

УДК 543

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИСТИРОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ДВУЛУЧЕВОЙ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2024 г. В. Р. Хабибуллин^{а, *}, Н. Н. Шевченко^б, М. А. Проскурнин^а

^аМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119234 Россия

^бИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
В.О. Большой просп., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*E-mail: Vladhab1995@gmail.com

Поступила в редакцию 22.06.2024 г.

После доработки 24.07.2024 г.

Принята к публикации 26.07.2024 г.

Полимерные микро- и наночастицы (микропластик) являются загрязнителем окружающей среды. Низкое содержание микропластика в таких объектах может влиять на экосистемы и здоровье человека, поэтому растет необходимость определения частиц микропластика на уровне низких содержаний и одновременной оценки физико-химических параметров исследуемых систем. Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) использована для определения частиц полистирола с размерами 65 и 80 нм в диапазоне концентраций 0.0005–0.15 мг/л в их водных дисперсиях. Комплексная регистрация данных ТЛС позволила оценить также и температуропроводность этих растворов. Установлено, что рост содержания наночастиц полистирола в воде приводит к нелинейному изменению температуропроводности.

Ключевые слова: наночастицы полистирола, водные дисперсии, определение, фототермическая спектроскопия, термолинзовая спектроскопия, оптические и тепловые свойства.

DOI: 10.31857/S0044450224120069, EDN: stpnur

Полимерные материалы занимают важное место в хозяйственной деятельности человека, однако попадая в окружающую среду они проходят долгий путь распада и деградации от макро- до микро- и наноразмерных объектов. Исследования показали, что содержание на низком уровне синтетических полимерных нано- и микроматериалов (микропластика) в окружающей среде оказывают значительное влияние на биосферу [1–3]. В связи с этим встают задачи выявления микропластика в твердых и жидких объектах (вода, почва) для анализа влияния полимерных наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека [4–6], возрастает необходимость в новых подходах и методах качественного и количественного химического, физического и биомедицинского анализа полимерных нано- и микрочастиц.

Фототермическая спектроскопия (ФТС) относится к высокочувствительным неdestructивным методам молекулярной спектроскопии и занимает особое место в ряду оптических

методов, поскольку совмещает возможности оптической спектроскопии и методов исследования теплофизических свойств [7]. Методы ФТС объединяет регистрация безызлучательной релаксации возбужденных молекул (изменения температуры исследуемого объекта) после поглощения электромагнитного излучения. Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) является самым простым, универсальным и распространенным методом ФТС [8, 9]. В ТЛС лазерное излучение, проходя через объект, поглощается (молекулами или более крупными частицами) и за счет безызлучательной релаксации испускается в виде тепловой энергии, которая приводит к нагреву и изменению (чаще всего снижению) показателя преломления облучаемой области. Нагретая таким образом область в результате действует как наведенная (индуцированная) рассеивающая оптическая линза (термолинза). Сила термолинзы и скорость ее возникновения (а также диссипации) зависят от микро- и макрокомпонентов образца. ТЛС обладает высокой

чувствительностью к изменению физико-химических свойств жидких образцов, что позволяет с высокой точностью измерять теплофизические и термооптические параметры объектов (изменение температуры, температуропроводность, температурный коэффициент показателя преломления). Для многокомпонентных растворов и дисперсных систем важным теплофизическим параметром (помимо теплопроводности, теплоемкости и плотности) является температуропроводность. Для коллоидных растворов и дисперсных систем температуропроводность зависит от микрокомпонентов в объекте [10–12], и ее измерение позволяет выявлять наличие дисперсной фазы при концентрациях на уровне мкг/л–мг/л [10, 13–18]. При этом нано- и микрочастицы разной природы (металлы, оксиды металлов, углеродные наночастицы, нанотрубки и т. д.) оказывают различное влияние на тепловые свойства объекта. Анализ температуропроводности динамических систем и ряда реакций показал широкие возможности ТЛС в физико-химических исследованиях [19, 20], в том числе в исследованиях кинетики реакций [21, 22].

В последние десятилетия ТЛС также успешно решает задачи качественного и количественного химического анализа. Использование термолинзовой спектроскопии в качестве детектора в жидкостной хроматографии показало ряд преимуществ перед классическими спектрофотометрическими, теплофизическими и электрохимическими детекторами [23–27]. Высокая чувствительность ТЛС позволяет детектировать отдельные частицы [28–31]. Продemonстрировано микрофлюидное устройство с микрофототермическим детектором, способное к обнаружению наночастиц полистирола с размером 500 нм на уровне 300 частиц/мкл [32], однако возможности немикроскопических методов ТЛС для оценки содержания и теплофизических свойств водных дисперсий микропластика в полной мере не исследованы.

Целью настоящей работы являлось определение полимерных наночастиц, а также оценка тепловых и оптических свойств водных дисперсий, для чего, насколько нам известно, рассматриваемый метод ранее не применялся. В качестве образцов микропластика применяли модельные наночастицы полистирола различного размера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термолинзовый спектрометр и фототермические измерения. Фототермические измерения проводили на двулучевом термолинзовом спектрометре (рис. 1). Принцип работы подробно изложен в [12, 33]. Излучение твердотельного

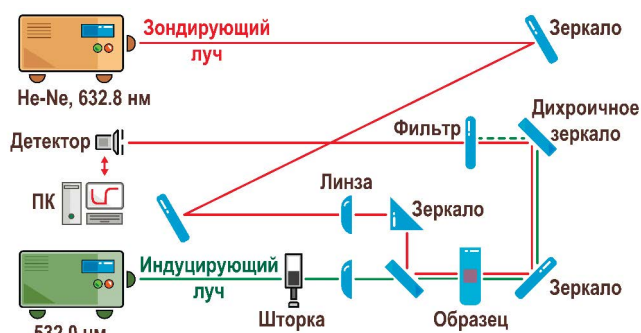


Рис. 1. Схема двулучевого термолинзового спектрометра.

лазера (MGL-FN-532, $\lambda_e = 532$ нм, TEM₀₀; Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co., Ltd, Чанчунь, КНР) проходит через модулятор (модель SH05, ThorLabs, Ньютон, США), который управляется аналого-цифровым и цифро-аналоговым преобразователем (АЦП–ЦАП, модели c8051Fx-DK, Silicon Labs, Бостон, США), подключенным к персональному компьютеру (ПК), и поступает в образец в кварцевой кювете ($l = 10.00$ мм), в которой формируется тепловая линза. В качестве зондирующего лазера использовали гелий-неоновый лазер (HNL050L, $\lambda_e = 632,8$ нм, TEM₀₀; ThorLabs, Ньютон, США). В качестве детектора использовали фотодиод. Сигнал детектора записывается каждый цикл. Один цикл начинается, когда шторка модулятора открывается, и продолжается, когда затвор закрывается, а заканчивается, когда затвор снова открывается, после чего цикл повторяется. На ПК поступают данные с АЦП и детектора, которые обрабатываются в исходной программе (C++, Borland Corp., Остин, Техас, США), где формируются, отображаются и сохраняются данные циклов измерений (интенсивность сигнала в зависимости от времени). Мощность лазера измеряли с помощью измерителя мощности Optronic Nova II (Ophir Optronics Solutions, Иерусалим, Израиль). Параметры измерений приведены в табл. 1.

