

СИДОРОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА
ОСНОВЕ СЕРЕБРА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МАРКЕРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Специальность

02.00.21 – Химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» при поддержке Фонда поддержки научно-проектной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых «Национальное интеллектуальное развитие».

Научный руководитель: доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
Гудилин Евгений Алексеевич

Официальные оппоненты: **Зверева Ирина Алексеевна**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра химической термодинамики и кинетики

Костина Юлия Вадимовна
кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории металлоорганического катализа

Ведущая организация: **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

Защита состоится «__» декабря 2016 года в __:00 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27) и в сети интернет на сайте факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова <http://www.fnm.msu.ru/>.

Автореферат разослан «__» октября 2016 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В настоящее время спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) представляет большой интерес для создания принципиально новых аналитических инструментов в биомедицинской диагностике и экологическом мониторинге окружающей среды для идентификации и определения молекул и структур с надмолекулярным уровнем организации с ультранизкими пределами обнаружения 10^{-14} - 10^{-15} М, в том числе в условиях сложных смесей аналитов (мешающего влияния матрицы). В случае экологического мониторинга, определения различных технологических продуктов, а также в быстро развивающейся биомедицинской диагностике спектроскопия ГКР становится фактически незаменимой и практически безальтернативной. Все эти возможности напрямую определяются успехом в разработке новых наноструктурированных материалов на основе благородных металлов с контролируемым положением полосы плазмонного резонанса (ППР).

Спектроскопия ГКР является локальным методом анализа, поскольку усиление сигнала комбинационного рассеяния происходит на расстояниях не более 10 – 15 нм от наноструктурированной поверхности. В силу этого конечные функциональные свойства разрабатываемого материала на практике определяются очень широким набором его морфологических и микроструктурных характеристик, лишь совокупность которых предопределяет эффективность ГКР. Кроме того, многие важные аналиты интенсивно поглощают лишь в УФ-области спектра (230 – 350 нм), что намного выше по энергии по сравнению с плазмонной полосой поглощения серебра и золота, а также имеют низкое сродство к металлической поверхности, препятствующее хемосорбции, что снижает эффективность усиления сигнала ГКР. Эти ограничения не позволяют использовать существующие материалы для селективного и высокочувствительного анализа маркеров нефтепродуктов – полиароматических, полициклических гетероароматических соединений и др. В связи с этим, разработка новых перспективных твердофазных материалов и нанокompозитов на их основе для спектроскопии ГКР с улучшенной селективностью и чувствительностью является важной фундаментальной и практически актуальной задачей современного материаловедения и химии твёрдого тела.

Перспективы перехода на современные технологии lab – on – chip (лаборатории на чипе) требуют создания планарных наноструктурированных материалов на основе благородных металлов для определения целевых аналитов в видимой области спектра. С химической точки зрения такой подход требует создания многослойных структур, объединяющих несколько важных возможностей для оптического анализа. Прежде всего - наличие металлических наноструктур на основе благородных металлов, в основном серебра и золота, усиливающих сигнал комбинационного рассеяния в 10^4 – 10^{10} раз. Наибольшее усиление сигнала комбинационного рассеяния происходит, когда полоса плазмонного резонанса металлических наноструктур близка к длине волны возбуждающего лазерного излучения, а длина волны лазерного возбуждения, в свою очередь, находится в том же диапазоне, в котором поглощают исследуемые молекулы. В этом случае может наблюдаться так называемый эффект резонансно-усиленного комбинационного рассеяния, особенно если частота лазерного возбуждения близка к частоте электронных переходов в молекуле (резонансный ГКР, SERRS). Управляя иерархической структурой металлических наноструктурированных покрытий на основе

благородных металлов можно варьировать полосы плазмонного резонанса в широких пределах, от видимой до ближней инфракрасной области. Полимерный слой в таких нанокompозитных материалах может выступать в роли защитного оптически прозрачного покрытия и абсорбента целевого аналита. При этом введение в состав таких структур дополнительных реагентов и изменение химического состава слоев, то есть химическое модифицирование, призвано усилить чувствительность и селективность активных элементов планарных оптических индикаторных систем.

С учетом вышесказанного, **целью** настоящей работы являлась разработка методов получения химически модифицированных нанокompозитных материалов на основе серебра с эффектом селективного химического связывания аналитов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

1. Разработка эффективных методов получения планарных наноструктурированных материалов на основе серебра при термическом разложении капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) и магнетронном напылении;
2. Определение физико-химических и функциональных характеристик, полученных наноструктурированных материалов;
3. Получение полимерных покрытий на основе хитозана, гидроксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона, и изучение их физико-химических свойств;
4. Химическая модификация полимерных покрытий π -акцепторными соединениями, формирующими комплексы с переносом заряда (КПЗ) с полиароматическими гетероциклическими серосодержащими соединениями, полиароматическими углеводородами, фенолами; определение с помощью термического анализа оценочных величин абсорбционной емкости полимеров в отношении аналитов;
5. Создание многослойных структур для планарных оптических индикаторных систем на основе полимеров и серебросодержащих наноструктурированных материалов с эффектом химического связывания полиароматических соединений и фенолов в комплексы с переносом заряда и резонансного ГКР; анализ корреляций между составом полимерного слоя, морфологией наноструктурированного материала и функциональными характеристиками системы, в том числе эффективности усиления сигнала ГКР и метрологическими характеристиками методик количественного определения вышеуказанных аналитов.

