

*на правах рукописи*

КОНОНЕЦ МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ

Определение окрашенных соединений,  
адсорбированных на поверхности,  
и в привитых молекулярных слоях  
с помощью термооптической спектроскопии

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук



Москва - 2004

Работа выполнена в лаборатории спектральных методов анализа на кафедре аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук, с.н.с.  
Проскурнин Михаил Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, гл.н.с.  
Большое Михаил Александрович  
доктор химических наук, профессор  
Филиппов Михаил Николаевич


Ведущая организация: Санкт-Петербургский  
государственный университет,  
химический факультет

Защита состоится 30 июня 2004 года в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д.501 001 88 по химическим наукам в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 Москва, Ленинские горы, МГУ, химический факультет, ауд. 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 29 мая 2004 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета, кандидат химических наук

 Торочешникова И.И.

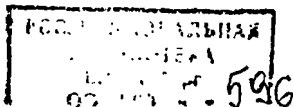
## Общая характеристика работы

Актуальность темы. Исследованию физических и физико-химических свойств поверхности твердых тел в настоящее время уделяется большое внимание. Это связано с важнейшими практическими приложениями, число которых непрерывно увеличивается, — микроэлектроникой, эмиссионной электроникой, оптикой тонких пленок, производством покрытий, гетерогенным катализом и т.д. В современном анализе поверхности достигнуты значительные успехи, разработано большое число методов исследования поверхностей и тонких пленок, используемых для изучения всех этих материалов. К числу основных подходов, применяемых для исследований данных объектов, относятся приложения рентгеновской, электронной и ионной спектроскопии, приложения масс-спектральных методов, методы туннельной, электронной и силовой микроскопии, и методы оптической спектроскопии, такие как эллипсометрия и ИК-спектроскопия при нарушенном полном внутреннем отражении, а также целый ряд микроскопических методов.

Одним из ключевых направлений в исследованиях поверхности является молекулярный анализ, необходимый для определения органических соединений и разных форм одного элемента при совместном присутствии. Большинство существующих методов не позволяют достигнуть таких же результатов, как при элементном анализе.

Важным направлением в исследованиях поверхности является изучение адсорбционных процессов. Данная область включает самые разнообразные работы, в том числе фундаментальные исследования адсорбции и аналитические приложения: от сорбционного разделения, концентрирования и собственно аналитического определения до исследования мешающего влияния, вызываемого потерями определяемых соединений вследствие протекания адсорбционных процессов. Их результаты важны, в частности, при исследовании и аналитическом определении следовых количеств окрашенных соединений.

Развитие технологий за последние 40 лет привело к созданию нового направления в молекулярной абсорбционной спектроскопии — термооптической лазерной спектроскопии. Выигрыш при использовании лазеров определяется регистрацией нагрева образца при поглощении лазерного



излучения, что приводит к значительному (до нескольких порядков) увеличению чувствительности при измерении оптической плотности. Теоретические оценки показывают, что возможности термооптической спектроскопии представляют очевидный интерес для молекулярного исследования поверхности.

Среди методов термооптической спектроскопии наибольшее распространение получили *термолинзовая спектрометрия* и *спектроскопия мираж-эффекта*.

Термолинзовая спектрометрия к настоящему моменту зарекомендовала себя как высокочувствительный метод анализа жидкостей. Применение термолинзовой спектрометрии для исследования поверхности твёрдых тел нехарактерно и, в основном, ограничено поиском и исследованиями новых активных сред для твердотельных лазеров. Одной из причин этого является отсутствие модели, описывающей формирование термолинзового сигнала в твердых телах и на их поверхности.

Спектроскопия мираж-эффекта создана и применяется как метод микроскопии и дефектоскопии, а также для физических исследований оптических и полупроводниковых материалов. В отличие от термолинзовой спектрометрии, спектроскопия мираж-эффекта практически не реализована как аналитический метод, несмотря на потенциально высокую чувствительность определения.

Таким образом, применение термооптической спектроскопии для молекулярного анализа следовых содержаний в твердых телах, в том числе на поверхности, требует решения ряда задач. В случае термолинзовой спектрометрии основным препятствием к применению метода для исследований поверхности является отсутствие физической модели, необходимой для корректной интерпретации экспериментальных данных. В случае спектроскопии мираж-эффекта не развита методология измерений оптического поглощения, в особенности при аналитическом определении в жидкостях и на поверхности.

Цель работы. Целью данной работы являлось развитие комбинированного подхода для молекулярного термооптического анализа поверхности на основе термолинзовой спектрометрии и спектроскопии

мираж-эффекта. В рамках основной задачи планировались:

1. Разработка физической модели термолинзового эффекта, необходимой для применения термолинзовой спектроскопии для количественного определения поглощающих соединений в твёрдых телах и на их поверхности;
2. Оценка аналитических возможностей и использование спектроскопии мираж-эффекта как аналитического метода;
3. Демонстрация возможностей термолинзовой спектроскопии и спектроскопии мираж-эффекта при анализе поверхностно-поглощающих образцов в варианте прямого и косвенного определения соединений, адсорбированных на поверхности, и в привитых молекулярных слоях на уровне их следовых содержаний на примере инертных красителей и комплексов железа(II).

Научная новизна. Предложена теоретическая модель термолинзового эффекта в твёрдых телах. Модель позволяет описывать и равномерно, и неравномерно поглощающие образцы, в частности, образцы, обладающие поглощающей поверхностью. Термолинзовая спектроскопия на основе развитой модели, и спектроскопия мираж-эффекта использованы для прямого определения красителя активного ярко-красного 5СХ, ковалентно связанного с поверхностью стекла и оценки толщины и сплошности привитого слоя.

