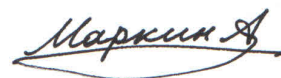


На правах рукописи



МАРКИН АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО
К АНАЛИЗУ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОБЪЕКТОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Русанова Татьяна Юрьевна,
доктор химических наук, доцент
Горин Дмитрий Александрович

Официальные
оппоненты: Горячева Ирина Юрьевна,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры общей
и неорганической химии
Саратовского государственного
университета имени Н.Г. Чернышевского
Букреева Татьяна Владимировна,
кандидат химических наук, доцент,
ФГБУН Институт кристаллографии имени
А.В. Шубникова РАН, зав. лабораторией
биоорганических структур

Ведущая организация: Владимирский государственный
университет имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича
Столетовых

Защита диссертации состоится «26» декабря 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 на базе ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корпус 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».

Автореферат разослан 26 ноября 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент

Русанова Татьяна Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одной из актуальных задач современной аналитики является создание методик анализа, ориентированных на изучение и применение наноразмерных объектов. В связи с тем, что большинство наноразмерных, в том числе биологических, объектов представляют собой сложные системы неоднородного состава, содержащие несколько границ раздела фаз, то для их изучения необходимы соответствующие методы анализа, обеспечивающие получение большого количества информации с одного образца и, по возможности, без его разрушения. Существующие сейчас методы подобного анализа, например, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), совмещенная с энергодисперсионной спектроскопией, уже стали стандартными и обязательными для нанотехнологов. Однако их стоимость и сложность оборудования, а также вероятность повреждения образца, дает возможность развития и реализации потенциала других методов, в том числе и конфокальной лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). К преимуществам данного метода относятся неинвазивность и неdestructивность, возможность изучения живых объектов и свойств поверхности, низкая стоимость расходных материалов. При конфокальном варианте КР-спектроскопии размер области регистрации спектров достигает несколько кубических микрометров и менее, что позволяет получать 3D-массивы спектров образцов. Интенсивность сигнала КР существенно ниже интенсивности люминесценции и рэлеевского рассеяния (до 10^6 раз), однако спектроскопия КР позволяет извлекать информацию о составе и структуре объекта, фазовом состоянии и фазовых переходах, распределении локальной температуры. Устранение основного недостатка спектроскопии КР, связанного с низкой интенсивностью сигнала, возможно за счет реализации спектроскопии гигантского КР (ГКР) света, суть которой заключается в получении усиленных (в среднем, до 10^6) спектров молекул, адсорбированных на наноструктурированных металлических поверхностях (Au, Ag).

Несмотря на то, что теоретические основы конфокальной микроскопии и совмещенных с ней спектральных методов (в т.ч. КР-спектроскопии) разносторонне проработаны, остаются актуальными разработка и применение соответствующих методик при анализе конкретных объектов, особенно наноструктурированных. В биологии, медицине, материаловедении, аналитической и физической химии метод спектроскопии КР и особенно её конфокальный вариант остаются крайне редко используемыми, а универсальность таких методик остается под вопросом. Поэтому исследования, направленные на разработку методологии использования спектроскопии КР в наноаналитике, являются актуальными.

Цель работы состояла в оценке возможностей применения конфокальной спектроскопии КР для определения состава и структуры микро- и наноразмерных объектов и в создании новых

наноструктурированных материалов для получения усиленных КР-спектров (платформ для ГКР).

Для достижения этой цели решали следующие задачи:

- разработка методики регистрации КР-спектров коллоидных растворов наночастиц (НЧ) магнетита и планарных наноразмерных покрытий на основе полиаллиламин гидрохлорида (ПААГ) с включенными НЧ магнетита, применение этих методик для определения соотношения фаз магнетита и магнетита в получаемых нанокомпозитных покрытиях, изучение влияния этого соотношения на величину их магнитной проницаемости;
- оценка возможности применения метода конфокальной спектроскопии КР для изучения био- и *in vitro* синтезированных микрочастиц селена, и определения аллотропных модификаций селена непосредственно в биообъектах;
- определение структуры (аморфная или кристаллическая) наноразмерных пленок кремния методом конфокальной спектроскопии КР, изучение влияния лазерного отжига на структуру пленок;
- получение и исследование магнитоуправляемых платформ для ГКР на основе микроядер карбоната кальция, содержащих НЧ магнетита и покрытых серебряной оболочкой;
- синтез золь-гель (З-Г) материалов на основе тетраэтоксиртосилана (ТЭОС), содержащих НЧ серебра, изучение влияния условий синтеза на способность усиливать КР-спектры родамина 6Ж (Р6Ж), адсорбированного на полученных материалах;
- оценка возможности применения полученных З-Г материалов для одновременного концентрирования модельных органических соединений (Р6Ж, фолиевая кислота, *n*-аминобензойная кислота (*n*АБК), пирен) методом твердофазной экстракции (ТФЭ) и определения непосредственно в твердой фазе сорбента методом ГКР.

Методы и объекты. Для решения поставленных в работе задач применяли комплекс физических методов исследования: спектроскопия КР, флуориметрия, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, фотон-корреляционная спектроскопия, СЭМ в комбинации с энергодисперсионной спектроскопией, вискозиметрия. Объектами исследования стали нано- и микроразмерные неорганические материалы (микроядра карбоната кальция, планарные пленки аморфного кремния, НЧ оксида железа (II,III), био- и *in vitro* синтезированные субмикрочастицы селена, З-Г материалы на основе ТЭОС со встроенными НЧ серебра, наноразмерные композитные материалы (планарные полимерные покрытия, содержащие НЧ оксида железа (II,III)); объектами определения методом ГКР явились Р6Ж, пирен, фолиевая кислота и *n*АБК.

Научная новизна исследования

Методом спектроскопии КР изучен состав НЧ оксида железа (II,III), встроенных в планарные наноразмерные покрытия на основе

полиэлектролита, показано влияние соотношения фаз маггемита и магнетита на значение магнитной проницаемости нанокompозитных покрытий.

Синтезированы новые магнитоуправляемые платформы для получения спектров ГКР на основе микроядер карбоната кальция, содержащих НЧ магнетита и покрытых серебряной оболочкой.

Проведено *in vivo* детектирование субмикрочастиц селена, биосинтезированного в мицелиях грибов шиитаке.

Получены 3-Г порошки на основе ТЭОС, содержащие НЧ серебра различного размера. Изучено влияние условий синтеза на размер НЧ и оптические свойства полученных 3-Г материалов, оценен коэффициент усиления спектров КР.