Обработка данных. Особенностью ТЛС является использование одновременно двух сигналов: времяразрешенного (динамика развития и диссипации термолинзы) и стационарного (термическое равновесие между светопоглощением или безызлучательной релаксацией). Времяразрешенные термолинзовые измерения позволяют с высокой точностью определять характеристическое время развития термолинзового эффекта, определяющегося температуропроводностью исследуемого объекта. Как правило, температуропроводность (D) определяют по первым 150–200 мс развития

Таблица 1. Параметры термолинзовых измерений

Параметр	Значение
Индуктирующий лазер	
Длина волны λ_e , нм	532
Фокусное расстояние линзы f_e , мм	200
Конфокальное расстояние Z_{ce} , мм	10.9
Мощность P , мВт	200–300
Радиус перетяжки ω_{e0} , мкм	42 ± 1
Зондирующий лазер	
Длина волны λ_p , нм	632.8
Фокусное расстояние линзы f_p , мм	300
Конфокальное расстояние Z_{cp} , мм	2.7
Мощность, мВт	4.5
Радиус перетяжки ω_{p0} , мкм	23
Радиус луча в кювете ω_p , мкм	530 ± 10
Другие параметры	
Оптическая длина пути, мм	10
Расстояние между образцом и детектором Z_2 см	230
Фактор рассогласования мод m	160
Геометрический параметр V	36.9
Частота модулятора, Гц	0.1
Число разрешенных кривых одного измерения	200

времяразрешенной кривой нагрева во избежание наложения других теплофизических явлений. Регистрация стационарного сигнала позволяет находить *оптические* свойства (светопоглощение или температурный коэффициент показателя преломления).

Основное уравнение для интенсивности луча зондирующего лазера от времени $I(t)$ (времяразрешенных кривых) имеет вид:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctg \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right]^2. \quad (1)$$

Интенсивность зондирующего луча зависит от начальной интенсивности $I(0)$ в момент времени $t = 0$, геометрических параметров оптической схемы спектрометра m и V , термооптического сигнала θ и характеристического времени t_c . Геометрические параметры m (так

называемый фактор рассогласования мод) и V выражаются как:

$$m = (\omega_{p1} / \omega_{e0})^2, \quad (2)$$

и

$$V = z_1 / z_c + z_c / z_2 \left[1 + (z_1 / z_c)^2 \right], \quad (3)$$

где ω_{p1} — радиус зондирующего луча в образце, ω_{e0} — радиус перетяжки индуцирующего луча в образце, z_c — конфокальное расстояние луча зондирующего лазера, z_1 и z_2 — расстояния от перетяжки зондирующего луча до центра ячейки с образцом и от ячейки до детектора соответственно.

Термооптический сигнал θ зависит от мощности индуцирующего лазера P , линейного показателя светопоглощения \pm , длины оптического пути (размера ячейки) l , теплопроводности k , длины волны индуцирующего лазера λ_e , температурного коэффициента показателя преломления dn/dT :

$$\theta = \frac{P \pm l}{k \lambda_e} \cdot \left(-\frac{dn}{dT} \right). \quad ((4)$$

Геометрические параметры спектрометра и термооптический сигнал зависят от заранее известных величин (справочные данные или дополнительные измерения).

Характеристическое время t_c связано с температуропроводностью (D):

$$t_c = \omega_{e0}^2 / 4D, \quad (5)$$

и позволяет перейти к тепловым характеристикам системы через связь температуропроводности с теплопроводностью и теплоемкостью. Подробно способы определения температуропроводности и стационарного сигнала для сложных систем с применением наиболее универсальной и распространенной в ТЛС модели Шена–Снука представлены в работах [12, 18].

Использованы времяразрешенные кривые в двух формах. Первая форма, в линейном масштабе, необходима для нахождения стационарного состояния термолинзового эффекта и оптических свойств объекта. Вторая форма, в логарифмических координатах и нормированном (в диапазоне 0–1) виде, позволяет выявлять на низком уровне (<0.01%) побочные теплофизические процессы (чаще всего термофорез (эффект Соре)) и более тонко их различать [12]. При измерении целевого объекта всегда проводится измерение холостой пробы, в качестве которой, как правило, используется чистый растворитель [18]. Далее при сопоставлении форм времяразрешенных кривых объекта и чистого растворителя в логарифмических координатах и нормированном виде наблюдаемые различия ложатся в основу предположений о характере проявляемых объектом свойств.

При этом высокая чувствительность метода позволяет выявлять присутствие в растворе примесей (электролитов, нано- и микрочастиц, полимеров и т. д.) на уровне 0.1–10 нМ, мкг и нг/л [34], что отражается на величине и форме стационарного и времяразрешенного сигналов соответственно, а также влияет на температуропроводность. Это позволяет использовать метод в анализе чистых растворителей, а также исследовать физико-химические процессы в разбавленных системах. Однако основным ограничением применения времяразрешенного и стационарного сигналов, а также метода ТЛС в целом является отсутствие селективности при измерении многокомпонентных систем. В ходе фототермического анализа регистрация сигналов проводится на длине волны индуцирующего излучения, а полученные данные имеют аддитивный характер. При этом выявление вклада каждого компонента в сигнал не ограничивается отдельным измерением этого компонента, поскольку необходимо учитывать физико-химические взаимодействия компонентов друг с другом в системе.

Объекты анализа. В работе использовали водные дисперсии неокрашенных и окрашенных частиц полистирола с рабочими параметрами, представленными в табл. 2. Условия синтеза латексных частиц детально описаны в работах [35, 36]. Гидродинамический диаметр наночастиц и их индексы полидисперсности измеряли методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Malvern Zetasizer NanoZS (Великобритания). Электрокинетический потенциал наночастиц (ζ -потенциал) определяли методом микроэлектрофореза на приборе Malvern Zetasizer NanoZS в среде фонового электролита NaCl (1 мМ) при pH 7.5. В табл. 2 представлены результаты измерений размера и дзета-потенциала наночастиц полистирола. Как видно, оба типа дисперсий характеризуются весьма низкими значениями индекса полидисперсности и частицы различаются не более чем на 2–3%.

Прочие измерения. Электронные спектры поглощения в диапазоне 350–700 нм записывали на спектрометре Cary 4000 (Agilent Technologies, Санта-Клара, США) с использованием кварцевых кювет с $l = 10.00$ мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров светопоглощения водных растворов частиц полистирола показал, что дисперсии имеют значительное светорассеяние при 532 нм. На рис. 2 представлены электронные спектры исследуемых образцов. Результаты измерения светорассеяния при помощи термолинзового спектрометра показали, что дисперсия MD-10 (80 нм) характеризуется ожидаемо большим светорассеянием в сравнении с MD-11 (65 нм) при тех же массовых концентрациях (рис. 3).

С целью исследования агрегативной устойчивости наночастиц диаметр и ζ -потенциал измеряли сразу после синтеза дисперсии, спустя две недели и восемь месяцев. Оказалось, что для наночастиц на основе полистирола MD-10 и MD-11 спустя восемь месяцев диаметры увеличились на 15 нм, при этом значения PDI не изменились и составили 0.02 и 0.03 соответственно. Спустя две недели заметных изменений размера не наблюдали, все термолинзовые измерения проводили в течение двух недель после синтеза частиц. Таким образом, можно сделать вывод, что наночастицы агрегативно устойчивы. Однако увеличение гидродинамического радиуса в течение долгого срока хранения показывает, что полимерные цепи, локализованные в их поверхностном слое, являются лабильными и могут выдвигаться в водную дисперсионную среду, тем самым увеличивая гидродинамический диаметр наночастиц.

Градуировочные кривые для неокрашенных частиц представлены на рис. 4. Ход кривых аналогичен в обоих случаях: наибольший рост термолинзового сигнала показывают частицы меньшего размера. Градуировочные зависимости линейны в достаточно широком диапазоне концентраций 0.05–0.15%. Нормирование термолинзового сигнала на интенсивность рассеянного излучения показало (рис. 5), что различий между объектами в диапазоне концентраций до 1 г/л (0.1%) нет. Значимые различия начинают наблюдаться на уровне концентрации 0.15%. Таким образом, неокрашенные частицы фактически проявляют себя как единый

Таблица 2. Параметры дисперсий наночастиц полистирола

Наночастица	Состав наночастиц*	Средний размер частицы, нм	Функциональные группы	PDI	ζ -потенциал, мВ ($c_{\text{NaCl}} = 1$ мМ)	Концентрация, мас. %
MD-10	поли(Ст-СШ-МАК)	80	–SO ₃ , –COOH	0.02	–72	0.025–0.15
MD-10-R		80				0.0005–0.003
MD-11	поли(Ст-СШ-МАК)	65	–SO ₃ , –COOH	0.03	–75	0.025–0.15
MD-11-R		65				0.0005–0.003

*СШ – стиролсульфонат натрия, МАК – метакриловая кислота.