Термолинзовая спектроскопия применена для косвенного определения адсорбированного *трис*-(1,10-фенантролина) железа(II) на силикагелях как модельной системе в диапазоне концентраций  $10^{-8}$  —  $10^{-5}$  М, а также на реальной системе лабораторного стекла в диапазоне концентраций  $10^{-8}$  —  $10^{-6}$  М. В случае стекла адсорбция достигает 60%, и воспроизводимость результатов ухудшается с ростом содержания хелата.

Спектроскопия мираж-эффекта применена для косвенного определения растворённых соединений путём нанесения раствора на инертный носитель и измерения термооптического сигнала поверхности. На примере хелата железа(II) с феррозином (3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5,6-ди-4-фенилсульфокислотой) продемонстрирована возможность определения

железа без предварительного концентрирования в диапазоне концентраций  $10^{-9}$  —  $10^{-6}$  М путём нанесения пробы на пластину для тонкослойной хроматографии и последующего образования окрашенного хелата на поверхности. Объем анализируемой пробы составил 0.015 мл.

В целом, расширен круг решаемых задач для термолинзовой спектроскопии и спектроскопии мираж-эффекта за счёт исследования адсорбции окрашенных соединений при следовых концентрациях адсорбирующихся веществ, исследований молекулярных слоев и аналитического определения следовых количеств поглощающих соединений на поверхности инертного носителя.

**Практическая значимость.** Продемонстрированы возможности термооптической спектроскопии как нового подхода к молекулярному анализу поверхности. Показано, что термооптическая спектроскопия позволяет исследовать адсорбированные и ковалентно связанные поверхностные слои поглощающих соединений, оценивать их толщину и сплошность, а также определять исследуемые соединения на уровне пикомолярных поверхностных концентраций.

На основе проведённых исследований адсорбции предложены рекомендации для разработки термооптических, фотометрических и других методик анализа следов, позволяющие (1) снижать пределы обнаружения определяемых соединений как на порядок за счёт предварительной адсорбционной очистки смеси реагентов и (2) минимизировать мешающее влияние адсорбционных потерь при контакте исследуемого раствора с посудой за счёт выбора оптимального времени проведения аналитической реакции при построении градуировочных кривых и анализе исследуемых образцов, что позволяет добиться улучшения правильности и воспроизводимости получаемых результатов.

Разработана методика определения железа(II) феррозином при нанесении пробы на инертный оптически непоглощающий носитель, последующем комплексообразовании с развитием окраски и определении оптического поглощения хелата при помощи спектроскопии мираж-эффекта. Предел обнаружения 0.5 нМ, диапазон определяемых концентраций 1 — 1000 нМ ( $s_r \approx 1 - 10\%$ ); абсолютные количества 0.15 — 600 пмоль

(0.008 — 3.0 фемтомоль в зоне отбора аналитической информации).

В работе защищаются следующие положения:

1. Теоретическая модель формирования полей температуры и показателя преломления при возбуждении термолинзы непрерывным излучением в твёрдых телах, как изотропных, так и состоящих из поглощающих и непоглощающих слоев, позволяющая рассчитывать термолинзовый сигнал, оптическую плотность и концентрацию поглощающего соединения.
2. Результаты исследования молекулярных слоев красителя активно-го ярко-красного 5СХ, а также окрашенных слоев оксохлоридов ванадия(V) и хлорида олова(IV) с 4-(2-пиридилазо)резорцином, ковалентно связанных с поверхностью стекла, при пикограммовых поверхностных концентрациях исследуемых соединений с помощью термолинзовой спектromетрии и спектроскопии мираж-эффекта.
3. Результаты термолинзового исследования адсорбции *трис*-(1,10-фенантролина) железа(II) на силикагелях и стекле путём измерения концентрации хелата в растворе.
4. Методика сорбционно-термооптического определения железа(II) феррозином при помощи спектроскопии мираж-эффекта при пикограммовых определяемых количествах.

Апробация. Основные результаты работы представлены на всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» (Москва, 2000), всероссийском симпозиуме с международным участием «Лазерная аналитика и диагностика в науке и технологиях» (С.-Петербург, 2000), на 4-ом международном конгрессе ECWATECH-2000 (Москва, 2000), на 10-ом российско-японском совместном симпозиуме по аналитической химии RJSAC'2000 (Москва и С.-Петербург, 2000), на 11-ой международной конференции по фототермическим и фотоакустическим явлениям (Киото, Япония, 2000), на международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 2001), на 12-ом международном симпозиуме «Spectroscopy

in Theory and Practice» (Блед, Словения, 2001), на международном конгрессе IUPAC по аналитическим наукам ICAS-2001 (Токио, Япония, 2001), на международном симпозиуме по микрохимии и микросистемам ISMM-2001 (Кавасаки, Япония, 2001), на всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002), на 12-ой международной конференции по фототермическим и фотоакустическим явлениям (Торонто, Канада, 2002).

**Структура и объём работы.** Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит введение; обзор литературы, посвященный термооптической спектроскопии поверхностей раздела фаз, в том числе поверхности твёрдых тел; экспериментальную часть; теоретическую часть, посвященную моделированию термолинзового сигнала в твёрдом теле; обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы из 142 наименований. Диссертация содержит 19 рисунков и 11 таблиц.