Продемонстрирована возможность использования полученных 3-Г материалов для одновременного сорбционного концентрирования и определения непосредственно в твердой фазе методом спектроскопии ГКР некоторых модельных соединений (Р6Ж, пирен, *n*АБК, фолиевая кислота). Показано снижение детектируемых концентраций на 2 порядка за счет совмещения данных методов.

Практическая значимость работы

Показана возможность применения конфокальной КР-спектроскопии для определения состава и структуры неорганических микро- и наноразмерных материалов (аморфный и кристаллический кремний, оксиды железа, микрочастицы красного и серого селена), в том числе в матрицах композитных материалов (наноразмерные пленки на основе полиэлектролита) и биообъектов (клетки мицелиев грибов шиитаке).

Созданы платформы для получения ГКР-спектров некоторых органических соединений на основе магнитоуправляемых микроядер карбоната кальция, покрытых серебром.

Получены 3-Г материалы, способные одновременно как концентрировать некоторые органические вещества методом ТФЭ, так и усиливать спектры ГКР адсорбированных веществ.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, научного оборудования, сертифицированного в соответствии с международными стандартами обеспечения единства измерений, единообразием средств измерений, а также непротиворечием полученных результатов литературным данным.

Основные результаты исследований, выносимые на защиту:

- применение конфокальной сканирующей лазерной спектроскопии КР для определения состава и структуры микро- и наноразмерных объектов на основе неорганических материалов: субмикронных кремниевых пленок, микроядер карбоната кальция, содержащих НЧ магнетита;
- методика определения состава оксидов железа, встроенных в планарные покрытия на основе полиаллиламина методом конфокальной КР-спектроскопии; оценка магнитных свойств покрытий по полученным спектральным данным;

- *in vivo* анализ состава субмикронных частиц селена, встроенных в биоматрицу мицелиев грибов шиитаке, методом конфокальной спектроскопии КР;
- новые магнитоуправляемые ГКР платформы на основе микроядер карбоната кальция, содержащих НЧ магнетита;
- методика синтеза З-Г материалов, содержащих НЧ серебра, и возможность их использования в качестве сорбентов для ТФЭ и платформ для ГКР при определении некоторых органических веществ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационного исследования представлены в докладах: XIV ежегодной международной Школе для молодых учёных и студентов по оптике, лазерной физике и биофизике «Saratov Fall Meeting-2010» (Саратов, 2010, стендовый доклад); III международной школе-семинаре «Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications» (Турция, 2011, устный доклад); Второй школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов: Конспекты лекций и тезисы докладов (Нижний Новгород, 2011, заочное участие); VII Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2012); Всероссийской конференции «Аналитическая спектроскопия» (Туапсе, 2012, стендовый доклад); Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013, стендовый доклад), SFM'13: Optics & Biophotonics Symposium, в рамках программы У.М.Н.И.К. (Саратов, 2013, устный доклад); на семинарах ОНИ наноструктур и биоситем Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (Саратов, 2011, 2012, 2013, устные доклады).

Гранты. Диссертационная работа выполнена в рамках следующих проектов: «Функционализация поверхности дисперсной фазы эмульсионных систем неорганическими наночастицами» (грант РФФИ № 09-03-00245-а, 2009-2011, исп.); «Создание мультифункциональных нанокompозитных структур с возможностью адаптации их физико-химических свойств под воздействием ионизирующего и лазерного излучений» (грант РФФИ № 11-08-12058-офи-м-2011, 2011, исп.); «Биосенсорные системы на основе наноразмерных материалов для детектирования пищевых и водных токсинов» (грант РФФИ № 12-03-92699-ИНД_а, 2012-2013, исп.); грант при поддержке Института биомедицинских технологий имени Фраунгофера (ИВМТ, Гольм/Потсдам, Германия, 21.05.2012-30.09.2012); грант Германской службы академических обменов (DAAD) по программе Михаил Ломоносов III (ИВМТ, Гольм/Потсдам, Германия, 01.10.2012-31.03.2013).

Личный вклад диссертанта заключается в постановке цели и задач исследования, выборе объектов и подходов к получению, обработке и описанию экспериментальных данных; непосредственном проведении эксперимента по получению З-Г материалов с иммобилизованными НЧ серебра, изучению их спектральных и физико-химических свойств;

получению структур «ядро-оболочка» на основе микроядер карбоната кальция со встроенными НЧ магнетита и покрытыми серебром, характеризации полученных структур с использованием СЭМ, конфокальной лазерной сканирующей спектроскопии КР, спектроскопии диффузного отражения света; обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 18 работ, из них: 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в сборниках научных трудов, 10 тезисов докладов конференций.

Объем, логика и структура работы обусловлены поставленной целью и сформулированными задачами исследования, а также требованиями, предъявляемыми к диссертационным работам. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. В тексте работы содержатся таблицы, схемы, диаграммы и графические иллюстрации. Общий объем диссертации составляет 140 страниц, включая 58 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы, ее научно-практическая значимость, а также определены основные цели и задачи.

В **первой главе** представлен критический анализ литературы, в котором кратко рассмотрены основы метода спектроскопии КР, подробно рассмотрены методики спектроскопии КР, используемые для анализа наноразмерных объектов, а также применение спектроскопии ГКР в комбинации с методами разделения и концентрирования. Проведенный анализ показал, что конфокальная спектроскопия КР ещё не нашла широкого применения, что в основном связано с недавним внедрением оборудования такого высокого класса и сложностями изучения композитных материалов мезоскопических размеров (от нанометров до микрон).

Одним из перспективных направлений развития спектроскопии ГКР, на наш взгляд, является её совмещение с методами разделения и концентрирования. Имеются только отдельные публикации, посвященные совмещению ГКР с тонкослойной хроматографией, капиллярным электрофорезом, ВЭЖХ и газовой хроматографией, ТФЭ. Однако совмещение данных методов требует дальнейшего развития, упрощения методик анализа и разработки новых материалов. Например, показано, что материалы на основе силикагелей с включенными НЧ серебра могут служить прекрасными платформами для ГКР, при этом нет упоминаний о возможности использования этих материалов в качестве сорбентов.

Таким образом, по результатам анализа литературы нами обозначены основные направления работы – применение конфокальной спектроскопии КР для анализа наноструктурированных материалов и разработка

материалов для совмещения спектроскопии ГКР с методами концентрирования и разделения.