Для решения поставленных задач в качестве **объектов исследования** в работе выступали гидрозоль наночастиц серебра (НЧС) различной морфологии, полученные химическими методами; НЧС, полученные методом пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I); планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом магнетронного напыления на подложки различной природы при варьировании толщины серебряного покрытия; планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I).

Научная новизна работы сформулирована в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Проведен анализ особенностей формирования наноструктурированных серебряных покрытий, полученных методом магнетронного напыления и методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I). Показано, что морфология получаемых наноструктурированных покрытий оказывает существенное влияние на интенсивность и ширину полосы плазмонного резонанса (ППР), что сказывается на эффективности их использования в спектроскопии ГКР.
2. Впервые предложен подход к созданию новых оптических индикаторных систем, состоящих из последовательно нанесенных на подложку наноструктурированного серебряного покрытия и оптически прозрачного полимерного слоя на основе природных полисахаридов и их аналогов.
3. Впервые предложен метод химической модификации нанокompозитных материалов для определения спектроскопией ГКР полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений – маркеров нефтепродуктов, основанный на образовании ими комплексов с переносом заряда с π -акцепторными соединениями, в том числе 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ) и 7,7,8,8-тетрацианохинондиметаном (ТЦНХ).
4. Изучено влияние полимерных слоев, выступающих в роли защитного оптически прозрачного покрытия, а также абсорбента π -акцепторных соединений и целевых аналитов, на оптические характеристики многослойных структур, включающих в себя наноструктурированное серебряное покрытие. Показано, что гидроксиэтилцеллюлоза и хитозан демонстрируют эффективные результаты для реализации подхода химической модификации полученных нанокompозитов за счет иммобилизации КПЗ в своей структуре.
5. Систематически изучено влияние природы образующихся КПЗ на чувствительность и селективность определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений при мультиплексном анализе методом ГКР с использованием многослойных структур полимер – наноструктурированное серебро. Изучен процесс фотодегradации КПЗ на активном элементе оптической индикаторной системы, установлены факторы мешающего влияния в условиях определения сложных смесей аналитов при сохранении высокой скорости анализа и малых (10 – 30 микролитров) объемах отбираемой пробы, а также минимальной мощности возбуждающего лазерного излучения.
6. Впервые предложены воспроизводимые методики количественного определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с пределом обнаружения до 5×10^{-7} М с помощью спектроскопии ГКР.

Практическая значимость. Впервые предложен практически значимый подход к определению методом ГКР полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений – маркеров нефтепродуктов, основанный на образовании ими комплексов с переносом заряда. Для определения полиароматических гетероциклических

серосодержащих соединений создан планарный оптический индикаторный элемент для регистрации аналитического сигнала, состоящего из наноструктурированного слоя металлического серебра и химически модифицированного полимерного слоя на основе полисахарида и их аналогов. Разработаны методики определения дибензотиофена и его оксо - производных в следующих диапазонах концентраций: $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$ М ($s_r = 0,02$) и $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$ М ($s_r = 0,04$), соответственно. Данный метод может быть рекомендован как перспективный способ экспресс-анализа качества автомобильного топлива и объектов окружающей среды по содержанию вышеуказанных маркеров.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных лично автором в период 2012 – 2016 г. или при непосредственном его участии. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах при поддержке Фонда поддержки научно-проектной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых «Национальное интеллектуальное развитие». Личный вклад автора состоит в критическом анализе литературных данных, синтезе всех исследованных образцов; исследовании образцов методами спектроскопии диффузного и зеркального отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптической электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии; в анализе и обработке экспериментальных данных, обобщении и систематизации результатов. Анализ и обсуждение аналитических результатов проводились совместно с к.х.н. И.А. Веселовой и асп. О.Е. Ереминой (Химический факультет МГУ). При разработке оригинальных методик получения ГКР-активных элементов учитывались первичные результаты кандидатской диссертации А.А. Семеновой (Факультет наук о материалах, МГУ).

Отдельные части работы были поддержаны РФФИ (гранты № 13-03-12190, 16-33-01016, 16-33-80146).

Публикации и апробация работы.

Материалы диссертации опубликованы в 12 работах, в том числе в 5 статьях в российских и зарубежных научных журналах и в 6 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях, получен 1 патент Российской Федерации на охраняемые результаты интеллектуальной деятельности.