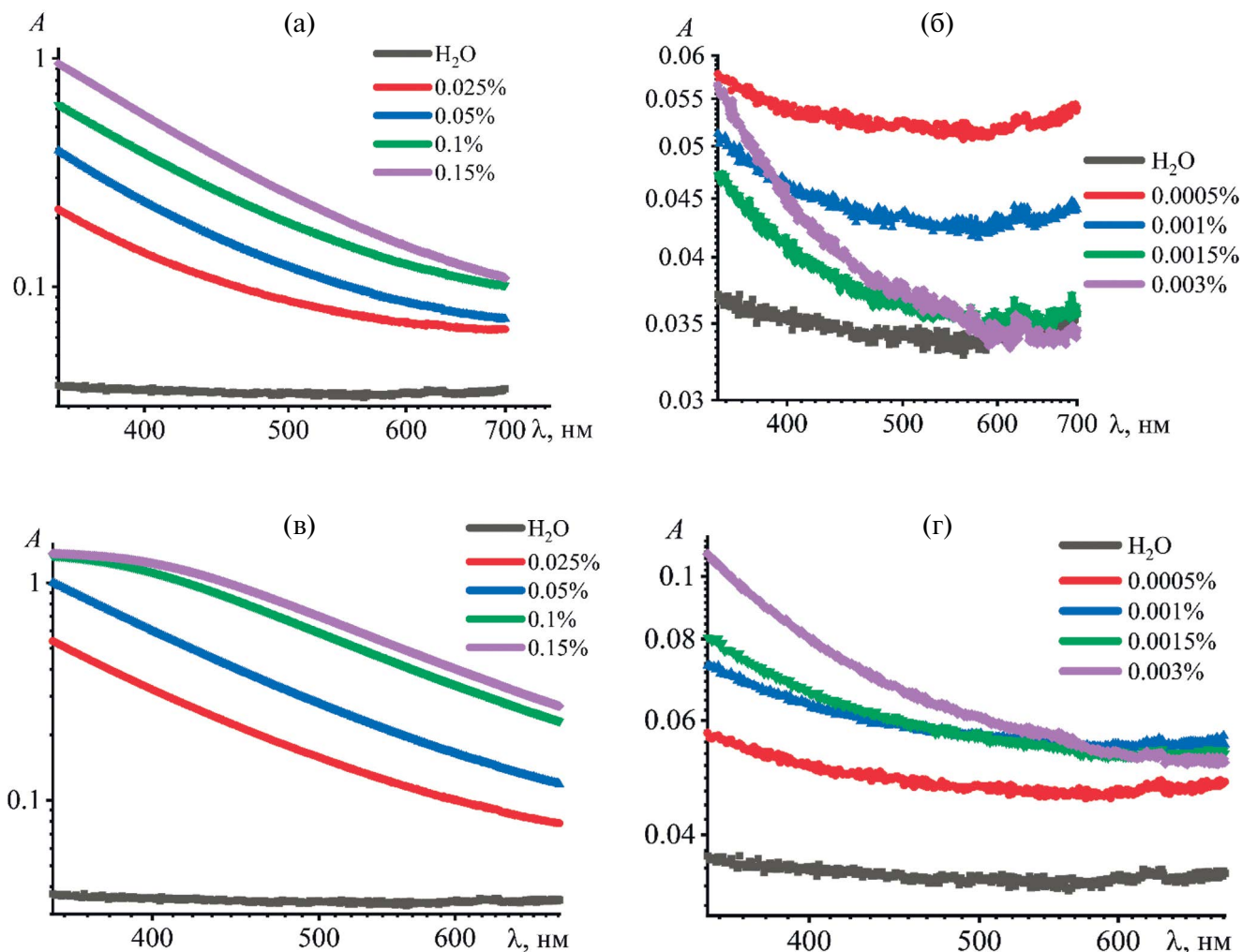


Рис. 2. Оптические спектры поглощения дисперсий полистирола (без обработки), где: (а) образец MD-11, (б) MD-11-R, (в) MD-10, (г) MD-10-R.

слабопоглощающий объект, прежде всего увеличивающий сигнал за счет изменения теплопроводности среды. Аналогичный эффект ранее наблюдали для слабоокрашенных белков (альбумины) [37]. Таким образом, для неокрашенных наночастиц за счет изменения только теплофизических свойств среды (*термооптический режим измерений*), термолинзовая спектрометрия позволяет определять содержания наночастиц вплоть до 250 мг/л, что можно считать достаточно высокой чувствительностью, превосходящей чувствительность аналогичных измерений белков или растворителей в воде [37].

Термолинзовый сигнал для окрашенных наночастиц полистирола показывает иной ход градуировочных зависимостей (рис. 6). В этом случае основную роль играет именно нагрев частиц за счет светопоглощения (*фототермический режим измерений*), что для достаточно малых размеров частиц близко к поведению истинных растворов в ТЛС. Градуировочные зависимости линейны в диапазоне концентраций 5–30 мг/л

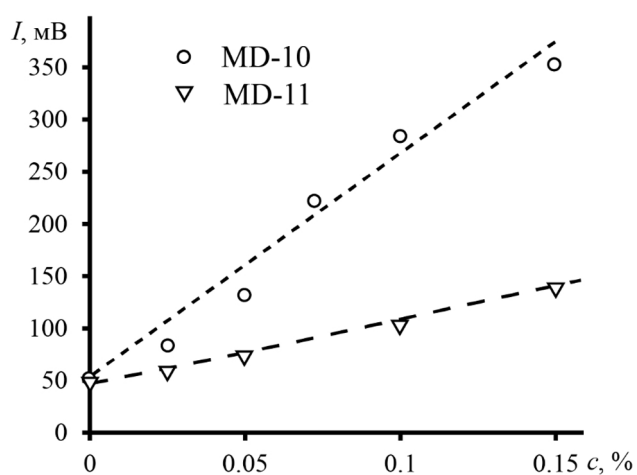


Рис. 3. Интенсивность светорассеяния для двух типов микропластика при разной массовой концентрации, измеренная при помощи дополнительного детектора термолинзового спектрометра. Длина волны 633 нм, мощность излучения 20 мВт, угол измерения 90°.

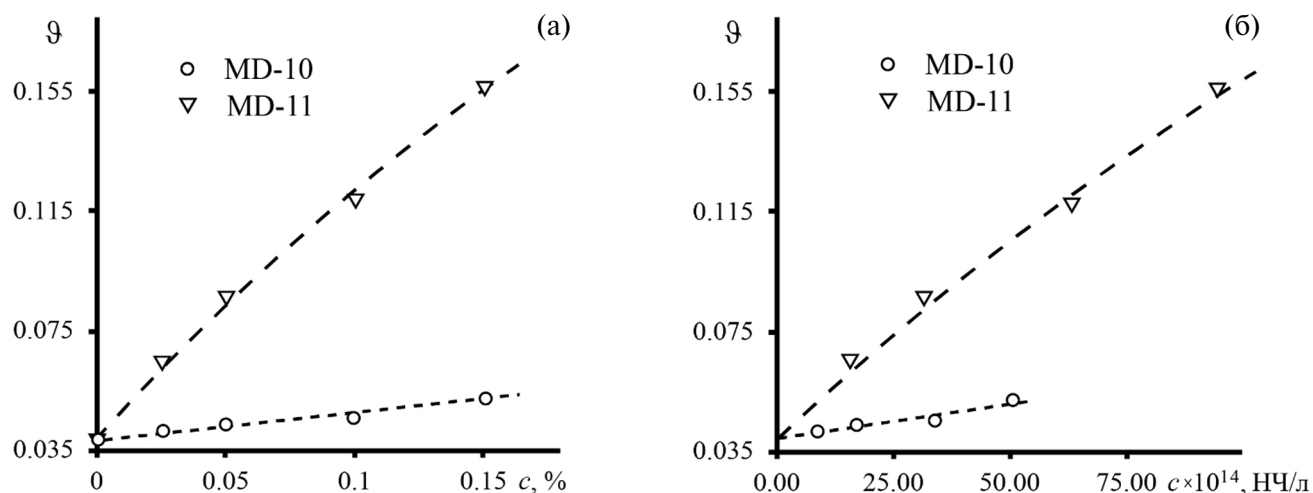


Рис. 4. Термолинзовый сигнал для дисперсий неокрашенных наночастиц полистирола для массовых (а) и абсолютных (б) концентраций. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт, НЧ – наночастицы.