Во **второй главе** приведены сведения об используемых реагентах, материалах и оборудовании, методики синтеза и параметры изучаемых объектов. КР-спектры регистрировали с использованием конфокального микроскопа, совмещенного с лазерным КР-спектрометром (Solar). В качестве детектирующего устройства применяли CCD камеру (Andore) с температурой охлаждения до -55°C . Для каждого исследуемого объекта выбирали длину волны возбуждающего излучения, мощность и время экспозиции.

Описано получение и характеристика платформ для ГКР на основе структур «ядро-оболочка», состоящих из микроядер карбоната кальция, содержащих НЧ магнетита и покрытых серебром. Встраивание в структуру микроядер НЧ магнетита осуществляли за счет проведения синтеза ядер непосредственно в среде коллоидного раствора НЧ. Показано перемещение микроядер со встроенными НЧ магнетита под действием внешнего магнитного поля. Предложена методика покрытия синтезированных магнитных микроядер оболочкой из НЧ серебра путем восстановления ионов серебра аскорбиновой кислотой. Синтезированные структуры «ядро-оболочка» охарактеризованы методом оптической микроскопии (рис. 1) и СЭМ (рис. 2) на каждом этапе синтеза, а также регистрацией КР-спектров исходных и конечных образцов.

Для проведения ТФЭ 40 мг сорбента помещали в колонки на 1 мл между двумя фриттами, промывали от избытка исходных реагентов и пропускали растворы исследуемых органических веществ различной концентрации с использованием оригинальной установки. В качестве модельных соединений для проверки сорбционных свойств применяли Р6Ж, пирен, фолиевую кислоту, *n*АБК. Сорбентом и одновременно ГКР-платформой служил 3-Г порошок, полученный при исходной концентрации раствора нитрата серебра 0.3 М и обладающий максимальными усиливающими свойствами. Для оценки степени извлечения веществ использовали регистрацию спектров электронного поглощения исследуемых растворов до и после процедуры ТФЭ.

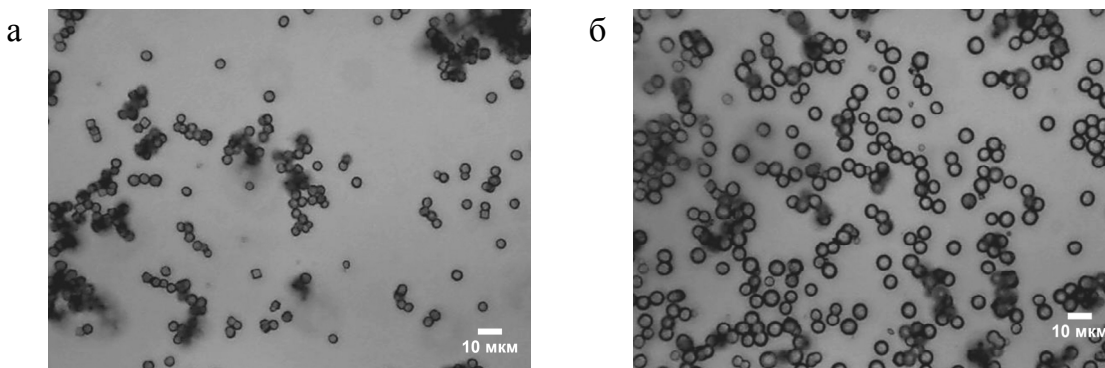


Рис. 1. Оптические фотографии структур «ядро-оболочка» на основе микроядер карбоната кальция без (а) и с НЧ оксида железа (б)

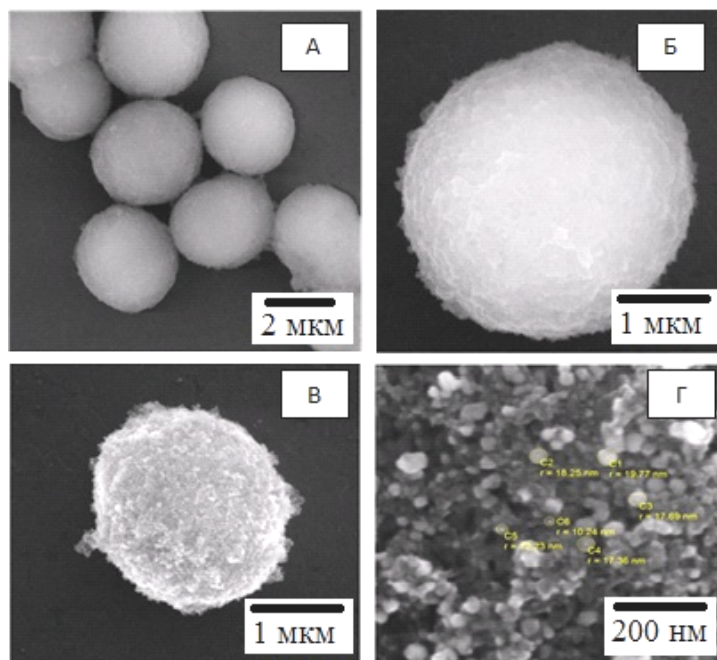


Рис. 2. СЭМ изображения структур «ядро-оболочка» на основе микроядер карбоната кальция до (А,Б) и после (В,Г) покрытия серебром

В третьей главе представлены результаты применения КР-спектроскопии для анализа неорганических объектов: коллоидного раствора НЧ оксида железа (II,III), планарных наноразмерных полиэлектролитных покрытий, содержащих НЧ оксида железа (II,III), микроядер карбоната кальция со встроенными НЧ оксида железа (II,III), образцов селена красного и серого, синтезированных *in vitro* и *in vivo*.

Установлено, что коллоидные частицы оксидов железа, синтезируемые путем соосаждения из растворов солей двух- и трехвалентного железа и стабилизированные лимонной кислотой, в зависимости от срока хранения и условий получения представляют собой смесь магнетита и маггемита (рис. 3 а,б). Установлено, что при использовании для регистрации КР-спектров лазера мощностью выше 1 мВт происходит окисление магнетита в маггемит и далее в гематит (рис. 3 в). Также регистрация КР-спектров показала, что при встраивании частиц магнетита в ядра карбоната кальция в процессе их синтеза, они не претерпевают химических изменений.

Впервые конфокальная спектроскопия КР применена для исследования наноразмерных планарных покрытий с включенными НЧ оксидов железа (II,III). КР-спектры полиэлектролитных покрытий, полученных на основе чередования двойных слоев НЧ магнетита и ПААГ – $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПААГ})_n$, где n – число бислоев – позволили установить соотношение содержания магнетита к маггемиту и интерпретировать магнитные свойства полученных композитов.