Результаты работы представлены на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», «Ломоносов-2016» (Москва), Международной научной конференции «Наноразмерные системы: Строение, Свойства, Технологии» (Киев, Украина, 2013), European Materials Research Society Spring Meeting (Лилль, Франция, 2014), 18th European Conference in Analytical Chemistry Euroanalysis-2015 (Бордо, Франция, 2015).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 220 странице машинописного текста, иллюстрирована 97 рисунками и 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 345 ссылок. Работа состоит из введения, трех основных глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы, приложений и благодарностей.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении раскрыта актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

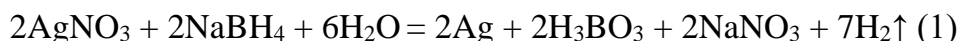
2. Литературный обзор

Аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы включает в себя *десять основных разделов*. В *первом разделе* рассмотрены ключевые этапы развития современных подходов в области эффекта ГКР. Во *втором и третьем разделе* рассмотрены основные физические принципы и ключевые механизмы усиления комбинационного рассеяния света, лежащие в основе эффекта ГКР. В *четвертом и пятом разделе* рассмотрены ключевые аспекты явления ППР для наноразмерных металлических систем для спектроскопии ГКР и основные методы их получения. В *шестом разделе* обсуждаются основные методы формирования планарных наноструктурированных покрытий на основе благородных металлов (методы литографии, метод микропечати, метод магнетронного напыления, метод пиролиза аэрозоля и др.). В *седьмом разделе* представлены существующие полимерные композитные материалы, содержащие наночастицы благородных металлов; рассмотрены основные подходы к получению таких материалов, а также требования, предъявляемые к ним для спектроскопии ГКР. В *восьмом разделе* рассмотрены особенности анализа объектов для экологического мониторинга окружающей среды с помощью спектроскопии ГКР. В *девятом разделе* рассмотрены особенности формирования межмолекулярных КПЗ и возможность их использования для определения маркеров нефтепродуктов в спектроскопии ГКР. В *десятом разделе* рассмотрены существующие коммерческие индикаторные системы на основе спектроскопии ГКР, поверхностного плазмонного резонанса и представлены их основные функциональные характеристики. В *заключительном разделе* сформулированы основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи проводимого исследования.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны реактивы и оборудование, использованные в работе, а также методы получения и исследования материалов.

В работе проводили восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии цитрата натрия с образованием коллоидных НЧС по реакции (1):



При синтезе варьировали температуру в пределах 4 – 90 °С и изменяли порядок смешения реагентов.

При получении НЧС пиролизом аэрозоля на первой стадии получали аммиачный комплекс серебра (I) с использованием 0,1М водного раствора гидроксида натрия, который добавляли по каплям в свежеприготовленный 0,01М водный раствор нитрата серебра до полного осаждения коричневого осадка – оксида серебра (I). Полученный осадок тщательно промывали водой и растворяли в двукратном молярном избытке 10% водным раствором аммиака. Далее с помощью ультразвукового небулайзера распыляли полученный раствор аммиачного комплекса серебра (I) в разогретую трубчатую печь до 600 – 800 °С. Продукты пиролиза собирали на обратной стороне реактора с помощью фильтрационной вакуумной ловушки [1, 2].

Для получения порошков НЧС в качестве источников ионов серебра использовали различные прекурсоры: нитрат серебра (I), оксид серебра (I), хлорид серебра (I), диаммиакат гидроксида серебра (I). В качестве восстанавливающих агентов использовали растворы пероксида водорода, аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия, производных гидросиламина [3, 4, 5]. Полученные концентрированные

коллоидные растворы НЧС центрифугировали и осадок тщательно промывали деионизированной водой высокой чистоты.

В соответствии с ранее разработанными подходами [6] получали аммиачный комплекс серебра (I) по ранее описанной методике. Далее с помощью ультразвукового небулайзера распыляли полученный раствор аммиачного комплекса серебра (I) (размер капель 1-5 мкм) на разогретые до 280 – 300 °С чистые стеклянные пластинки варьируя время распыления от 30 секунд до 25 минут, таким образом, увеличивая толщину наноструктурированного серебряного покрытия.

Наноструктурированные серебряные покрытия наносились на подложки из диэлектрического химически инертного материала (силикатное стекло, слюда, металлический кремний, алюминиевая фольга) путем магнетронного напыления металлического серебра (99.99%, Stanford Materials Corp., United States) при плотности тока 50 мА/см² до достижения различных значений (5 – 30 нм) толщины серебряного покрытия (Quorum Technologies Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater, UK).

В работе разработана методика получения многослойных структур для планарных оптических индикаторных систем – полимерных нанокомпозитных материалов на основе серебра. Данный метод заключался, прежде всего, в получении аммиачного комплекса серебра (I) по ранее описанной методике. Далее с помощью ультразвукового небулайзера распыляли полученный раствор аммиачного комплекса серебра (I) (размер капель 1-5 мкм) на разогретые до 280 – 300 °С чистые стеклянные пластинки в течении 15 минут. Затем наносили 0,5 мас.% раствор полимера (хитозан, ГЭЦ, ПВП, ПВС) объемом 10 мкл на полученные наноструктурированные серебряные покрытия площадью 5x5 мм². Полученные подложки помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 40 °С в течении 3 ч. Толщина полимерного слоя после высушивания составила 2,5 ± 0,5 мкм. На полученные нанокомпозитные материалы наносили по 10 мкл раствора ДДХ (98%) для определения ДБТ или алкилпроизводных ДБТ (4,6-ДМДБТ), либо 10 мкл раствора ТЦНХ (98%) для определения дибензотиофен-5-сульфоксида (ДБТО). Модельные растворы аналитов (ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО, ДБТО₂) растворяли в 5 мл изookтана для получения растворов концентрациями 10⁻⁴-10⁻⁶ моль/л, а затем наносили на поверхность полученной оптической индикаторной системы непосредственно перед измерениями в количестве 10 мкл [7]. Для оптимизации способа приготовления образца активного элемента оптической индикаторной системы нами были рассмотрены различные варианты получения комплексов с переносом заряда (КПЗ) на наноструктурированном серебряном покрытии.