## Содержание работы

В рамках работы разрабатывается экспериментальный подход к молекулярному анализу поверхности и исследованию адсорбционных процессов, основанный на применении методов термооптической спектроскопии — термолинзовой спектрометрии и спектроскопии мираж-эффекта. Данные методы предоставляют дополняющую информацию, поскольку термолинзовая спектрометрия основана на измерении характеристик пропускания объекта, а спектроскопия мираж-эффекта основана на исследовании отклонения излучения исследуемой поверхностью.

Однако, дальнейшее развитие предлагаемого подхода сдерживается двумя факторами. В случае термолинзовой спектрометрии не развита теория термолинзового эффекта для твёрдых тел с поглощающей поверхностью, что определяет практическое отсутствие термолинзовых исследований поверхности. В случае спектроскопии мираж-эффекта не развита методология, соответственно не выявлены ни круг объектов, ни реальные аналитические возможности метода. Вследствие этого, задачей работы являлось разрешение описанных проблем и демонстрация воз-



возможностей термооптической спектроскопии как метода молекулярного анализа поверхности на основе термолинзовой спектроскопии и спектроскопии мираж-эффекта.

## Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны аппаратура, реагенты и техника эксперимента. Использована установка двухлазерного термолинзового спектрометра. Термолинза индуцируется излучением  $\text{Ag}^+$  лазера Innova 90-6 (Coherent, США), длины волн 514.5 и 488.0 нм ( $\text{TEM}_{00}$ -мода, максимальная мощность 1.5 Вт). В качестве зондирующего использован He-Ne лазер SP-106-1 (Spectra Physics, США), 632.8 нм ( $\text{TEM}_{00}$ -мода, 10 мВт). Луч зондирующего лазера, несущий информацию о поглощении света образцом, попадает на фотодиод, сигнал с которого, преобразованный усилителем, подается на плату АЦП-ЦАП компьютера для обработки и записи. Для измерения мощности лазерного излучения использовали прибор ИМО-2Н, погрешность измерения 0.5%.

Спектроскопия мираж-эффекта реализована на базе зондирующего моноблока. Возбуждение образца производится Nd:АИГ лазером непрерывного действия (ADLAS DPY 321, Германия), длины волн 1064 и 532 нм, максимальная мощность излучения 50 мВт; зондирующий He-Ne лазер (Melles Griot, США) имеет мощность 5 мВт, длина волны 632.8 нм. Сканирующая система позволяет исследовать образцы размером 2х2 см с пространственным разрешением 1 мкм. Частота модуляции источника возбуждения от 10 до 1000 Гц, что соответствует анализу слоя образца толщиной от 1 нм до 1 мкм. Система регистрации сигнала снабжена позиционно-чувствительным детектором и синхронным усилителем. Регистрируется амплитуда отклонения (амплитудный сигнал) и возникающая разность хода (фазовый сигнал) зондирующего луча при мираж-эффекте.

Длины волн индуцирующего излучения выбирали исходя из максимальной инструментальной чувствительности измерений (молярные коэффициенты поглощения исследуемых соединений, мощность индуцирующего излучения, термооптические характеристики исследуемых материалов). Также представлен математический аппарат, используемый для

обработки получаемых данных в термолинзовой спектрометрии.

Электронно-спектроскопические и микроскопические исследования проводили на двух приборах. Первый: электронный микроскоп-микроанализатор CamScan 44 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, ускоряющее напряжение 2 кВ, ток зонда от 10 до 100 пА. Изображения получали в режиме вторичной электронной эмиссии. Увеличение от 200 до 1500. Второй: Оже-электронный микроскоп PHI 680 Field Emission Scanning Auger Nanoprobe. В качестве источника электронов использован тепловой полевой эмиттер Шоттки. Детектор электронов оснащён цилиндрическим зеркальным анализатором и многоканальным анализатором. Детектор рентгеновского излучения Noran 958A-ISES, диапазон энергий от 150 эВ до 25 кэВ, разрешение 130 эВ. Ускоряющее напряжение до 2 кВ, увеличение от 20 до 2000.

Для вспомогательных измерений использовали универсальный иономер ЭВ-74 (Гомель, Белоруссия) со стеклянным индикаторным электродом и насыщенным хлорид серебряным электродом сравнения; регистрирующий спектрофотометр Shimadzu UVmini-1240CE (Япония).

Использованы реагенты и растворители квалификации х.ч. и ос.ч., вода из установки Milli-Q (Millipore, Франция, удельное сопротивление 18 МОм·см, суммарное содержание металлов ниже 5 нг/мл). В качестве исследуемых поверхностей и носителей использованы силикагели Silasorb 600 (Chemapol, Чешская республика) и Silica Gel 100 (Merck, Германия), стеклянные пробирки П2-20-14/23 (ГОСТ 1770-74 производства АО «Химлаборприбор», г. Клин), оптические стекло и кварц. Используются светофильтры производства ГУП «Завод Красный Гигант» в соответствии с ГОСТ 9411-81, толщина  $3,10 \pm 0,05$  мм.

Приведены методики исследования адсорбции хелатов железа(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и феррозином; синтеза и исследования молекулярных слоёв красителя активного ярко-красного 5СХ на поверхности стекла, неокрашенных молекулярных слоев хлорида олова(IV) и оксохлорида ванадия(V) и их хелатов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином.

В главах 3-5 представлены основные полученные результаты.