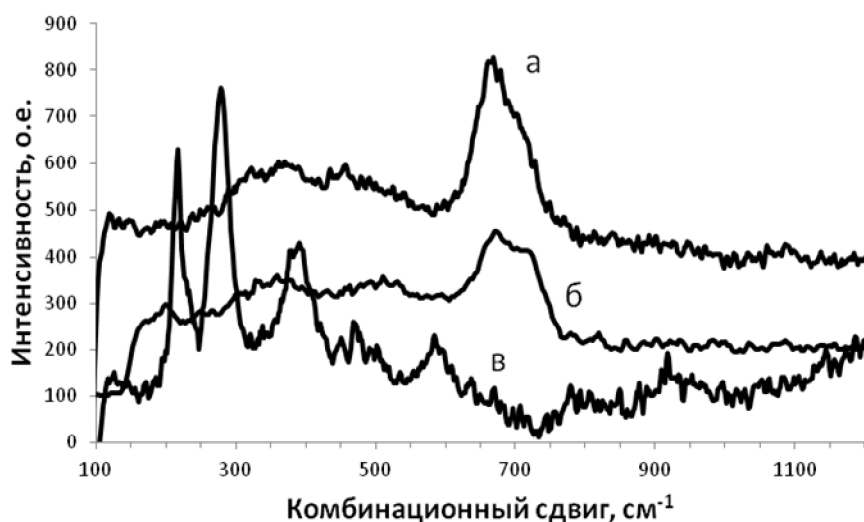


Рис. 3. КР-спектры НЧ оксидов железа, стабилизированных лимонной кислотой: а) свежесинтезированных, б) спустя несколько месяцев после получения, в) подвергнутых лазерному отжигу

На рис. 4 представлены КР-спектры исследуемых наноразмерных композитов, нанесенных на кремниевую подложку. Пик при 622 см^{-1} соответствует кремнию, пики при 670 и 700 см^{-1} – магнетиту и маггемиту, соответственно. Определение соотношения фаз магнетита к маггемиту проводили с использованием математического разложения сложных спектров на составляющие. Известно, что магнитная проницаемость магнетита больше, чем маггемита, соответственно, чем больше отношение магнетит/маггемит, тем больше должна быть магнитная проницаемость исследуемых структур, что и подтверждено нами экспериментально (рис. 5).

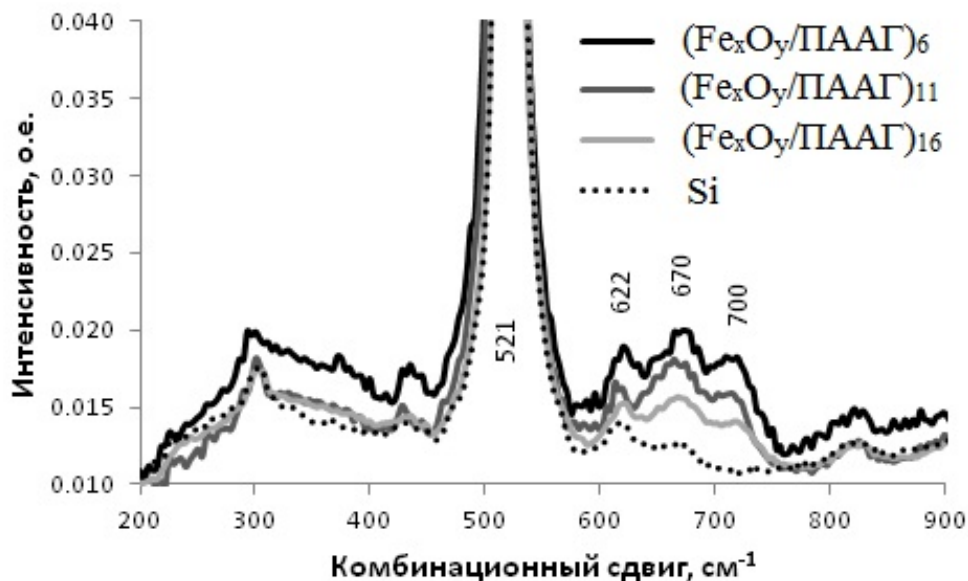


Рис. 4. КР-спектры кремниевой подложки и нанокompозитных покрытий, содержащих различное число слоев (НЧ оксида железа (II,III) / полиаллиламин гидрохлорида)_n

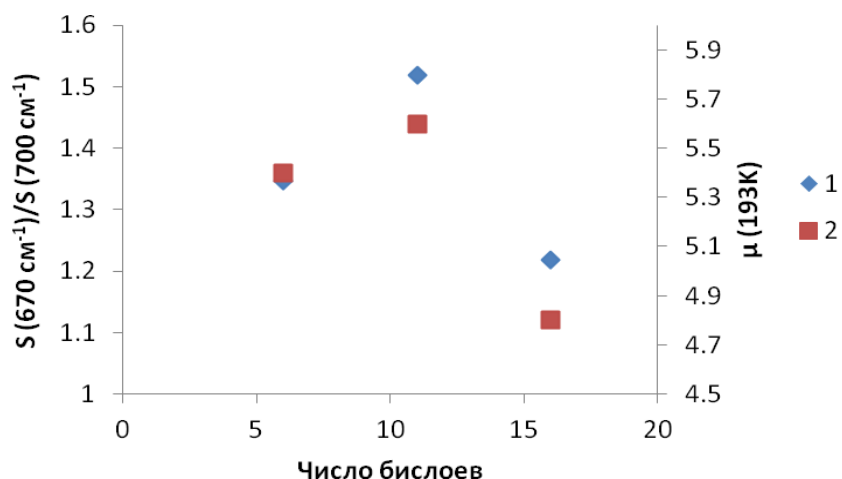


Рис. 5. Отношение содержания магнетита к маггемиту, полученное на основе КР-спектров (1) и величина магнитной проницаемости μ (2) для различного числа бислоев в нанокompозитных покрытиях

Таким образом, с использованием конфокальной спектроскопии КР определен химический состав НЧ оксида железа, входящих в наноразмерное композитное покрытие, и интерпретированы величины магнитной проницаемости для различного числа бислоев. Данный подход может быть полезен для оценки магнитных свойств наноразмерных материалов на основе КР-спектров.