(0.0005–0.003%). При использовании массовой концентрации различий в росте термолинзового сигнала между образцами в этом режиме измерений практически нет, но линейность сигнала нарушается. Пересчет результатов на число частиц в растворе показал значимые различия между ними: более интенсивный рост наблюдали для частиц большего размера. Это хорошо согласуется с предположением о том, что при равном количестве частиц в растворе суммарным большим светопоглощением, а значит и более высоким суммарным нагревом, обладают частицы большего размера. В этом случае они выступают в роли сильно поглощающих отдельных точечных объектов. Аналогичное поведение ранее показано для углеродных наночастиц [17, 38]. Предел обнаружения составил 5 мг/л, что удовлетворяет большинству задач определения наночастиц пластика в реальных объектах [39].

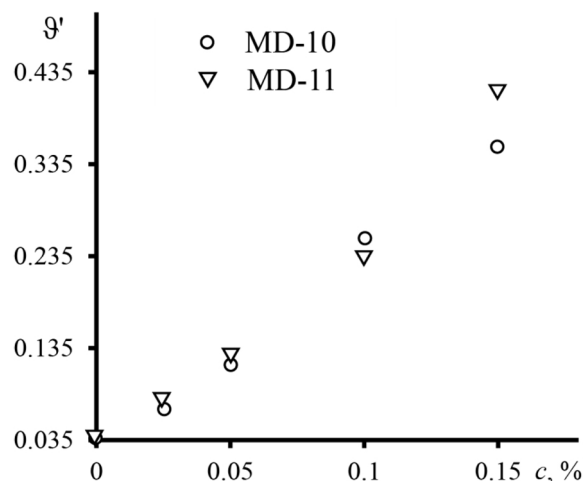


Рис. 5. Нормированный к степени светорассеяния излучения термолинзовый сигнал для неокрашенных наночастиц полистирола. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

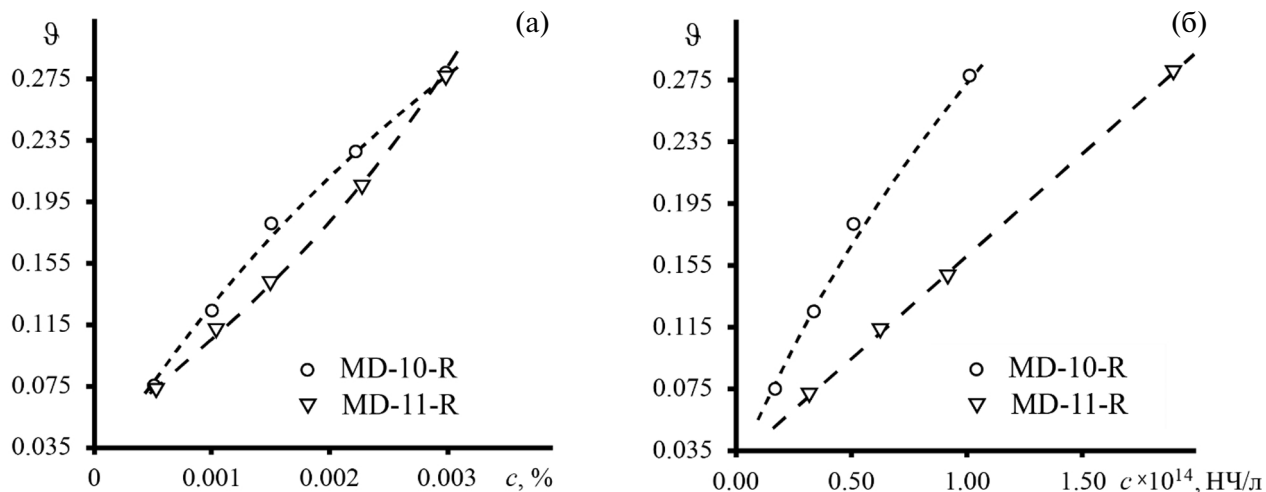


Рис. 6. Термолинзовый сигнал для дисперсий окрашенных наночастиц полистирола для массовых (а) и абсолютных (б) концентраций. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт, НЧ – наночастицы.

Времяразрешенные термолинзовые измерения.

В то время как стационарные сигналы в ТЛС служат задаче измерения светопоглощения и определения компонентов аналогично спектрофотометрии, времяразрешенные кривые (*динамика* установления теплового равновесия) служат задаче оценки температуропроводности среды. Времяразрешенный сигнал и значение температуропроводности позволяют на качественном уровне выявлять различия размера и формы наночастиц [13, 40, 41], детектировать наличие отличной от состава ядра оболочки частиц и оценивать ее толщину [42]. Используя времяразрешенный сигнал, можно детектировать различия в физико-химическом составе нанофазы [11, 43]. По динамике изменений температуропроводности и формы переходных кривых времяразрешенного сигнала можно следить за физико-химическими превращениями нанофазы, как это осуществлено для дисперсий наночастиц оксида графена [18].

Развитие времяразрешенных кривых для дисперсий наночастиц полистирола на первый взгляд демонстрирует динамику развития, похожую на случай деионизованной воды (рис. 7) с незначительными отличиями. Однако более детальное рассмотрение выявило ряд особенностей тепловых и оптических свойств. На начальном участке времяразрешенных кривых (10–50 мс) для неокрашенных частиц наблюдаются волнообразные колебания интенсивности (рис. 7а, б). При этом для всех концентраций нанофазы динамика колебаний интенсивности одинакова. Схожие флуктуации интенсивности ранее наблюдали для дисперсий оксида кремния при высоких концентрациях нанофазы [12]. Они могут свидетельствовать об интерференции зондирующего луча [44]. Отметим, что указанные

флуктуации не влияют на правильность установления тепловых свойств системы, но снижают прецизионность. Необходимо дальнейшее изучение этого явления, что выходит за рамки настоящего исследования.

Вид времяразрешенных кривых в диапазоне 50–200 мс подобен случаю деионизованной воды. Наибольшие изменения наблюдаются для времени нагрева 200 мс и больше в области достижения стационарного теплового состояния. Установлено наличие нескольких экстремумов, при этом случайность такого поведения исключается. Измерения в течение 1 ч (усреднение более 2000 времяразрешенных кривых) подтвердило наличие двух экстремумов по достижении стационарного состояния (рис. 8).