В работе использован широкий круг аналитических подходов в рамках функционирования Центра коллективного пользования МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование»: растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), оптическая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная микроскопия (РФЭС), термический анализ, спектроскопия диффузного и зеркального отражения, люминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

4. Обсуждение результатов

Обсуждение результатов включает в себя *пять основных разделов*. В *первом разделе* рассмотрены ключевые аспекты традиционных методов получения гидрозолей и консолидированных порошков НЧС и проведена критическая оценка

воспроизводимости, физико-химических свойств и функциональных характеристик, полученных наноматериалов.

При варьировании условий синтеза гидрозолей НЧС показано, что боргидридный метод получения крайне чувствителен к большинству ключевых экспериментальных факторов: температуре, порядку смешения и скорости добавления восстанавливающего агента, присутствию стабилизатора для контроля морфологии и размера частиц. Гидрозоли НЧС имеют полосу ППП 390 – 460 нм, которая может изменяться в процессе агрегации и рекристаллизации. На примере модельного анализита родамина 6Ж (1×10^{-8} моль/л) они показали свою ГКР-активность с коэффициентом усиления (КУ) равным 10^4 раз.

НЧС, полученные с помощью пиролиза аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при температуре 600 – 800 °С, по данным РЭМ-микроскопии характеризуются широким распределением частиц по размерам от 150 нм до 1,2 мкм в виде микросфер с образованием агрегатов, соединенных перемычками и перешейками. Из-за своих достаточно крупных размеров данные НЧС обладают низкой ГКР-активностью по отношению к родамину 6Ж (1×10^{-8} моль/л) с КУ равным 10^2 раз.

При исследовании консолидированных порошков НЧС, как одного из примеров иммобилизованных на твердофазной подложке промежуточных материалов для спектроскопии ГКР, была выявлена серьезная проблема, которая существенно ограничила применение ряда реактивов для разработки лабораторной методики получения нанокompозитных наноматериалов на основе НЧС для спектроскопии ГКР. Данная проблема связана с высокой чувствительностью полученных ГКР – активных наноструктур к примесям, которые присутствовали в составе реагентов, образовались при хранении реагентов или в процессе самого синтеза. Высокая аффинность ансамбля НЧС с большой площадью поверхности и ненасыщенной координацией атомов / ионов серебра на поверхности таких НЧС, приводят к эффективной хемосорбции примесей непосредственно при синтезе, к тому же, формирование агрегатной структуры (ансамблей) НЧС в концентрированных коллоидных растворах или при нанесении покрытий приводят, как известно, к возникновению «горячих точек» и, соответственно, к дальнейшему усилению собственных пиков примесей. Хемосорбция примесей в процессе синтеза затрудняет доступ молекул анализитов к поверхности НЧС и существенно уменьшает не только чувствительность, но и воспроизводимость анализа.

Таким образом, в силу малой ГКР-активности и низкой воспроизводимости микроструктурных параметров, полученные наноструктурированные металлические системы (гидрозоли НЧС, порошки НЧС) мало эффективны в создании ГКР-активных элементов оптической индикаторной системы.

Во *втором разделе* рассмотрено получение планарных наноструктурированных серебряных покрытий методом магнетронного напыления и термическим разложением капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при 280 – 300 °С, а также проведен сравнительный анализ полученных металлических покрытий.

Наноструктурированные серебряные покрытия наносились на планарные подложки кремния и стекла путем магнетронного напыления металлического серебра до достижения толщины серебряного покрытия от 5 до 30 нм. Тем самым получались металлические покрытия с отдельными кластерами серебра, агрегатами и сплошным серебряным покрытием, которые обладают специфическими морфологическими и микроструктурными особенностями. Выявлено, что при малых толщинах нанесения (5 – 10 нм) серебра, на подложке из кремния видны одиночные кластеры серебра размером менее 20 нм, которые объединяются в растущие цепи (рис. 1).