Совместно с д.х.н., проф., профессором кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского А.Н. Панкратовым, д.б.н., вед.н.с. лаборатории микробиологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов) О.М. Цивилевой и асп. О.А. Цымбалом показана возможность применения конфокальной спектроскопии КР для *in vivo* определения модификации (красная/серая) субмикронных частиц селена, выделяющихся в ходе биосинтеза в клетках мицелиев грибов. В качестве образцов сравнения использовали *in vitro* синтезированные образцы серого и красного селена, а также контрольный образец чистого селена (99.99%), спектры которых представлены на рис. 6. Показано, что в ходе биосинтеза происходит выделение обеих модификаций селена с большей долей красного селена. Конфокальная спектроскопия КР для *in vivo* детектирования селена использована впервые.

Следующим объектом анализа стали пленки аморфного кремния, полученные методом вакуумного напыления. КР-спектры регистрировали с использованием лазера с длиной волны 473 нм (который в то же время служил для термического отжига изучаемых пленок). Показано, что в спектрах исходной пленки присутствует исключительно пик аморфного кремния при 480 см^{-1} , в то время как после отжига в спектре появляется интенсивный пик при 520 см^{-1} , соответствующий кристаллическому кремнию. Продемонстрирована возможность получения карт распределения

аморфной и кристаллической составляющих на образце гидрогенизованного кремния, отожженного лазером (рис. 7).

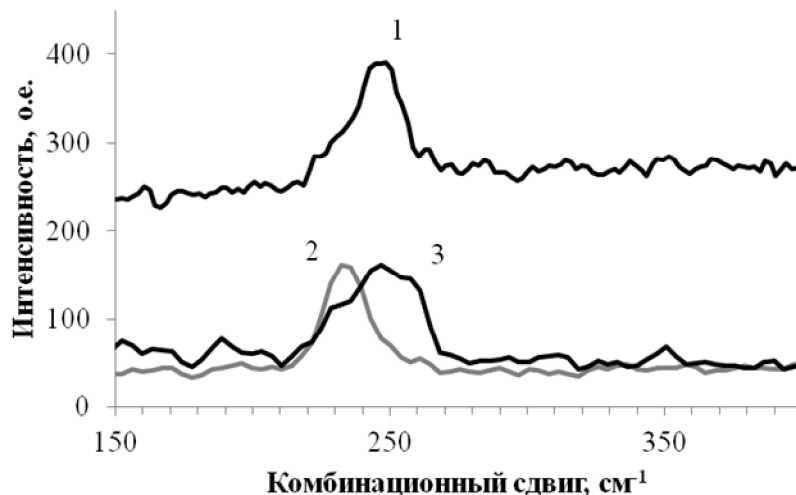


Рис. 6. КР-спектры селена в мицелии гриба шиитаке (1), полученного *in vitro*, серого (2) и красного (3)

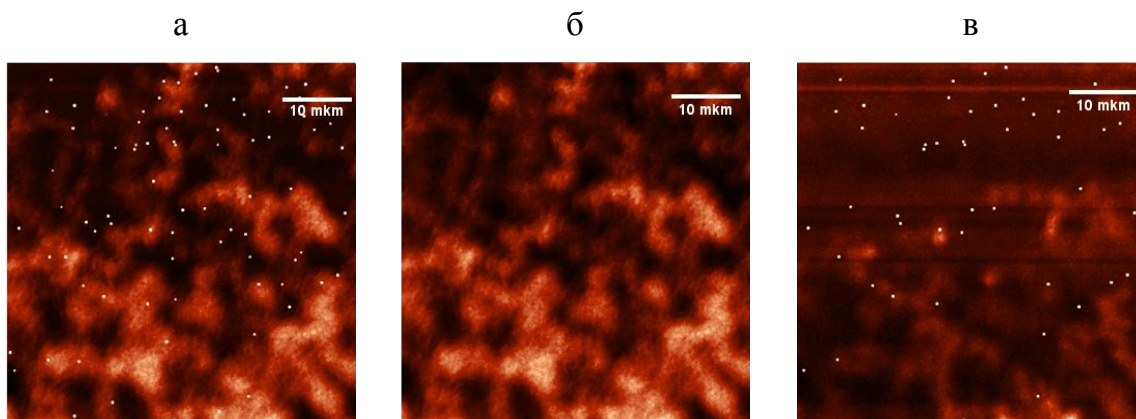


Рис. 7. Распределение аморфного и кристаллического кремния в пленке, подвергнутой лазерному воздействию: а) интегральная карта; б) распределение кристаллического кремния; в) распределение аморфного кремния

В четвертой главе описано получение и применение ГКР-платформ на основе микроядер карбоната кальция, покрытых пленкой серебра, и 3-Г материалов, содержащих НЧ серебра, для определения некоторых органических веществ. Продемонстрирована возможность совмещения ТФЭ и определения веществ методом ГКР на полученных 3-Г материалах.

Впервые синтезированы структуры «ядро-оболочка» на основе микроядер карбоната кальция со встроенными НЧ оксида железа (II,III) (магнетита). На основе КР-спектров полученных ядер установлено, что НЧ магнетита химических изменений не претерпевают, что подтверждается также их магнитными свойствами. Установлено, что при одних и тех же условиях синтеза (концентрациях и объемах хлорида кальция и карбоната натрия) при добавлении в реакционную систему НЧ магнетита происходит

увеличение размера микроядер почти в два раза по сравнению с ядрами без НЧ. Далее на полученные микроядра наносили нанопленку серебра с использованием реакции «серебряного зеркала» с целью формирования платформ для ГКР.

Показано, что адсорбция исследуемых молекул (Р6Ж, фолиевая кислота, пирен, лАБК) на структурах «ядро-оболочка» позволяет усиливать сигнал КР. В качестве примера на рис. 8 представлен КР-спектр Р6Ж, адсорбированного из 10^{-6} М раствора. Коэффициент усиления составил 10^6 . При этом с использованием 2D-картирования продемонстрировано, что наблюдается равномерное усиление сигнала на поверхности ядер, что говорит также о равномерном распределении НЧ серебра на их поверхности и наличии большого числа усиливающих центров (рис. 9).