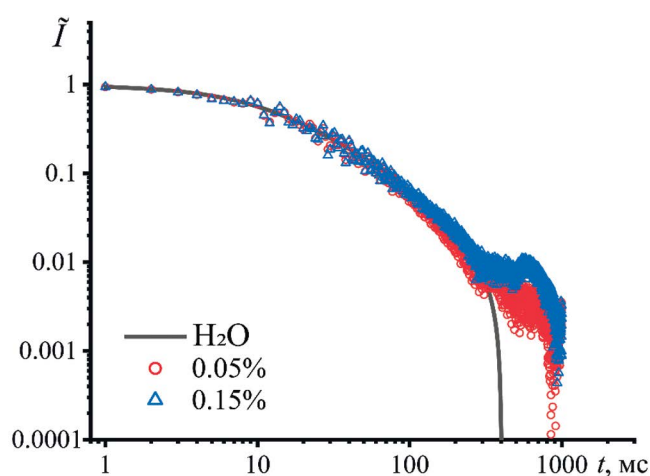


Рис. 8. Времяразрешенные кривые для дисперсий наночастиц полистирола, измеренные в течение 1 ч и усредненные из 2000 времяразрешенных кривых. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

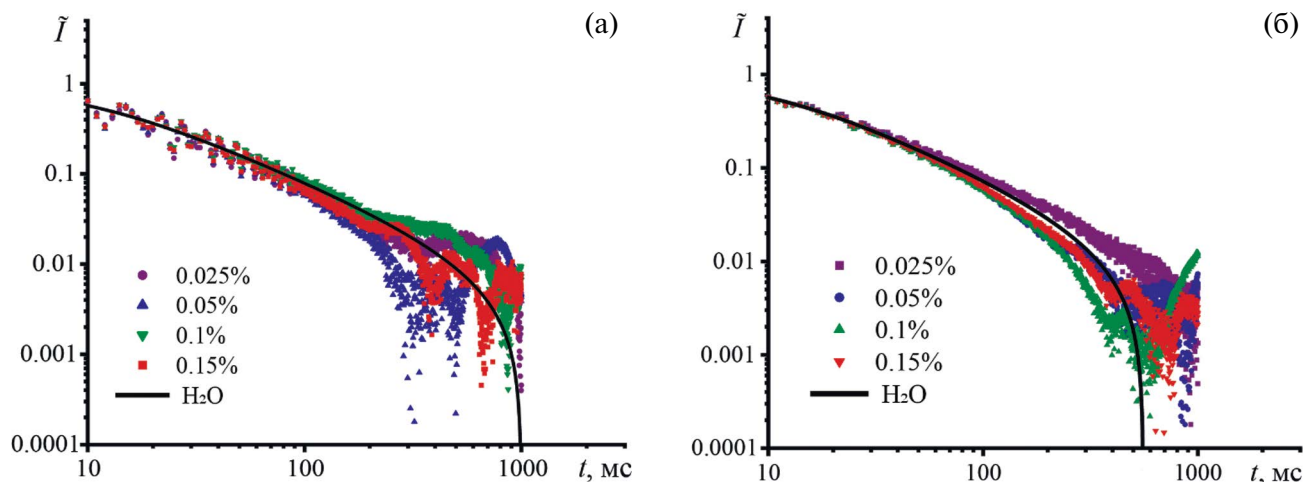


Рис. 7. Времяразрешенные кривые для водных дисперсий микропластика, где (а) — дисперсии серии MD-10 с размером частиц 80 нм и (б) — дисперсии серии MD-11 с размером частиц 65 нм, с различным содержанием нанофазы. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

Развитие времяразрешенных кривых для окрашенных полистирольных наночастиц схоже с развитием таких кривых для неокрашенных наночастиц. При этом термофорез — восходящий участок времяразрешенной кривой после примерно 300 мс — проявляется более отчетливо (рис. 9). На основании ранее полученных результатов для других тонкодисперсных систем [12, 18, 34, 45, 46] можно полагать, что подобное поведение указывает на значительный локальный перегрев окрашенных наночастиц. При этом в развитии переходных кривых также наблюдаются два экстремума, чего для дисперсных систем ранее не наблюдалось. На основании данных [47, 48] можно предположить несколько причин подобной динамики достижения теплового стационарного состояния. Первая причина — наличие частиц разного размера. Кривые фототермического нагрева для частиц разного размера различаются динамикой развития и значением температуропроводности [13, 49], при этом переходные кривые с разной динамикой развития накладываются друг на друга в процессе фототермического анализа. Эту причину для рассматриваемого случая можно исключить благодаря очень малому значению индекса полидисперсности исследуемых растворов (табл. 2).

Вторая причина — сложное периодическое движение частиц, вызванное тепловой конвекцией, которое можно представить как “нагрев—охлаждение—нагрев”, в результате чего происходит периодическое движение частиц через границу нагретой области с последующим охлаждением и возможным возвратом обратно [47, 48]. Наконец, еще одной причиной такого поведения может быть фото- и (или) термоиндуцированное изменение размера частиц полистирола из-за изменения конформации полимерных цепей в поверхностном слое, т.е. процесс, обратный увеличению гидродинамического радиуса при старении частиц.

Анализ агрегативной устойчивости с применением просвечивающей электронной спектроскопии и фотонной корреляционной спектроскопии в течение 14 суток не выявил изменений в размере наночастиц. При этом электрокинетические потенциалы частиц стабильны, близки и составляют более 70 мВ по модулю (табл. 2), что значительно превосходит порог агрегативной устойчивости коллоидных систем ($> |30|$ мВ) [50]. Таким образом, можно исключить агрегацию частиц и ее влияние на сигнал [18], т.е. поведение времяразрешенного сигнала может быть вызвано только причинами, указанными выше. Однако в рамках проведенной работы невозможно пока количественно проверить или опровергнуть выдвинутые гипотезы, а указанные предположения имеют только качественный характер.

Температуропроводность. Тепловые параметры, такие как теплоемкость и теплопроводность, имеют высокую значимость в задачах энергетики, теплотехники и материаловедения [51]. Как отмечено выше, особую значимость тепловые характеристики имеют в решении проблем, где необходимо с высокой точностью определять тепловые параметры материалов и систем (тонкодисперсных объектов, биологических систем, наножидкостей, композитных материалов и т.д.) и прогнозировать их влияние на окружающую среду. Для многокомпонентных тонкодисперсных систем теплоемкость, теплопроводность и плотность имеют сложные и нелинейные зависимости от состава, формы и размера нанопазы [52, 53]. Для тонкодисперсных систем наиболее информативной тепловой характеристикой является температуропроводность, которая является динамической величиной, учитывающей теплоемкость, теплопроводность и плотность. При этом помимо чисто теплофизического смысла (скорости выравнивания температуры в неравновесных процессах), температуропроводность может

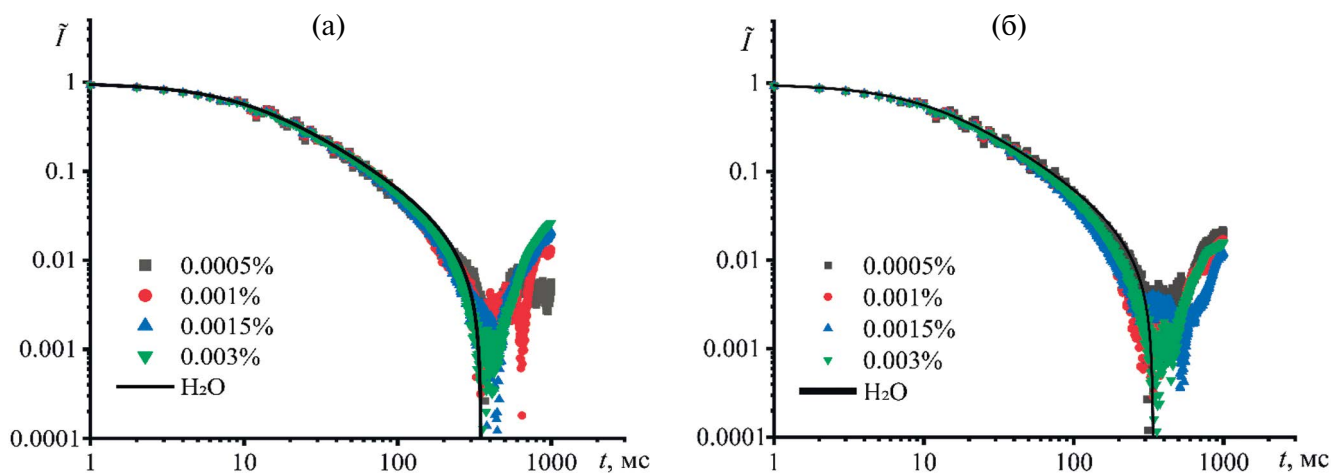


Рис. 9. Времяразрешенные кривые для различных типов наночастиц полистирола при разной концентрации, где (а) MD-10-R, (б) MD-11-R. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

использоваться как аналитический сигнал, вызванный изменением состава за счет физико-химических процессов, протекающих в системе. Изменение температуропроводности позволило установить распад агрегатов оксида графена на отдельные частицы под действием лазерного излучения [18]. Температуропроводность использовалась для регистрации протекания процесса этерификации в производстве биодизельного топлива [19, 20].