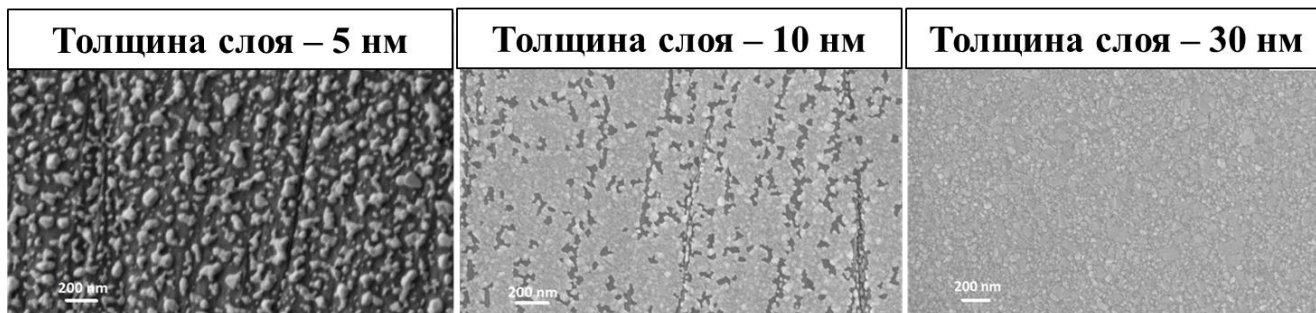


Рис. 1. Наноструктурированные серебряные покрытия на кремниевых подложках.

При нанесении металлического серебра толщиной слоя 5 – 10 нм наблюдается более плотный слой из кластеров серебра на поверхности стеклянной подложки (рис. 2).

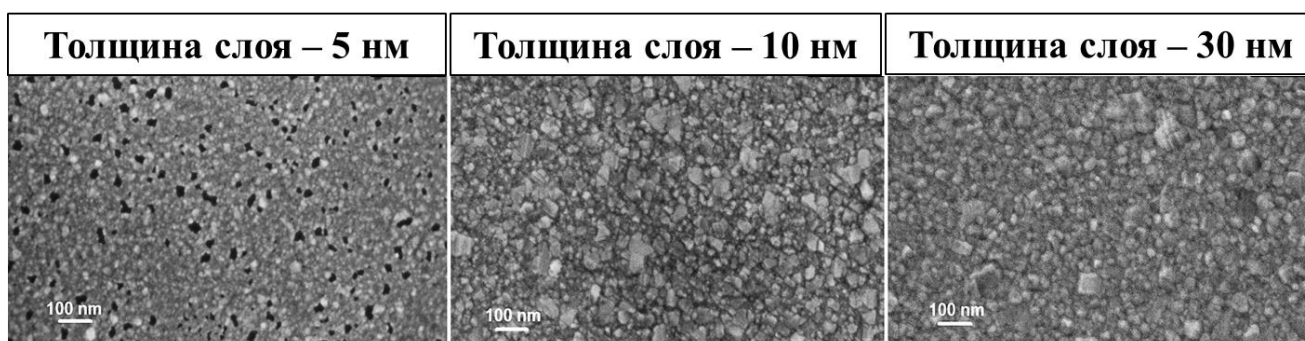


Рис. 2. Наноструктурированные серебряные покрытия на стеклянных подложках.

Данный факт может быть связан с высокими адгезионными свойствами кислородсодержащих поверхностей, таких как стекло, к металлическому серебру из-за взаимодействия O^{2-} и Ag^+ , ввиду того, что поверхность кремния была предварительно очищена с помощью плавиковой кислоты, что привело к более слабому средству металлического серебра к поверхности кремния. Следует отметить, что при магнетронном напылении серебра толщиной слоя более 20 нм происходит формирование сплошного покрытия в виде металлического серебряного зеркала и нивелирование влияния природы подложки.

Микроструктура химически осажденных образцов показывает, что все они состоят из перекрывающихся серебряных колец сложной морфологии диаметром 30

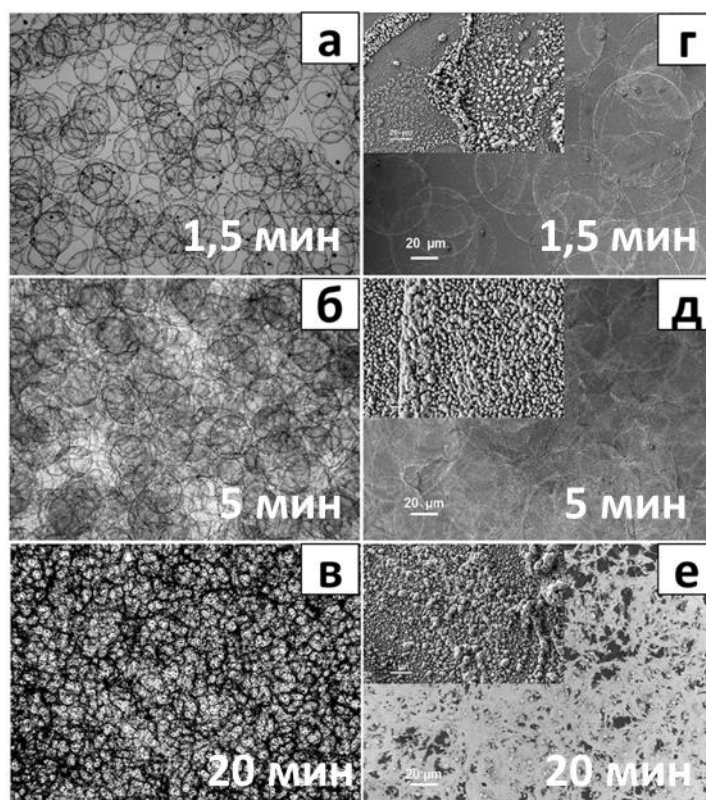


Рис. 3. Оптические изображения образцов (а, б, в) и РЭМ-изображения (г, д, е), полученных методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I), в различных моменты времени.