Рис. 8. ГКР-спектры родамина 6Ж, адсорбированного из 10^{-6} М водного раствора на микроядрах карбоната кальция, покрытых серебром

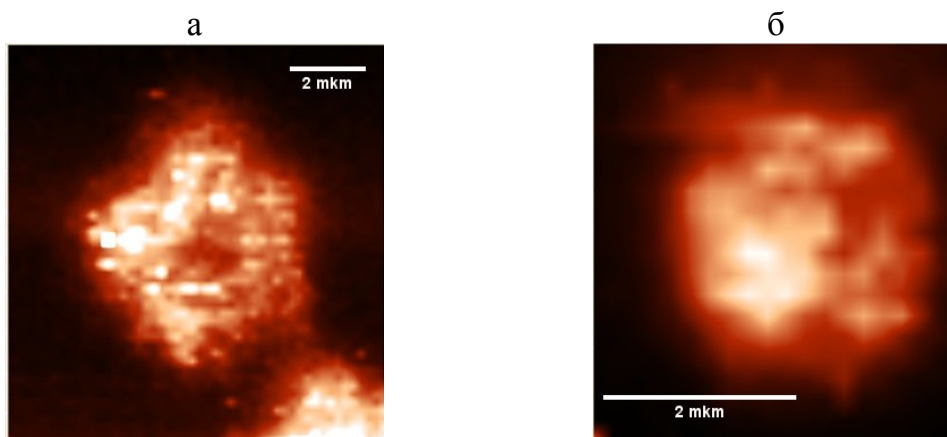


Рис. 9. Распределение КР-сигнала родамина 6Ж (611 см^{-1}), адсорбированного из 10^{-6} М раствора на микроядрах карбоната кальция, покрытых серебром: а – на одиночном ядре, б – на группе из 5 ядер

Оптимизирована методика синтеза 3-Г материалов, содержащих НЧ серебра, путем замены тетраметоксисилана на ТЭОС. При изучении 3-Г

процесса методами вискозиметрии и динамического светорассеяния установлено, что при увеличении концентрации раствора нитрата серебра время созревания геля увеличивается, что, возможно, объясняется связыванием катализатора реакции (гидрата аммония) нитратом серебра. Выявлено, что оптимальным восстановителем ионов серебра является раствор гидрохлорида гидразина (по сравнению с формальдегидом и аскорбиновой кислотой), который обеспечивает необходимую скорость протекания реакции, продукты которой (молекулярный азот, вода, хлорид-ион) не вносят помехи при дальнейшем получении ГКР-спектров органических молекул. Фотографии готовых образцов З-Г материалов представлены на рис. 10.

Для З-Г материалов, синтезированных с добавкой аммиака серебра различной концентрации (от 0.1 до 1.0 М), показано, что интенсивность сигнала ГКР изменяется нелинейно с увеличением концентрации серебра в образцах (рис. 11).

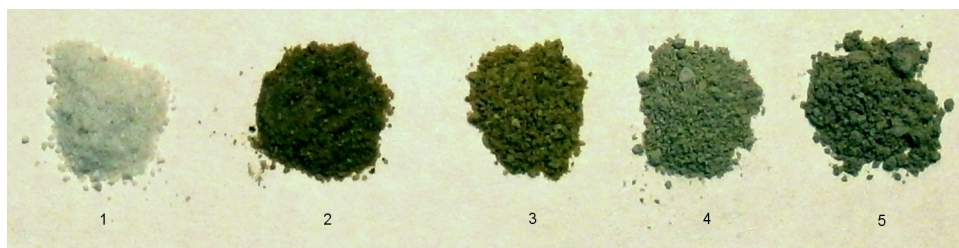


Рис. 10. Золь-гель материалы, полученные с добавлением раствора нитрата серебра различной концентрации: 1) 0.1 М, 2) 0.3 М, 3) 0.5 М, 4) 0.8 М, 5) 1.0 М

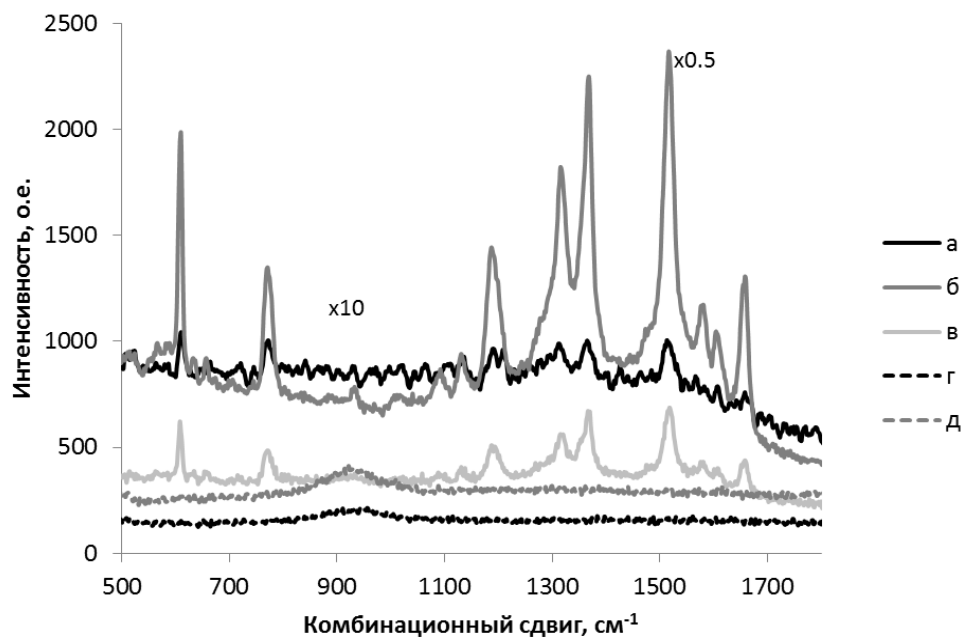


Рис. 11. ГКР-спектры родамина 6Ж (адсорбированного из 10^{-4} М раствора) на З-Г порошках, приготовленных с использованием различных концентраций нитрата серебра (М): а) 0.1 (увеличен в 10 раз), б) 0.3 (уменьшен 2 раза), в) 0.5, г) 0.8, д) 1.0

Максимальные интенсивности КР-сигнала Р6Ж наблюдаются для образцов, полученных при использовании 0.3 и 0.5 М растворов нитрата серебра, а для 0.8 и 1.0 М растворов сигнал ГКР практически отсутствует. С использованием спектроскопии диффузионного отражения света показано, что при увеличении концентрации серебра происходит смещение полосы плазмонного резонанса в длинноволновую область и последующее полное её исчезновение в результате образования крупных агрегатов. Из данных рис. 12 видно, что интенсивность сигнала ГКР симбатно коррелирует с плазмонным поглощением исследуемых образцов.

На примере модельного соединения – Р6Ж – определен коэффициент усиления сигнала КР 3-Г материалами, полученными в оптимальных условиях (с добавлением 0.3 М нитрата серебра), составивший 10^4 .