Температуропроводность дисперсных систем зависит от многих факторов, таких как диаметр частиц, их объемная доля, морфология, природа базовой жидкости, материалы частиц, значение pH и температура. В термолинзовых экспериментах для дисперсных систем наблюдается два типа изменения температуропроводности с ростом концентрации. В первом случае рост содержания нанодисперсии приводит к росту температуропроводности. Это характерно для металлических частиц и их оксидов [46, 54–57]. Увеличение температуропроводности вызвано рядом факторов, среди которых можно отметить повышение эффективной теплопроводности и снижение теплоемкости, повышение интенсивности броуновского движения, быстрая релаксация градиента температуры за счет дисперсной фазы [40, 58]. Еще одним объяснением может быть электрон-фононное рассеяние [54]. Поглощение лазерного излучения наночастицами приводит к генерации электронов, которые называются “горячими” электронами (или фононами). “Горячие” электроны быстро передают свою энергию кристаллической решетке частицы. Эта тепловая энергия в конечном итоге передается окружающей жидкости за счет рассеяния фононов на границе частиц. Таким образом, увеличение концентрации наночастиц в растворе приводит не только к росту светопоглощения, но и увеличивает температуропроводность жидкости [54].

Реже наблюдается уменьшение температуропроводности с ростом содержания нанодисперсии. Такое поведение характерно для углеродных и аморфных материалов [18, 59], а также флуоресцирующих объектов [41]. Объяснением снижения температуропроводности может быть и снижение интенсивности броуновского движения, и ослабление взаимодействия между частицами и жидкой средой [41]. Другой причиной снижения температуропроводности может быть агрегация и агломерация наночастиц [60]. В растворах наличие нано- и (или) микрофазы на низком уровне массовых концентраций (нано-/микрограмм в литре), как правило, приводит к незначительному уменьшению температуропроводности (около 1–2%). Ранее это явление обнаружено для водных дисперсий оксидов кремния и графена [12, 18].

Для исследованных наночастиц полистирола с ростом концентрации наночастиц в дисперсии

оба типа наночастиц, отличающихся размером, демонстрируют подобные изменения температуропроводности (рис. 10). С ростом концентрации температуропроводность уменьшается. При этом в области концентрации 0.001% наблюдается резкое уменьшение температуропроводности. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к росту температуропроводности с наибольшим значением при 0.01%, а затем к равномерному уменьшению температуропроводности. Интересен возрастающий участок при концентрации от 0.001 до 0.01%. Схожее поведение наблюдалось для композита оксид графена/оксид цинка [60], где аномальный рост температуропроводности при увеличении концентрации нанодисперсии объясняли достижением концентрации, при которой агрегация частиц протекает в наименьшей степени. Когда концентрация наночастиц превышала это значение, проявлялось влияние агрегации и агломерации наночастиц и происходило снижение температуропроводности. В нашем случае подобное поведение может быть вызвано изменением механизма теплового выделения за счет снижения интенсивности броуновского движения частиц [61].

Таким образом, дисперсии наночастиц полистирола демонстрируют сложную динамику изменения температуропроводности, которая ранее не наблюдалась для полимерных тонкодисперсных систем. Нелинейная зависимость тепловых характеристик от состава и концентрации нанодисперсии свидетельствует об изменении механизма теплопередачи в растворе. С другой стороны, снижение температуропроводности указывает на поглощение и накопление энергии, что характерно для систем с высоким оптическим поглощением. Для понимания полученных результатов необходимы дальнейшие исследования обнаруженных эффектов.

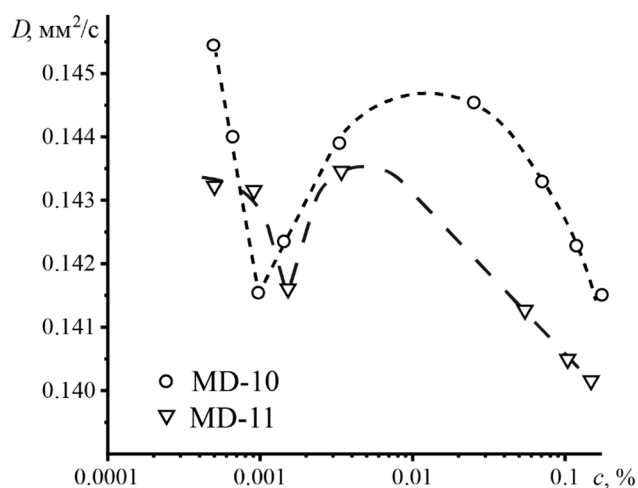


Рис. 10. Температуропроводность дисперсий наночастиц полистирола при разной массовой концентрации.

* * *

Термолинзовая спектрометрия использована в анализе дисперсий наночастиц полистирола в воде. Продемонстрированы возможности ТЛС при определении концентрации наночастиц в широком диапазоне 0.5–150 мг/л и для оценки влияния размера полимерных частиц 65 и 80 нм на оптический сигнал. Результаты фототермического анализа тонкодисперсных растворов полистирола выявили сложную динамику влияния концентрации нанофазы на температуропроводность. Вреязрешенные фототермические измерения демонстрируют наличие диффузии частиц, вызванной перегревом системы, динамика которой отличается от диффузии в дисперсных системах с металлическими наночастицами, что требует дальнейших исследований. Фототермические методы на примере термолинзовой спектрометрии позволяют расширить понимание протекающих в растворах с полимерной нанофазой процессов и выявить физико-химические изменения при концентрациях ниже 1 мг/л. Термолинзовая спектрометрия является многосигнальным методом, который позволяет измерять несколько параметров одновременно. Это позволяет проводить исследования динамических объектов со сложными тепловыми и оптическими эффектами. Термолинзовая спектрометрия позволяет решать задачи определения содержания наночастиц полимеров и оценивать их влияние на тепловые свойства различных объектов, что требует дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: АААА-А21-121011590089-1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catarino A.I., Kramm J., Völker C., Henry T.B., Everaert G. Risk posed by microplastics: Scientific evidence and public perception // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 29. Article 100467.
2. Gasperi J., Wright S.L., Dris R., Collard F., Mandin C., Guerrouache M., et al. Microplastics in air: Are we breathing it in? // *Curr. Opin. Environ. Sci. Health.* 2018. V. 1. P. 1.
3. Prata J.C., da Costa J.P., Lopes I., Duarte A.C., Rocha-Santos T. Environmental exposure to