## Моделирование термолинзового сигнала в твёрдом теле

В главе 3 представлена разработанная физическая модель возникновения термолинзового сигнала в твёрдом теле с произвольным профилем поглощения. Разработка модели разделена на три этапа: расчёт профиля температуры, устанавливающегося при поглощении энергии индуцирующего лазера, описание образующегося термооптического элемента (термолинзы) и вычисление термолинзового сигнала как результата изменений при распространении зондирующего луча при прохождении через образовавшуюся термолинзу.

Для описания поля температуры выбран подход, использованный ранее для описания роста температуры при развитии мираж-эффекта в объектах с произвольным профилем поглощения вдоль оси распространения индуцирующего луча. Образец представляется в виде набора дискретных слоёв, обладающих определённым оптическим поглощением  $\beta_i$ . Существующая модель описывает нагрева образца импульсным лазерным излучением. Каждый импульс передаёт всю свою энергию мгновенно, затем происходит диссипация переданной теплоты. Увеличение температуры в  $i$ -ом слое при поглощении одного импульса описывается следующим уравнением:

$$\Delta T_{n,i}(r, z, t) = \frac{16\alpha t_p}{k\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{\omega_c^2}\right)}{\omega_c^2} \right\} (\eta_i \beta_i I_{i-1}) \times \\ \times \left[ \exp(\beta_i(z + l_{i-1})) \exp(\beta_i^2 \alpha t) \left[ \operatorname{erfc}\left\{ \frac{(z + l_{i-1})}{\sqrt{4\alpha t}} + \beta_i \sqrt{\alpha t} \right\} - \right. \right. \\ \left. \left. - \operatorname{erfc}\left\{ \frac{(z + l_i)}{\sqrt{4\alpha t}} + \beta_i \sqrt{\alpha t} \right\} \right] \right], \quad (1)$$

где  $\alpha$  — температуропроводность,  $t_p$  — длительность импульса,  $k$  — теплопроводность,  $\eta_i$  — эффективность преобразования энергии в тепло для  $i$ -го слоя,  $I_0$  — интенсивность индуцирующего луча перед образцом,  $I_{i-1}$  — интенсивность индуцирующего лазера перед  $i$ -м слоем,  $\omega_c$  — модифицированный радиус перетяжки, отражающий расстояние, пройденное цилиндрической тепловой волной от начального радиуса  $\omega_{0e}$  за время  $t$ .

Ось  $z$  совпадает с осью распространения индуцирующего луча. Начало координат помещается на поверхности первого слоя, передняя и задняя поверхности каждого слоя имеют координаты  $l_{i-1}$  и  $l_i$  соответственно.

Рост температуры в образце, состоящем из  $M$  слоёв и облучённом лазерным импульсом, задаётся как суперпозиция этих величин для всех слоёв:

$$\Delta T_n(r, z, t) = \sum_{i=1}^M \Delta T_{n,i}(r, z, t). \quad (2)$$

Существующий способ не может быть использован для адекватного описания нагрева при возбуждении термоминзы непрерывным излучением. Для описания воздействия непрерывного излучения в настоящей работе вводится его представление в виде серии  $N$  непрерывно следующих друг за другом «виртуальных» импульсов:

$$\Delta T_{cw} = \sum_{n=1}^N \Delta T_n(r, z, t) = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^M \Delta T_{n,i}(r, z, t). \quad (3)$$

В результате, модифицированная модель описывает динамику формирования поля температуры в образце для непрерывного лазерного излучения (рис. 1).

Далее, на основе полученного поля температуры рассчитывается поле показателя преломления. На данном этапе основным затруднением является отсутствие надёжных значений температурного

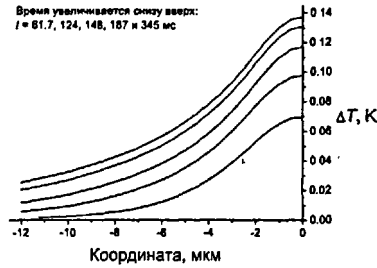


Рис. 1. Профили увеличения температуры в стекле с поглощающей поверхностью

градиента показателя преломления для исследуемых материалов (стекло и кварц). Эта проблема решена с помощью выражения, выведенного на основе уравнения Лоренц-Лоренца. Оно позволяет рассчитать градиент показателя преломления, исходя из показателя преломления  $n$  и коэффициента теплового расширения исследуемого материала  $\gamma_P$ :

$$\frac{dn}{dT} \approx \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_P = -\gamma_P \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}. \quad (4)$$

Для описания изменений в зондирующем луче, происходящих при его прохождении через термолинзу, используется параксиальная абберационная модель термолинзы. В случае образцов с неоднородным профилем поглощения вдоль оптической оси (и, следовательно, неоднородными полями температуры и показателя преломления) для расчёта оптической силы термолинзы необходимо интегрировать полученное поле показателя преломления вдоль оси распространения зондирующего луча. Вычисления сигнала проводят по существующим уравнениям, представленным в главе 2.

На этапе экспериментальной проверки модели проведено сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально измеренных результатов для серии оптических стёкол. Показано, что представление непрерывного излучения в виде серии «виртуальных» импульсов позволяет адекватно описывать как динамику развития сигнала, так и стационарный термолинзовый сигнал (рис. 2). Экспериментально получены те-

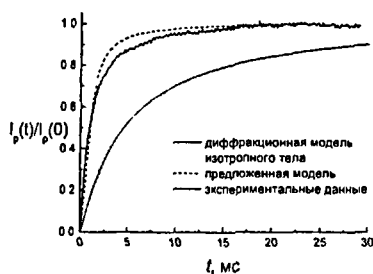


Рис. 2. Экспериментальная и рассчитанные кривые развития термолинзового сигнала в стекле.