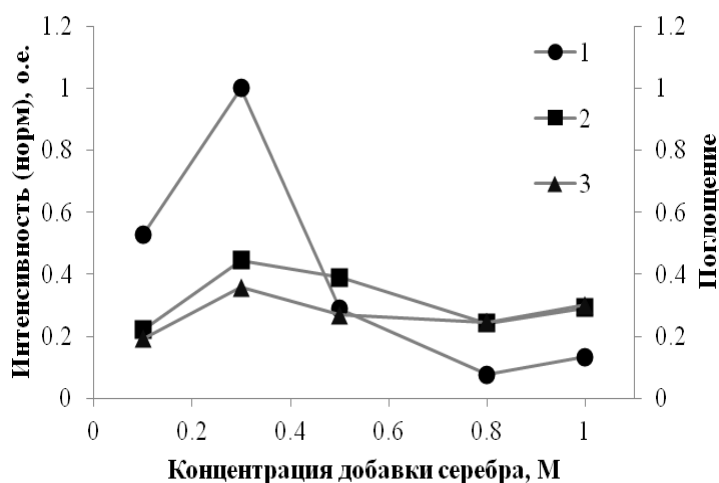


Рис. 12. Зависимость интенсивности КР пика Р6Ж (10^{-4} М) при 611 см^{-1} (1), поглощения при 473 нм (2) и 633 нм (3) от концентрации исходного раствора нитрата серебра при получении 3-Г материалов

Полученные 3-Г материалы предложено использовать в качестве сорбента для ТФЭ с последующим детектированием веществ непосредственно в твердой фазе сорбента методом ГКР. Схема анализа представлена на рис 13. Предварительно оценивали степень извлечения веществ при пропускании 1 мл раствора через слой сорбента (использовали растворы Р6Ж: $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-6} М, пирена: 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М), при этом регистрировали спектры поглощения растворов аналитов до и после колонки (или спектры люминесценции для растворов низкой концентрации). Установлено, что степень извлечения для Р6Ж находится в интервале от 75% ($5 \cdot 10^{-5}$ М) до 93 % и для пирена – от 77% (10^{-4} М) до 98% (10^{-6} М).

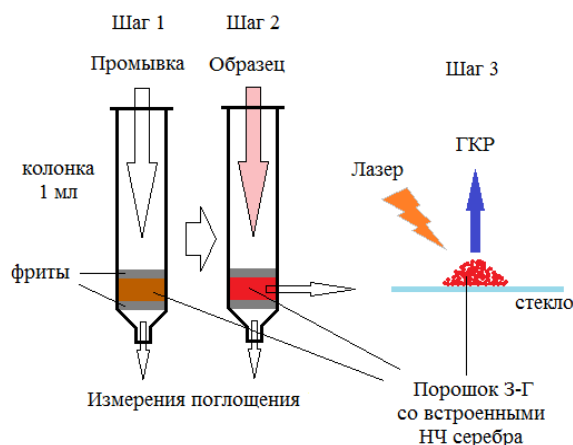


Рис. 13. Схема проведения ТФЭ: золь-гель материал помещали в колонку между двумя фритами, промывали 10 мл бидистиллированной воды (шаг 1), пропускали анализируемый раствор (шаг 2), порошок извлекали из колонки и измеряли ГКР-спектры (шаг 3)

Для осуществления концентрирования через колонку пропускали большой объем раствора (10-100 мл) с наименьшей концентрацией (10^{-6} М) аналита и методом конфокальной спектроскопии КР регистрировали спектры. При этом удалось зафиксировать сигнал ГКР и для РБЖ, и для пирена, согласующиеся с литературными данными, и снизить уровень определяемых концентраций РБЖ и пирена с 10^{-4} до 10^{-6} М. Таким образом, показана возможность применения полученных образцов 3-Г материалов для одновременного сорбционного концентрирования аналитов из растворов и их непосредственного детектирования в твердой фазе сорбента методом ГКР без стадии элюирования.

Выводы:

1. Продемонстрированы возможности метода конфокальной спектроскопии КР для реализации двух направлений наноаналитики*: изучения нано- и субмикронных объектов и применения наноразмерных материалов для усиления аналитического сигнала. Метод спектроскопии КР применен для анализа как планарных субмикронных материалов (полимерных наноразмерных композитов, содержащих НЧ магнетита, субмикронных пленок аморфного кремния), так и нано/микро частиц различных веществ (НЧ оксидов железа, микроядер карбоната кальция, субмикронных частиц биосинтезированного селена). Предложены новые ГКР-платформы на основе микроядер карбоната кальция и 3-Г материалов.

2. Методом конфокальной спектроскопии КР установлено соотношение содержания магнетита и маггемита в планарных наноразмерных композитных пленках, содержащих НЧ оксидов железа, и установлена симбатная зависимость магнитной проницаемости

* Золотов Ю.А. Наноаналитика // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, №12. С. 1235.

композитного покрытия от отношения величин интенсивности пиков КР магнетита и маггемита.

3. В мицелиях грибов шиитаке *in vivo* зарегистрированы аллотропные модификации биосинтезированных субмикронных частиц селена. С использованием варианта сканирующей спектроскопии КР получены карты распределения аморфной и кристаллической структур в кремниевых пленках, подвергнутых лазерному отжигу.

4. Получены магнитоуправляемые ГКР-платформы на основе микроядер карбоната кальция, содержащих НЧ магнетита и покрытых пленкой серебра. Коэффициент усиления полученных материалов составил 10^6 . Показано наличие большого количества усиливающих центров на поверхности синтезированных структур, а также равномерность и воспроизводимость сигнала модельных соединений (родамина 6Ж и фолиевой кислоты) на поверхности композита.

5. Синтезированы золь-гель материалы на основе тетраэтоксиртосилана, содержащие НЧ серебра, и изучено влияние концентрации реагентов и природы восстановителя на протекание золь-гель процесса. Показана симбатная корреляция величины оптического поглощения частиц серебра (в полосе плазмонного резонанса) в синтезированных материалах с интенсивностью КР-спектров. Коэффициент усиления полученных ГКР-платформ составил 10^4 .