– 100 мкм (рис. 3), возникающей в результате разложения капель микронного размера в виде ультразвукового «тумана» аммиачного комплекса серебра (I). Исходные диаметры серебряных колец в несколько раз больше ожидаемого размера 1 – 10 мкм падающих капель раствора аммиачного комплекса серебра (I). Данный факт говорит о распространении капиллярного потока при высыхании капли от центра капли к её границам. Испарение растворителя увеличивает концентрацию аммиачного комплекса серебра (I), а затем происходит образование металлического серебра на границах колец, которые состоят из пористых кластеров НЧС. Толщина стенок колец обычно находится в пределах 1 – 3 мкм, а остальное пространство внутри колец состоит из отдельно находящихся друг от друга кластеров серебра, постепенно увеличивающихся в размерах от 10 – 20 нм в центре колец и около 100 нм в окрестностях стенок колец (рис. 3г, 3д, 3е – вставки). Большинство серебряных колец образуют группы или длинные цепочки, равномерно покрывая поверхность подложки пересекающимися серебряными кольцами (рис. 3б, 3д). В конечном итоге, при достаточно долгом времени химического осаждения происходит формирование значительного количества пересекающихся серебряных колец (рис. 3е), что приводит к образованию шероховатых пористых слоев кластеров серебра (рис. 3в, 3е) толщиной около 280 – 370 нм, с содержанием серебра около 2 – 3 мг на 1 см².

Планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные двумя различными подходами, содержат металлическое серебро с гранцентрированной кубической решеткой ($Fm\bar{3}m$) без примесных фаз (рис. 4).

При изучении оптических характеристик – зеркального отражения (ЗО) планарных наноструктурированных серебряных покрытий в УФ-видимой области, интегрально характеризующих возбуждение плазмонов в структуре, отчетливо наблюдаются изменения микроструктуры образцов (рис. 5а). Так, чистые стеклянные пластинки демонстрируют только 5 – 10 % поглощения света во всем спектральном диапазоне (рис. 5, спектр 1). На образцах, полученных химическим способом, уже после 1,5 мин осаждения капель аэрозоля аммиачного комплекса

серебра (I) на разогретые стеклянные пластинки отчетливо наблюдается полоса ППР серебра в области 380 – 410 нм (рис. 5а, спектр 2). При дальнейшем увеличении времени осаждения до 5 мин на спектрах ЗО (рис. 5а, спектр 3) наблюдается высокая отражающая способность серебряного слоя из-за достаточно плотного распределения по поверхности перекрывающихся серебряных колец (рис. 3б, 3д). Образец с длительным временем осаждения 20 мин (Рис. 5а, спектр 4; рис. 3в, 3е) поглощает большую часть падающего света из-за своей пористой структуры. В то же время, иерархическая структура приводит к уширению полосы ППР от 380 до 650 нм.

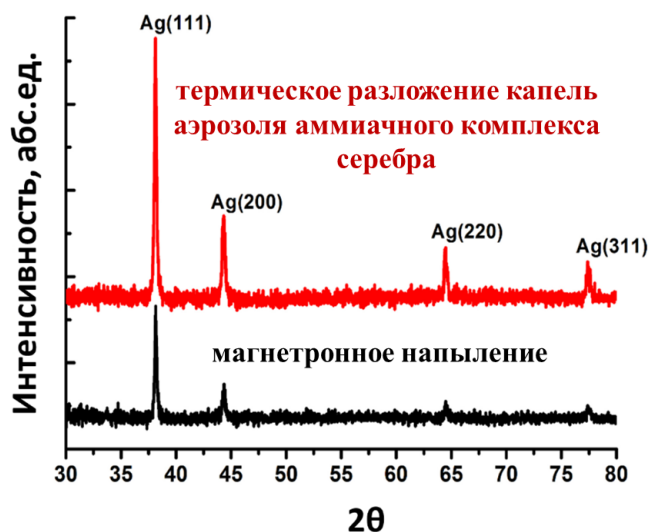


Рис. 4. Дифрактограммы планарных наноструктурированных серебряных покрытий.