оретически предсказанные линейные зависимости сигнала от мощности индуцирующего излучения и оптической плотности оптических стёкол. В целом, экспериментальная проверка показала, что предложенная модель, основанная на представлении непрерывного излучения с помощью виртуальных импульсов, применима для описания реальных образцов.

## Термооптические исследования ковалентно связанных молекулярных слоёв на поверхности стекла и кварца

Глава 4 посвящена демонстрации и сравнительной оценке возможностей термолинзовой спектроскопии для исследования молекулярных слоёв окрашенных соединений в сочетании со спектроскопией мираж-эффекта. Методы электронной спектроскопии и микроскопии поверхности использованы для сравнения как традиционный подход для анализа

поверхностей твёрдых тел.

Для исследования выбраны краситель активный ярко-красный 5СХ как инертное поглощающее соединение, а также оксохлорид ванадия (V) и хлорид олова(IV). Исследовано два типа покрытий: непоглощающие в видимом диапазоне и окрашенные. В случае металлов неокрашенные слои формируются непосредственно при реакции стекла с соединениями металлов, окраска развивается после обработки поверхности раствором 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР).

В случае красителя исследованы неокрашенные слои модификатора (3-аминопропилтриэтоксисилан), который необходимо наносить перед прививкой красителя. Вариация уровня влажности при синтезе подслоя модификатора позволяет менять конечную концентрацию красителя, так как модификатор легко конденсируется, образуя более разветвлённые структуры на поверхности стекла. Синтез трёх типов подслоя модификатора проводили в следующих условиях: чистый модификатор (обеспечивает монослой модификатора), раствор модификатора в абсолютном бензоле (даёт более развитой подслоя модификатора за счёт присутствия следов влаги) и раствор модификатора в бензоле, насыщенном водой (самая высокая степень конденсации модификатора).

Термолинзовые измерения позволяют надёжно отличать модифицированную поверхность как от немодифицированной, так и от окрашенной поверхности (рис. 3). В случае окрашенной поверхности максимальный сигнал получен для модификатора во влажном бензоле. Покрытие поверхности во всех случаях неоднородно. Отмечены области, для которых сигнал снижается со временем. Данный факт отнесён за счёт совместного влияния фотодеструкции привитого красителя и термооптических свойств областей

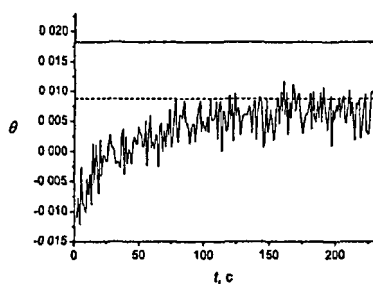


Рис. 3. Фотодеструкция привитого слоя красителя активного ярко-красного 5 СХ. Кривая обозначает фотодеструкцию, штриховая линия — средний уровень термолинзового сигнала окрашенной поверхности, сплошная линия — уровень сигнала модифицированной поверхности.

**Таблица 1.** Оценки концентрации привитого слоя красителя на основе данных термолинзовых измерений и расчётов на основе предложенной модели ( $n = 7-10$ ,  $P = 0.95$ ).

Усреднённый термолинзовый сигнал ( $\theta$ ), усл. ед.	Оптическая плотность, ед. опт. пл.	Концентрация красителя, моль·см <sup>-2</sup>
$-4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-12}$
$-11 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-12}$
$-12 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$	$(3.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$

с развитым подслоем модификатора. С помощью модели, описанной в главе 3, во всех случаях рассчитана концентрация привитого красителя, находящаяся на уровне пмоль/см<sup>2</sup> (табл. 1). Модельный расчёт температуры показывает, что термодеструкция красителя практически исключена.

Спектроскопия мираж-эффекта применена в неdestructивном варианте при возбуждении мираж-эффекта ИК-излучением (1064 нм). Разрушение привитого слоя не наблюдалось, что подтверждает предположение о фотодеструкции привитого слоя. Обнаружена достаточно высокая тепловая неоднородность исследованных слоёв. На основе данных спектроскопии мираж-эффекта оценена толщина всего синтезированного подслоя, составившая около 0.5 мкм.

При исследовании привитых соединений металлов термолинзовые измерения позволяют различать сигнал чистого стекла и поверхности стекла, обработанной соединениями металлов. С помощью термолинзовых измерений на двух длинах волн (514.5 и 488.0 нм) отмечена значительная адсорбция ПАР на поверхности как чистого стекла, так и обработанного соединениями металлов. ПАР практически полностью удаляется с поверхности чистого стекла 5%-ным раствором серной кислоты. Показано, что образуется комплекс реагента с привитым оксохлоридом ванадия(V) на уровне пикограммовых поверхностных концентраций окрашенного комплекса, расчёты дают величину  $0.4 \text{ пмоль} \cdot \text{см}^{-2}$ . Исследования привитого хлорида олова(IV) не показали значимого увеличения адсорбции ПАР на обработанной поверхности. Вероятно, ПАР не является оптимальным выбором как хелатообразующий реагент для привитых соединений олова. Исследования привитого оксохлорида ванадия(V) на поверхности оптического кварца показывают незначимость влияния обработки реагентом. Этот факт также подтверждается оценками на осно-

ве предложенной модели. Расчёты показывают, что при термолинзовых измерениях в кварце должно происходить снижение чувствительности примерно на порядок, что обусловлено более высокой (по сравнению со стеклом) теплопроводностью кварца. Дополнительным влияющим фактором также может оказаться более высокая растворимость компонентов стекла, что может приводить к формированию более развитой поверхности и росту поверхностной концентрации прививаемого соединения.

