов (черная и серая сплошные линии на основной части рисунка). На вкладки: осциллограммы акустического сигнала для различных участков одной из кривой основной части рисунка (результатирующая осциллограмма значений амплитуд 50–60 серий импульсов – верхняя линия; 100–110 серий импульсов – вторая сверху линия; 150–160 серий импульсов – пунктир и 190–200 серий импульсов – нижняя линия)

Таблица 1

Значения амплитуды акустического сигнала (усреднение по 300 импульсам) для воды (для 3 серий экспериментов) в зависимости от условий проведения эксперимента

Условия	$\Delta p$ , Па	Относительное стандартное отклонение
1	8,65	0,08
2	5,76	0,03
1	8,88	0,10
2	4,34	0,01
1	6,93	0,16
2	2,34	0,04

Примечания. 1 – мощность лазерного импульса 6,7 мДж; 2 – предварительное облучение мощностью 100 мДж (10 с = 100 импульсов), далее облучение 6,7 мДж.

Таблица 2

Значения амплитуды акустического сигнала (усреднение по 300 импульсам) для трис(1,10-фенантролината) железа(II) в зависимости от условий проведения эксперимента

Концентрация железа(II), мкМ	Условия	$\Delta p$ , Па	Относительное стандартное отклонение
1,0	1	13,05	0,08
	2	6,92	0,013
5,0	1	23,57	0,03
	2	19,45	0,008
10,0	1	32,47	0,02
	2	29,35	0,005

Примечания. 1 – мощность лазерного импульса 6,7 мДж; 2 – предварительное облучение 100 мДж (100 импульсов), далее облучение 6,7 мДж ( $n = 8$ ;  $P = 0,95$ ).

**Методика.** Готовят серию растворов в диапазоне концентраций железа(II)  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  М. В предварительно очищенную оптоакустическую ячейку помещают 70 мкл исследуемого раствора; в течение 10 с облучают серией из 100 импульсов с энергией 100 мДж. Далее регистрируют акустический отклик четыре раза при энергии лазерного облучения 6,7 мДж. Проверяют чистоту светофильтров и торцевой части оптоакустической ячейки (при необходимости очища-

ют), повторно четырежды измеряют акустический отклик. Все 8 значений акустического отклика для исследуемой концентрации усредняют. Предел обнаружения железа(II), рассчитанный по  $3\sigma$ -критерию, составил  $3 \cdot 10^{-7}$  М, минимальное относительное стандартное отклонение в диапазоне исследуемых концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  М составляет  $s_{r\text{мин}} = 0,005$ .

Таким образом, пределы обнаружения железа при помощи оптоакустической спектроскопии и термолин-

зовой спектрометрии близки (на уровне 20 нг/мл в пересчете на железо), однако оптоакустическая ячейка показала лучшую воспроизводимость измерений и экспрессность (1 мин для регистрации одной пробы). Все это позволяет утверждать, что использованный фронтальный вариант оптоакустической спектроскопии обладает потенциалом в аналитической химии для определения следовых количеств веществ в водных растворах.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-02-01354а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М., 1984.
2. Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. N.Y., 1996.
3. Прокурнин М.А., Кононец М.Ю. // Успехи химии. 2004. **73**. С. 1235.
4. Chernysh V.V., Kononets M.Yu., Proskurnin M.A., Pakhomova S.V., Komissarov V.V., Zatsman A.I. // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. **369**. P. 535.
5. Autrey T., Foster N., Klepzig K., Amonette J.E. Daschbach J.L. // Rev. Sci. Instrum. 1998, **69**, P. 2246.
6. Autrey T., Foster N., Hopkins D., Price J. // Anal. Chim. Acta. 2001. **434**. P. 217.
7. Прокурнин М.А., Аброскин А.Г., Радушкевич Д.Ю. // ЖАХ. 1999. **54**. С. 101.
8. Egerev S.V., Oraevsky A.A. // Int. J. Thermophys. 2008. **29**. P. 2116.

Поступила в редакцию 03.06.10

### ESTIMATION OF PERFORMANCE PARAMETERS OF AFRONTAL VARIANT OF OPTOACOUSTIC DETERMINATION WITH A MODEL SYSTEM

T.A. Filimonova, V.V. Senyuta, M.A. Proskurnin, A.V. Fokin, O.B. Ovchinnikov, S.V. Egerev

(Division of Analytical Chemistry)

Using a model system, the applicability of the frontal configuration of optoacoustic spectroscopy in analytical practice is shown. An optoacoustic cell made using layered-prism geometry was designed and tested; it provides the work with layer thickness of 20–100  $\mu\text{L}$  and sample volumes 50–100  $\mu\text{L}$ . The conditions for the determination of iron(II) as *tris*(1,10-phenanthroline) with the detection limit of  $3 \cdot 10^{-7}$  M, which is lower than the detection limit for similar excitation conditions and for the same determination procedure for thermal-lens spectrometry ( $4 \cdot 10^{-7}$  M). The determination has high reproducibility (relative standard deviation for  $10^{-6}$  M is 0.005) and rapidity (1 min per sample detection).

**Key words:** laser-induced optoacoustic spectroscopy; photoacoustic spectroscopy, frontal transducer; thermal-lens spectrometry; thermo-optical methods of analysis.

**Сведения об авторах:** Филимонова Татьяна Александровна — студент химического факультета МГУ; Сеньюта Вера Владимировна, науч. сотр. Акустического института им. Н.Н. Андреева, канд. хим. наук (VerKuz@mail.ru); Прокурнин Михаил Алексеевич — доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (michael@analyt.chem.msu.ru); Фокин Андрей Викторович — ст. науч. сотр. Акустического института им. Н.Н. Андреева, канд. физ.-матем. наук; Овчинников Олег Борисович — науч. сотр. Акустического института им. Н.Н. Андреева; Егереv Сергей Викторович — начальник лаборатории Акустического института им. Н.Н. Андреева, профессор, докт. физ.-матем. наук (segerev@gmail.com).