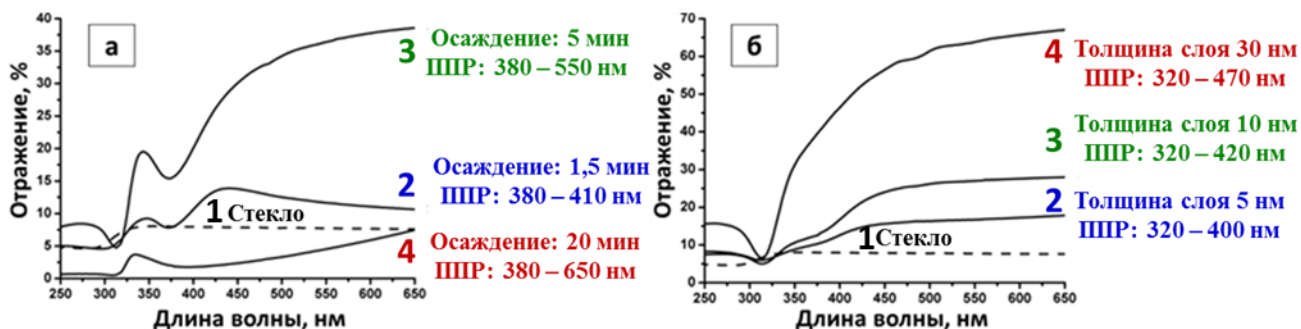


Рис. 5. Спектры зеркального отражения (угол падения 8°) образцов, полученных (а) химическим способом, (б) методом магнетронного напыления.

При сопоставлении оптических свойств образцов, полученных методом магнетронного напыления на стеклянные подложки, спектры ЗО демонстрируют достаточно слабые полосы ППР (рис. 5б, спектр 2 и 3). Несмотря на то, что микроструктура данных образцов состоит из кластеров серебра достаточно малого размера (рис. 2), образцы становятся гладкими с увеличением времени осаждения, что приводит к высокой отражательной способности света порядка 70 % (рис. 5б, спектр 4). Данный факт, демонстрирует существенное различие между способами получения наноструктурированных серебряных покрытий, что в силу наблюдаемых особенностей микроструктуры и оптических свойств образцов достаточно сильно влияет на ГКР-активность полученных материалов (рис. 6). Так, одиночные серебряные кольца (рис. 6а, спектр 1 и 2) или тонкие слои кластеров серебра, нанесенные магнетронным напылением (рис. 6б, спектр 1) достаточно слабо усиливают сигнал комбинационного рассеяния от модельного анализита родамина 6Ж.

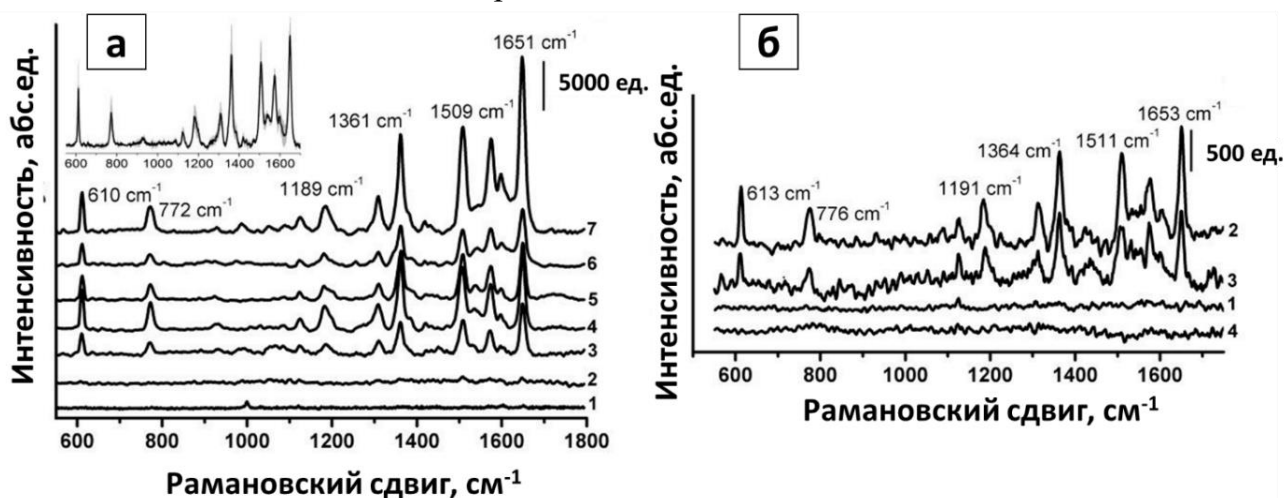


Рис. 6. Спектры ГКР модельного анализита родамина 6Ж (1×10^{-8} моль/л) на наноструктурированных серебряных покрытиях, полученных: (а) химическим способом: 1 – время осаждения 30 сек, 2 – 1,5 мин, 3 – 5 мин, 4 – 10 мин (толщина слоя 281 нм), 5 – 20 мин (толщина слоя 348 нм), 6 – 25 мин (толщина слоя 369 нм), 7 – 15 мин (толщина слоя 316 нм). Спектры являются типичными для свежеприготовленных ГКР-подложек и для подложек, полученных 12 мес. назад. Во вставке представлен усредненный спектр ГКР, полученный при измерении в 10 различных точек на поверхности подложки; область, обозначенная серым цветом на спектре, соответствует стандартным отклонениям. (б) магнетронным напылением: 1 – толщина слоя 5 нм, 2 – 10 нм, 3 – 20 нм, 4 – 30 нм. Спектры ГКР сняты возбуждающим лазерным излучением

длиной волны 514 нм (20 мВт – 100%), мощность фильтра нейтральной плотности 10%, время набора спектра 10 с.