- microplastics: An overview on possible human health effects // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 702. Article 134455.
4. Shim W.J., Hong S.H., Eo S.E. Identification methods in microplastic analysis: A review // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. № 9. P. 1384.
5. Möller J.N., Löder M.G.J., Laforsch C. Finding microplastics in soils: A review of analytical methods // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. № 4. P. 2078.
6. Primpke S., Christiansen S.H., Cowger W., De Frond H., Deshpande A., Fischer M., et al. Critical assessment of analytical methods for the harmonized and cost-efficient analysis of microplastics // *Appl. Spectrosc.* 2020. V. 74. № 9. P. 1012.
7. Photothermal Spectroscopy Methods. 2nd Ed. / Eds. Bialkowski S., Astrath N., Proskurnin M. Hoboken. NJ, United States: John Wiley & Sons, Inc, 2019.
8. Franko M., Tran C.D. Thermal lens spectroscopy // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2010.
9. Proskurnin M.A., Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Vyrko E.A., Mikheev I.V., Volkov D.S. Photothermal and optoacoustic spectroscopy: State of the art and prospects // *PHYS-USP+*. 2022. V. 65. № 3. P. 270.
10. Usoltseva L.O., Volkov D.S., Avramenko N.V., Korobov M.V., Proskurnin M.A. Nanodiamond aqueous dispersions as potential nanofluids: The determination of properties by thermal lensing and other techniques // *Nanosyst: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. № 1. P.17.
11. Swapna M.S., Raj V., Sankararaman S. Allotropic transformation instigated thermal diffusivity of soot nanofluid: Thermal lens study // *Phys. Fluids.* 2019. V. 31. № 11. Article 7106.
12. Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Thermal diffusivity of aqueous dispersions of silicon oxide nanoparticles by dual-beam thermal lens spectrometry // *Nanomater.* 2023. V.13. № 6. Article 1006.
13. Lenart V.M., Astrath N.G.C., Turchiello R.F., Goya G.F., Gómez S.L. Thermal diffusivity of ferrofluids as a function of particle size determined using the mode-mismatched dual-beam thermal lens technique // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. № 8. Article 5107.
14. Proskurnin M.A., Volkov D.S., Ryndina E.S., Nedosekin D.A., Zharov V.P. Signal enhancement in disperse solutions for the analysis of biomedical samples by photothermal spectroscopy // *ALT Proceedings.* 2012. V. 1. P. 82.
15. Jiménez-Pérez J.L., Gutiérrez Fuentes R., Sánchez-Sosa R., Zapata Torres M.G., Correa-Pacheco Z.N., Sánchez Ramírez J.F. Thermal diffusivity study of nanoparticles and nanorods of titanium dioxide (TiO₂) and titanium dioxide coated with cadmium sulfide (TiO₂CdS) // *Mat. Sci. Semicond. Proces.* 2015. V. 37. P. 62.
16. Проскурнин М.А., Волков Д.С., Горькова Т.А., Бендрышева С.Н., Смирнова А.П., Недосекин Д.А.

- Успехи термолинзовой спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 70. № 3. С. 227. (*Proskurnin M.A., Volkov D.S., Gor'kova T.A., Bendrysheva S.N., Smirnova A.P., Nedosekin D.A.* Advances in thermal lens spectrometry // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. № 3. P. 249.)
17. *Proskurnin M.A., Usoltseva L.O., Volkov D.S., Nedosekin D.A., Korobov M.V., Zharov V.P.* Photothermal and heat-transfer properties of aqueous detonation nanodiamonds by Photothermal microscopy and transient spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 14. Article 7808.
 18. *Khabibullin V.R., Ratova D.-M.V., Stolbov D.N., Mikheev I.V., Proskurnin M.A.* The thermophysical and physicochemical properties of the aqueous dispersion of graphene oxide dual-beam thermal lens spectrometry // Nanomaterials. 2023. V.13. №14. Article 2126.
 19. *Deus W.B., Ventura M., Silva J.R., Andrade L.H.C., Catunda T., Lima S.M.* Monitoring of the ester production by near-near infrared thermal lens spectroscopy // Fuel. 2019. V. 253. P. 1090.
 20. *Ventura M., Deus W.B., Silva J.R., Andrade L.H.C., Catunda T., Lima S.M.* Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends by using the near-near-infrared thermal lens spectroscopy // Fuel. 2018. V. 212. P. 309.
 21. *Proskurnin M.A., Chernysh V.V., Pakhomova S.V., Kononets M.Y., Sheshenev A.A.* Investigation of the reaction of copper(I) with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline at trace level by thermal lensing // Talanta. 2002. V. 57. № 5. P. 831.
 22. *Astrath N.G.C., Astrath F.B.G., Shen J., Zhou J., Michaelian K.H., Fairbridge C., et al.* Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics // Opt. Lett. 2009. V. 34. № 22. P. 3460.
 23. *Franko M.* Thermal lens spectrometric detection in flow injection analysis and separation techniques // Appl. Spectrosc. Rev. 2008. V. 43. P. 358.
 24. *Šikovec M., Novič M., Franko M.* Application of thermal lens spectrometric detection to the determination of heavy metals by ion chromatography // J. Chromatogr. A. 1996. V. 739. № 1. P. 111.
 25. *Dzyabchenko A.A., Proskurnin M.A., Abroskin A.G., Chashchikhin D.V.* Conjunction of thermal lens spectrometry and high-performance liquid chromatography: Approach to data treatment // J. Chromatogr. A. 1998. V. 827. № 1. P. 13.
 26. *Tran C.D., Huang G., Grishko V.I.* Direct and indirect detection of liquid chromatography by infrared thermal lens spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 299. № 3. P. 361.
 27. *Martelanc M., Zibera L., Passamonti S., Franko M.* Application of high-performance liquid chromatography combined with ultra-sensitive thermal lens spectrometric detection for simultaneous biliverdin and bilirubin assessment at trace levels in human serum // Talanta. 2016. V. 154. P. 92.
 28. *Cassano C.L., Mawatari K., Kitamori T., Fan Z.H.* Thermal lens microscopy as a detector in microdevices // Electrophoresis. 2014. V. 35. № 16. P. 2279.
 29. *Seta N., Mawatari K., Kitamori T.* Individual nanoparticle detection in liquids by thermal lens microscopy and improvement of detection efficiency using a 1- μ m microfluidic channel // Anal. Sci. 2009. V. 25. № 2. P. 275.
 30. *Mawatari K., Kitamori T., Sawada T.* Individual detection of single-nanometer-sized particles in liquid by Photothermal microscope // Anal. Chem. 1998. V. 70. № 23. P. 5037.
 31. *Shimizu H., Mawatari K., Kitamori T.* Development of a differential interference contrast thermal lens microscope for sensitive individual nanoparticle detection in liquid // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 23. P. 9802.
 32. *Yamaoka S., Kataoka Y., Kazama Y., Fujii Y., Hibaara A.* Efficient thermal lens nanoparticle detection in a flow-focusing microfluidic device // Sens. Actuators B. 2016. V. 228. P. 581.
 33. *Khabibullin V.R., Franko M., Proskurnin M.A.* Accuracy of measurements of thermophysical parameters by dual-beam thermal-lens spectrometry // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 3. Article 3390.
 34. *Luna-Sánchez J.L., Jiménez-Pérez J.L., Carbajal-Valdez R., Lopez-Gamboa G., Pérez-González M., Correa-Pacheco Z.N.* Green synthesis of silver nanoparticles using Jalapeño Chili extract and thermal lens study of acrylic resin nanocomposites // Thermochim. Acta. 2019. V. 678. Article 178314.
 35. *Shevchenko N., Tomšík E., Laishevskina S., Iakobson O., Pankova G.* Cross-linked polyelectrolyte microspheres: Preparation and new insights into electro-surface properties // Soft. Matter. 2021. V. 17. № 8. P. 2290.
 36. *Shakirova J.R., Shevchenko N.N., Baigildin V.A., Chelushkin P.S., Khlebnikov A.F., Tomashenko O.A., et al.* Eu-based phosphorescence lifetime polymer nanothermometer: A nanoemulsion polymerization approach to eliminate quenching of eu emission in aqueous media // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 2. P. 537.
 37. *Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Galkina P.A., Galimova V.R., Volkov D.S., Mikheev I.V., Proskurnin M.A.* Measurement precision and thermal and absorption properties of nanostructures in aqueous solutions by transient and steady-state thermal-lens spectrometry // Physchem. 2023. V. 3. № 1. P. 156.
 38. *Mikheev I.V., Usoltseva L.O., Ivshukov D.A., Volkov D.S., Korobov M.V., Proskurnin M.A.* Approach to the assessment of size-dependent thermal properties of disperse solutions: Time-resolved photothermal lensing of aqueous pristine fullerenes C60 and C70 // J. Phys. Chem C. 2016. V. 120. № 49. P. 28270.
 39. *Belioka M.-P., Achilias D.S.* Microplastic pollution and monitoring in seawater and harbor environments:

- A meta-analysis and review // Sustainability. 2023. V.15. № 11. Article 9079.
40. López-Muñoz G.A., Pescador-Rojas J.A., Ortega-Lopez J., Salazar J.S., Balderas-López J.A. Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. № 1. P. 423.
 41. Nideep T.K., Ramya M., Nampoori V.P.N., Kailasnath M. The size dependent thermal diffusivity of water soluble CdTe quantum dots using dual beam thermal lens spectroscopy // Phys. E: Low-Dimens. 2020. P. 116. Article 113724.
 42. Lopes C.S., Lenart V.M., Turchiello R.F., Gómez S.L. determination of the thermal diffusivity of plasmonic nanofluids containing PVP-coated Ag nanoparticles using mode-mismatched dual-beam thermal lens technique // Adv. Condens. Matter. Phys. 2018. V. 2018. P. 1.
 43. Mathew R.M., Zachariah E.S., Jose J., Thomas T., John J., Titus T., et al. Synthesis, characterization and evaluation of tunable thermal diffusivity of phosphorus-doped carbon nanodot // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. № 11. P. 828.
 44. Yang Y. Thermal lens spectrometry based on single-laser/dual-beam configuration // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 13. P. 2336.
 45. Jiménez-Pérez J.L., López-Gamboa G., Sánchez-Ramírez J.F., Correa-Pacheco Z.N., Netzahual-Lopantzi A., Cruz-Orea A. Thermal diffusivity dependence with highly concentrated graphene oxide/water nanofluids by mode-mismatched dual-beam thermal lens technique // Int. J. Thermophys. 2021. V. 42. № 7. P. 107.
 46. Thomas L., John J., Kumar B.R., George N.A., Kurian A. Thermal diffusivity of gold nanoparticle reduced by polyvinyl alcohol using dual beam thermal lens technique // Mater. Today Proc. 2015. V. 2. № 3. P. 1017.
 47. Dobek K. Thermal lensing: Outside of the lasing medium // Appl. Phys. B. 2022. V. 128. № 2. P. 18.
 48. Rivière D., Selva B., Chraïbi H., Delabre U., Delville J.-P. Convection flows driven by laser heating of a liquid layer // Phys. Rev. E. 2016. V. 93. № 2. Article 3112.
 49. Ramya M., Nideep T.K., Nampoori V.P.N., Kailasnath M. Particle size and concentration effect on thermal diffusivity of water-based ZnO nanofluid using the dual-beam thermal lens technique // Appl. Phys. B. 2019. V. 125. № 9. P. 181.
 50. Khabibullin V.R., Chetyrkina M.R., Obydennyi S.I., Maksimov S.V., Stepanov G.V., Shtykov S.N. Study on doxorubicin loading on differently functionalized iron oxide nanoparticles: Implications for controlled drug-delivery application // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 5. Article 2480.
 51. Kumar Goyal R., Eswaramoorthy M. Thermo-physical properties of heat storage material required for effective heat storage and heat transfer enhancement techniques for the solar cooking applications // Sustain. Energy Techn. 2023. V. 56. Article 103078.
 52. Angayarkanni S.A., Philip J. Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 225. P. 146.
 53. Gonçalves I., Souza R., Coutinho G., Miranda J., Moita A., Pereira J.E., Moreira A., Lima R. Thermal conductivity of nanofluids: A review on prediction models, controversies and challenges // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 6. Article 2525.
 54. Zamiri R., Azmi B.Z., Shahril Husin M., Zamiri G., Ahangar H.A., Rizwan Z. Thermal diffusivity measurement of copper nanofluid using pulsed laser thermal lens technique // J. Eur. Opt. Soc – Rapid Publ. 2012. V. 7. Article 12022.
 55. Rajesh Kumar B., Shemeena Basheer N., Jacob S., Kurian A., George S.D. Thermal-lens probing of the enhanced thermal diffusivity of gold nanofluid-ethylene glycol mixture // J. Therm. Anal. Calor. 2015. V. 119. № 1. P. 453.
 56. Herrera-Aquino R., Jiménez-Pérez J.L., Altamirano-Juárez D.C., López-Gamboa G., Correa-Pacheco Z.N., Carbajal-Valdéz R. Green synthesis of silver nanoparticles contained in centrifuged citrus oil and their thermal diffusivity study by using thermal lens technique // Int. J. Thermophys. 2018. V. 40. № 1. P. 3.
 57. Netzahual-Lopantzi Á., Sánchez-Ramírez J.F., Jiménez-Pérez J.L., Cornejo-Monroy D., López-Gamboa G., Correa-Pacheco Z.N. Study of the thermal diffusivity of nanofluids containing SiO₂ decorated with Au nanoparticles by thermal lens spectroscopy // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. № 9. P. 588.
 58. de Freitas Cabral A.J., Furtado C.A., Fantini C., Alcantara Jr P. Thermal diffusivity of multi-walled carbon nanotubes dispersed in oleic acid // J. Nano. Res. 2012. V. 21. P. 125.
 59. Vijesh K.R., Sony U., Ramya M., Mathew S., Nampoori V.P.N., Thomas S. Concentration dependent variation of thermal diffusivity in highly fluorescent carbon dots using dual beam thermal lens technique // Int. J. Therm. Sci. 2018. V. 126. P. 137.
 60. Mathew S., Francis F., Joseph S.A., Enhanced thermal diffusivity of water based ZnO nanoflower/rGO nanofluid using the dual-beam thermal lens technique // Nano-Struct. Nano-Objects. 2021. V. 28. Article 100784.
 61. Francis F., Anila E.I., Joseph S.A. Dependence of thermal diffusivity on nanoparticle shape deduced through thermal lens technique taking ZnO nanoparticles and nanorods as inclusions in homogeneous dye solution // Optik. 2020. V. 219. Article 165210.

DETERMINATION OF POLYSTYRENE NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS BY THE METHOD OF TWO-BEAM THERMOLENS SPECTROMETRY

V. R. Khabibullin^{a, *}, N. N. Shevchenko^b, M. A. Proskurnin^a

^a *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry
Moscow, Russia*

^b *High Molecular Compounds Institute of the Russian Academy of Sciences
Saint-Petersburg, Russia*

**E-mail: Vladhab1995@gmail.com*

Abstract. Polymer micro- and nanoparticles (microplastics) are an environmental pollutant. The low content of microplastics in such objects can affect ecosystems and human health, therefore, there is a growing need to determine microplastic particles at a low content level and simultaneously assess the physico-chemical parameters of the systems under study. Thermolensing spectrometry (TLS) was used to determine polystyrene particles with sizes of 65 and 80 nm in the concentration range of 0.0005–0.15 mg/l in their aqueous dispersions. The comprehensive registration of the TL data also made it possible to evaluate the thermal conductivity of these solutions. It has been established that an increase in the content of polystyrene nanoparticles in water leads to a nonlinear change in thermal conductivity.

Keywords: polystyrene nanoparticles, aqueous dispersions, determination, photothermal spectroscopy, thermolensic spectrometry, optical and thermal properties.