6. Продемонстрирована возможность применения полученных золь-гель материалов с НЧ серебра для одновременного концентрирования некоторых органических соединений из растворов (родамин 6Ж, пирен, фолиевая кислота, *n*-аминобензойная кислота) и их детектирования методом ГКР непосредственно в фазе сорбента, что позволяет снизить уровень определяемых концентраций приблизительно на 2 порядка.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

Статьи в изданиях рекомендованных ВАК

1. Dincer I., Tozkoparan O., German S.V., Markin A.V., Yildirim O., Khomutov G.B., Gorin D.A., Venig S.B., Elerman Y. Effect of the Number of Iron Oxide Nanoparticle Layers on the Magnetic Properties of Nanocomposite LbL Assemblies // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. Vol. 324. P. 2958-2963.
2. Маркин А.В., Нефедов Д.В., Сердобинцев А.А., Суздальцев С.Ю. Влияние высокотемпературного отжига на пленки аморфного гидрогенизированного кремния, полученные в СВЧ плазме // Вестник СГТУ. 2012. Т. 66. №2. Вып. 2. С. 102-108.
3. Stetciura I.Y., Markin A.V., Ponomarev A.N., Yakimansky A.V., Demina T.S., Grandfils C., Volodkin D.V., Gorin D.A. New Surface-Enhanced Raman Scattering Platforms: Composite Calcium Carbonate Microspheres Coated with Astralen and Silver Nanoparticles // Langmuir. 2013. Vol. 29. № 12. P. 4140-4147.
4. Герман С.В., Иноземцева О.А., Маркин А.В., Метвалли Х., Хомутов Г.Б., Горин Д.А. Синтез гидрозолей магнетита в инертной атмосфере // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 4. С. 1-4.

5. Милкин С.С., Стародубов А.В., Герман С.В., Маркин А. В., Горин Д.А., Вениг С.Б., Калинин Ю.А. Особенности техники измерения свойств коллоидных и эмульсионных систем на сверхвысоких частотах // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 3. С. 22-26.

6. Русанова Т.Ю., Маркин А.В., Юрова Н.С., Бесараб Н.П., Горин Д.А. Золь-гель материалы с наночастицами серебра для одновременного концентрирования и определения веществ методом гигантского комбинационного рассеяния света // Известия Саратовского университета. Новая серия. Т. 13. Серия Химия. Биология. Экология. 2013. Вып. 4. С. 3-6.

Статьи в научных сборниках:

7. Маркин А.В., Русанова Т.Ю., Горин Д.А. Применение структур ядро-оболочка для определения фолиевой кислоты методом гигантского комбинационного рассеяния света // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения: Сб. научн. статей. Выпуск 15. Саратов, 2013. С. 64-66.

8. Маркин А.В., Цымбал О.А., Панкратов А.Н., Цивилёва О.М. Исследование селенсодержащих мицелиев высших грибов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Межвуз. сб. научн. трудов «Современные проблемы теор. и эксперим. химии». Саратов: Изд-во «КУБиК», 2013. С. 191-194.

Тезисы докладов конференций:

9. Markin A.V., German S.V., Apuhtina M.A., Malyar I.V., Rusanova T.Yu., Gorin D.A. Silver coated calcium carbonate core with embedded magnetite nanoparticles: preparation and Raman spectroscopy characterization // «Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications». Turkey, Ankara. 2011. P. 29-30.

10. German S.V., Markin A.V., Yurkov G.Yu., Khomutov G.B., Gorin D.A. Synthesis of iron oxide nanoparticles and fabrication of nanocomposite coatings. // «Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications». Turkey, Ankara. 2011. P. 37-38.

11. Нефедов Д.В., Маркин А.В., Сердобинцев А.А. Кристаллизация тонких пленок аморфного кремния лазерным излучением малой мощности // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых. 24-26 сентября 2012 года, Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2012. С. 98-99.

12. Русанова Т.Ю., Глуховской Е.Г., Самсонова М.С., Шелихова Е.А., Маркин А.В., Штыков С.Н. Ленгмюровские пленки на основе хитозана // Тезисы докладов II межд. молодежной школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Туапсе, 12-16 сентября, 2010. С. 66.

13. Нефедов Д.В., Маркин А.В., Сердобинцев А.А. Влияние лазерного излучения малой мощности на структуру пленок аморфного кремния // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения: Тезисы докладов VII Международной научной конференции. 25-28 сентября 2012 г., Иваново. С. 105.

14. Нефедов Д.В., Сердобинцев А.А., Маркин А.В. Воздействие лазерного излучения малой мощности на тонкие пленки аморфного кремния // XIV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики»: Сборник трудов. 11-15 ноября 2012 г., Москва. С. 167-168.

15. Потанина С.Г., Польщикова Н.П., Маркин А.В., Русанова Т.Ю. Золь-гель

материалы с наночастицами серебра как платформы для гигантского комбинационного рассеяния света // Всероссийская конф. «Аналитическая спектроскопия». Туапсе, сентябрь, 2012. С. 256.

16. Markin A., Rusanova T., Gorin D., Shtykov S. Silver-doped sol-gel materials for simultaneous chemical separation and surface-enhanced Raman spectroscopy detection // Euroanalysis XVII: Book of Abstracts "Analytical chemistry for human well-being and sustainable development". 25-29 Aug., 2013. Warsaw, Poland: Book of Abstr. 2013. P. 351.

17. Маркин А.В., Митин Д.М., Сердобинцев А.А., Русанова Т.Ю. Конфокальная сканирующая спектроскопия комбинационного рассеяния в исследовании тонких пленок кремния // Второй съезд аналитиков России, 23-27 сентября 2013, Москва. С. 418.

18. Yurova N.S., Markin A.V., Rusanova T.Yu. New platforms for surface-enhanced Raman scattering on the basis of sol-gel materials with silver nanoparticles // SFM: Optics & Biophotonics Symposium. Saratov. September 25–28, 2013.

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям: зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии СГУ, д.х.н. Русановой Татьяне Юрьевне и профессору кафедры физики полупроводников СГУ, д.х.н. Горину Дмитрию Александровичу за научные идеи, помощь в постановке задач и постоянное внимательное отношение к работе.

*Благодарность д.х.н., профессору Панкратову Н.А. за плодотворное сотрудничество, ценные советы и помощь, оказанную на завершающих этапах выполнения работы; д.б.н. Цивилевой О.М. и асп. Цымбалу О.А. за предоставленные образцы *in vitro* и *in vivo* синтезированного селена; к.ф.-м.н. Сердобинцеву А.А., к.т.н. Нефедову Д.В. и асп. Митину Д.М. за предоставленные образцы кремния и плодотворное сотрудничество; к.ф.-м.н. Кириловой И.В., к.ф.-м.н. Захаревичу А.М. и д.ф.-м.н. Кочубею В.И. за предоставленную возможность использования необходимого для работы оборудования. Глубокая признательность д.х.н., профессору Штыкову С.Н. за вдохновение и поддержку в научной работе и творчестве.*