В целом, продемонстрировано применение термооптической спектроскопии для исследования молекулярных слоёв, образованных на поверхности стекла и кварца. На основе предложенного теоретического описания и экспериментального материала показано, что термолинзовая спектроскопия позволяет исследовать молекулярные слои поглощающих соединений, ковалентно связанных с поверхностью стекла, вплоть до уровня  $10^{-6}$  единиц оптической плотности. Применение спектроскопии мираж-эффекта с ИК-возбуждением позволяет неdestructивно исследовать термооптические свойства привитых слоёв, и оценивать их толщину. Данные электронно-зондового микроанализа не позволяют выделить отклик окрашенного слоя от неокрашенного подслоя для всех исследованных образцов. Применение термооптической спектроскопии для объектов с низкой теплопроводностью, трудных для исследования традиционными методами, оказывается более выгодным. В то же время, растровая электронная микроскопия показывает рельеф модифицированных стёкол и гомогенность немодифицированной поверхности. На неровностях рельефа отмечены артефакты, связанные с накоплением заряда на образцах. Таким образом, методы термооптической спектроскопии и электронной микроскопии дают дополняющую информацию, о содержании поглощающих соединений в слое и рельефе поверхности, соответственно, и делают описание объекта более полным.

## Термооптические исследования адсорбированных соединений на инертных носителях

Глава 5 посвящена исследованию адсорбированных окрашенных соединений на инертных носителях с помощью термооптической спектроскопии. Для косвенного исследования адсорбции по равновесной концен-



Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции на силикагелях ( $n = 10 - 20$ ,  $P = 0.95$ )

Сорбент	Максимальная адсорбция, моль $\cdot$ г $^{-1}$	Условная константа адсорбции, моль $^{-1}$
Silasorb 600	$(6 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^7$
Silica Gel 100	$(1.21 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(5.0 \pm 0.4) \times 10^5$

трации адсорбирующегося окрашенного соединения в растворе использовали термолинзовую спектрометрию как наиболее развитый термооптический метод анализа жидкостей. Для прямого исследования поверхности, содержащей поглощающее соединение, использована спектроскопия мираж-эффекта как наиболее развитый термооптический метод исследования поверхностей.

При исследовании адсорбции на силикагелях найдено, что изотермы адсорбции формально описываются уравнением Ленгмюра (табл. 2), и адсорбция не зависит от температуры в диапазоне 20-60°C. Модельные оценки показали, что протекает многослойная адсорбция хелата. Также, адсорбция хелатов с 1,10-фенантролином может быть применена для очистки реагентов от примесей металлов при термооптическом или фотометрическом определении следов железа(II) 1,10-фенантролином. При этом снижается сигнал контрольного опыта и улучшается его воспроизводимость, что обеспечивает термолинзовый предел обнаружения железа(II) 3 нМ (снижение в 10 раз по сравнению с неоптимизированной методикой).

При исследовании адсорбции на стекле лабораторной посуды найдено, что предварительная обработка посуды определяет адсорбционные свойства стекла. Показано, что обработка конц.  $H_2SO_4$  является оптимальным вариантом предварительной обработки для исследуемого комплекса. Время достижения адсорбционного равновесия увеличивается при росте начальной концентрации ферроина в исследуемом растворе за счёт влияния скорости диффузии соединения из раствора к поверхности и скорости протекания собственно адсорбции. При малых концентрациях лимитирующим фактором является массоперенос, а при более высоких — собственно адсорбция. Изотерма адсорбции линейна в области концентраций  $10^{-8} - 10^{-7}$  М (рис. 4). Погрешность измерений увеличивается

вместе с ростом равновесной, и, следовательно, начальной концентрации комплекса.

Таким образом, полученные с помощью термолинзовой спектроскопии данные позволяют изучать закономерности адсорбции устанавливая количественные характеристики адсорбции с высокой точностью.

Применение спектроскопии мираж-эффекта в данной главе направлено на создание сорбционно-термооптических

методик определения. Спектроскопия мираж-эффекта

использована для модельного определения железа(II) в виде хелата с феррозином в чистых растворах после нанесения пробы на пластину для тонкослойной хроматографии. За основу взяты условия фотометрического определения железа(II) феррозином в растворах без изменений. Аликвоту раствора железа наносили на пластину, потом наносили раствор восстановителя и феррозина. Далее, анализировали всю область нанесения (окрашенное пятно) образовавшегося комплекса с помощью спектроскопии мираж-эффекта.

Достигнут предел обнаружения железа(II) в растворе 0.5 нМ, что соответствует абсолютному пределу обнаружения 0.4 аттомоль хелата в области облучения и 8 фемтомоль для всего пятна, что на несколько порядков превышает возможности существующих методов молекулярно-спектроскопического анализа поверхности. Диапазон определяемых концентраций составил  $1 \times 10^{-9}$  -  $4 \times 10^{-6}$  М хелата или  $3 \times 10^{-5}$  — 0.1 единиц оптической плотности в растворе, что соответствует  $2 \times 10^{-18}$  —  $3 \times 10^{-15}$  моль хелата в области облучения или  $4 \times 10^{-14}$  —  $6 \times 10^{-11}$  моль в пятне, коэффициент корреляции  $> 0.999$ , относительное стандартное отклонение 1-10%. Исследуемый объем образца составил 15 мкл.

Таким образом, спектроскопия мираж-эффекта позволяет прово-

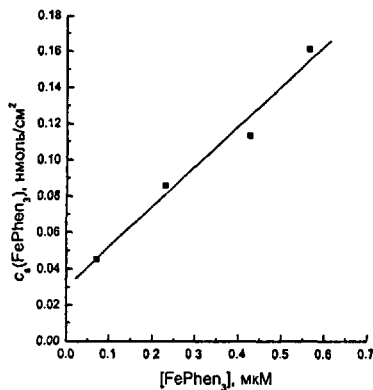


Рис. 4. Изотерма адсорбции ферроина на поверхности стеклянных пробирок.

дить определение поглощающих соединений в микролитровых объемах жидкостей, содержащих наномолярные концентрации определяемых веществ. Показано, что для проведения сорбционно-термооптического определения пригодны существующие спектрофотометрические приложения, что обеспечивает обширный круг исследуемых соединений.

В целом, применение термооптической спектроскопии позволяет полностью характеризовать исследуемую систему при исследовании адсорбции из раствора: на основании термолинзового определения равновесной концентрации адсорбирующегося соединения в растворе и при прямом определении адсорбированного вещества на поверхности с помощью спектроскопии мираж-эффекта.

Таким образом, на примере исследований молекулярных слоёв, адсорбционных процессов и сорбционных определений показано, что применение термолинзовой спектрометрии и спектроскопии мираж-эффекта представляет собой перспективный подход к разработке методик определения поглощающих соединений на уровне вплоть до наномолярных содержаний на поверхности и мономолекулярных слоёв адсорбированных и ковалентно связанных соединений.

## Выводы

1. Предложена теоретическая модель формирования полей температуры и показателя преломления при возбуждении термолинзы непрерывным излучением в твёрдых телах, как изотропных, так и состоящих из поглощающих и непоглощающих слоёв, позволяющая рассчитывать термолинзовый сигнал, оптическую плотность и концентрацию поглощающего соединения. Показана адекватность модели для описания результатов термолинзовых измерений в объёмно- (цветные стёкла) и поверхностно-поглощающих (ковалентно связанные с поверхностью молекулярные слои окрашенных соединений) образцах.
2. Показано, что при совместном использовании при исследовании твёрдых тел термолинзовая спектрометрия и спектроскопия

мираж-эффекта дополняют друг друга. На примере системы молекулярного красителя активного ярко-красного 5СХ продемонстрирована возможность термооптического определения поглощающих соединений вплоть до пикограммовых поверхностных концентраций. На примере молекулярных слоёв хлорида олова(IV) и оксохлорида ванадия(V), обработанных 4-(2-пиридилазо)-резорцином, показаны ограничения, обусловленные природой термооптических эффектов и характеристиками самих образцов (влияние слоя и подложки).

3. На примере сорбционно-термооптического определения железа(II) с феррозином показано, что спектроскопия мираж-эффекта позволяет проводить определение поглощающих соединений в микролитровых объемах жидкостей, содержащих наномолярные концентрации определяемых веществ. Показано, что для проведения сорбционно-термооптического определения пригодны существующие спектрофотометрические приложения, что обеспечивает обширный круг исследуемых соединений. Без изменения методики спектрофотометрического определения и измерительного оборудования в пробе объемом 15 мкл достигнут предел обнаружения 0.5 нМ в растворе и 0.08 пмоль/см<sup>2</sup> на поверхности, что соответствует 4 аттомоль в области отбора аналитической информации.
4. На примере хелата железа(II) с 1,10-фенантролином продемонстрированы возможности термолинзовой спектроскопии для косвенного исследования адсорбции из растворов и определения кинетических и равновесных характеристик. Исследования возможны вплоть до нанogramмовых концентраций в растворе и пикограммовых на поверхности. Для модельных систем адсорбентов найдено протекание многослойной адсорбции. На примере стекла продемонстрировано определение пикограммовых поверхностных концентраций исследуемого комплекса.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах: .

1. Кононец М.Ю., Проскурнин М.А., Бендрышева С.Н., Хрычёва А.Д. Изучение адсорбции комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином на лабораторной посуде методом термолинзовой спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. N. 4. С. 382-387.
2. Kononets M.Yu., Proskurnin M.A., Bendrysheva S.N., Chernysh V.V. Investigation of adsorption of nanogram quantities of iron(II) tris-(1,10-phenanthroline) on glasses and silica by thermal lens spectrometry // Talanta. 2001. Vol. 53. No. 6. P. 1221-1227.
3. Proskurnin M.A., Min'kovskii E.M., Kononets M.Yu., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Tarasov A.R., Lisichkin G.V. Application of thermal lensing and electron-probe microanalysis in analysis of surfaces of glass with bonded organic dyes // Anal. Sci. 2001. Vol. 17 Supplement. P. i73-i76.
4. Proskurnin M.A., Kononets M.Yu., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Khrycheva A.D., Letunovskaya M.M. The use of thermal lensing for investigation of adsorption on glass surfaces // Anal. Sci. 2001. V. 17 Supplement. P. il303-il306.
5. Kononets M.Yu., Bendrysheva S.N., Proskurnin M.A., Proskurnina E.V., Min'kovskii E.M., Tarasov A.R., Lisichkin G.V. Thermal-lens spectrometry for studying molecular layers covalently bonded to a flat glass surface // Mendeleev Commun. 2002. Vol. 12. No. 1. P. 9-11.
6. Proskurnin M.A., Kononets M.Yu., Bendrysheva S.N., Proskurnina E.V., Nedosekin D.A., Khrycheva A.D. Investigation of adsorption by thermal lensing // Rev. Sci. Instrum. 2003. Vol. 74. No. 1. P. 334-336.
7. Proskurnin M.A., Kononets M.Yu., Min'kovskii E.M., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Tarasov A.R., Lisichkin G.V. Combination of thermal lensing and electron-probe microanalysis for characterizing flat glass surfaces // Rev. Sci. Instrum. 2003. Vol. 74. No. 1. P. 740-742.

8. Проскурнин М.А., Кононец М.Ю., Сорокина С.Н., Черныш В.В. Изучение адсорбции комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином на силикагеле методом лазерной термолинзовой спектроскопии. В сб. «Всероссийская конференция "Химический анализ веществ и материалов". Тезисы докладов». Москва, 2000, С. 370.
9. Исследование адсорбции на стеклах и силикагелях методом термолинзовой спектроскопии. В сб. «Лазерная аналитика и диагностика в науке и технологиях. Всероссийский симпозиум с международным участием. Тезисы докладов» С.-Петербург, 2000, С. 45.
10. Kononets M.Yu., Proskurnin M.A., Chernysh V.V. Investigation of adsorption of nanogram quantities of iron(II) tris-(1,10-phenanthroline) on glasses and silica from aqueous solutions by thermal lens spectrometry. In: "4th International Congress and Trade Fair «Water: Ecology and Technology» ECWATECH-2000. Abstracts" Moscow, 2000. P. 443.
11. Проскурнин М.А., Кононец М.Ю., Миньковский Е.М., Бендрешева С.Н., Проскурнина Е.В., Лисичкин Г.В. Исследование адсорбции и нанесенных слоев на стекле с помощью термолинзовой спектроскопии и электроннозондового микроанализа. В кн. «Высокие технологии в промышленности России. Материалы VII международной научно-технической конференции» Москва, 2001, С. 131-135.
12. Bendrysheva S.N., Chernysh V.V., Kononets M.Yu., Minkovskiy E.M., Proskurnin M.A., Lisichkin G.V. Investigation of Adsorption on Glass, Quartz and Silica by Thermal Lens Spectrometry. In: «12th International Symposium "Spectroscopy in Theory and Practice" Bled, Slovenia, 2001, Book of Abstracts» P. 45-46.
13. Proskurnin M.A., Kononets M.Yu., Min'kovskii E.M., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Tarasov A.R., Lisichkin G.V. Application of Thermal Lensing and Electron-Probe Microanalysis in Analysis of Surfaces of Glass with Bonded Organic Dyes. In: «ICAS 2001 IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001, August 6-10, 2001,

- Waseda University, Tokyo, Japan, Program and Abstracts» 2E09, P. 139.
14. Proskurnin M.A., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Khrycheva A.D., Letunovskaya M.M. The Use of Thermal Lensing and Electron-Probe Microanalysis for Investigation of Adsorption on Glass Surfaces. In: «ICAS 2001 IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001, August 6-10, 2001, Waseda University, Tokyo, Japan, Program and Abstracts» P3010, P. 301.
  15. Proskurnin M.A., Min'kovskii E.M., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Khrycheva A.D., Tarasov A.R., Lisichkin G.V. Application of thermal lensing and electron-probe microanalysis for characterizing modified flat glass surfaces. In: «International symposium on microchemistry and microsystems, ISMM-2001, September 16-18, 2001, Kawasaki, Japan» P. 220.
  16. Проскурнин М.А., Кононец М.Ю., Бендрышева С.Н., Хрычева А.Д., Недосекин Д.А., Тарасов А.Р., Лисичкин Г.В., Миньковский Е.М., Проскурнина Е.В. Использование термолинзовой спектроскопии для исследования поверхностно-модифицированных стекол. В сб. «Всероссийская конференция "Актуальные проблемы аналитической химии". 11-15 марта 2002 г. Тезисы докладов» Т. 1. Сс. 67-68.
  17. Proskurnin M.A., Kononets M.Yu., Bendrysheva S.N., Proskurnina E.V., Nedosekin D.A., Khrycheva A.D. Investigation of adsorption by thermal lensing. In: «12th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Abstract Book. June 23-27, 2002, Toronto, Canada» P. 20.
  18. Proskurnin M.A., Kononets M.Yu., Min'kovskii E.M., Proskurnina E.V., Bendrysheva S.N., Tarasov A.R., Lisichkin G.V. Combination of thermal lensing and electron-probe microanalysis for characterising flat glass surfaces. In: «12th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Abstract Book. June 23-27, 2002, Toronto, Canada» P. 202.

1) 4 - 1 4 8 8 8

Подписано в печать 28 мая 2004 г.

Заказ 438. Формат 60 x 90/16

Тираж 100 экз.

Отпечатано в салоне оперативной печати

ООО «Документ Сервис «ФДС»

Москва, Ленинский проспект, 99. Тел. 432-99-96