По полученным данным ГКР-активности образцов, полученных химическим способом, проанализированы зависимости интенсивности сигналов ГКР характеристических фрагментов молекулы родамина 6Ж (1361 и 1651 см^{-1} – валентные колебания С – С ароматического кольца) от толщины пористого слоя кластеров серебра при времени химического осаждения 10, 15, 20 и 25 мин, что соответствует, по данным АСМ-микроскопии, толщине серебряного слоя 281, 316, 348, 369 нм, соответственно (рис. 7). Наибольшее усиление сигналов ГКР наблюдается для образца, полученного путем химического осаждения в течении 15 мин с образованием пористых слоев кластеров серебра толщиной 316 нм (рис. 7), что можно объяснить наиболее эффективным увеличением величины локального электромагнитного поля в результате образования множества «горячих точек» (небольших зазоров 1 – 10 нм между кластерами НЧС) на наноструктурированной серебряной поверхности. Коэффициент усиления для данного образца на два порядка больше ($KУ = 10^6$ раз), чем для образцов, полученных методом магнетронного напыления с оптимальной толщиной 10 и 20 нм ($KУ = 10^4$ раз) (рис. 6б, спектр 2 и 3).

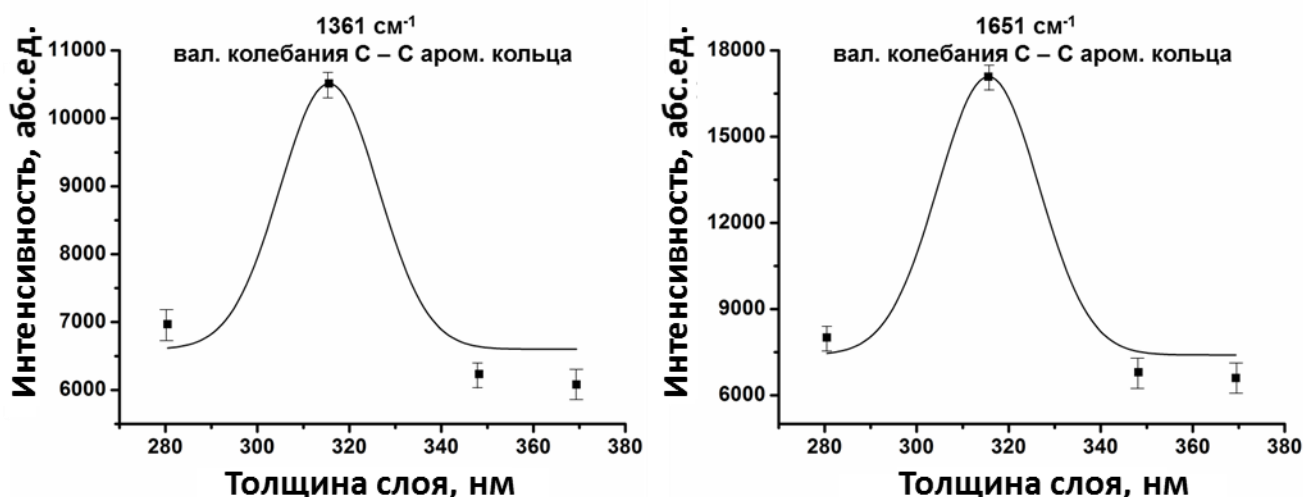


Рис. 7. Зависимости интенсивности сигналов ГКР характеристических фрагментов молекулы родамина 6Ж (1361 и 1651 см^{-1} – валентные колебания С – С ароматического кольца) от толщины пористых слоев кластеров серебра при времени химического осаждения 10, 15, 20 и 25 ми, что соответствует, по данным АСМ-микроскопии, толщине серебряного слоя 281, 316, 348, 369 нм, соответственно.

Важно отметить, что при увеличении толщины серебряного слоя больше 20 нм магнетронным напылением происходит снижение ГКР-активности серебряных покрытий (рис. 6б, спектр 4), так как данные образцы имеют гладкую структуру с высокой отражательной способностью порядка 70 % (рис. 5б, спектр 4). В то же время, пористые наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом, достаточно большой толщины остаются ГКР-активными (рис. 6а, спектр б). Этот факт объясняется тем, что данные наноструктурированные покрытия обладают пористой и иерархической структурой с широкой полосой ППР (рис. 3г, 3д, 3е; рис. 5а, спектр 4). Таким образом, образцы, полученные химическим способом, демонстрируют наиболее эффективное усиление сигналов ГКР по отношению к модельному анализу родамину 6Ж (1×10^{-8} моль/л), с $KУ$ равным порядка 10^6 раз, обладают уникальной

пористой иерархической структурой (толщина слоя 280 – 370 нм), но в то же время содержание серебра в таких образцах составляет около 2 – 3 мг на 1 см². Кроме того, увеличение времени химического осаждения серебра приводит к уширению полосы ППР наноструктурированного материала (380 – 650 нм).

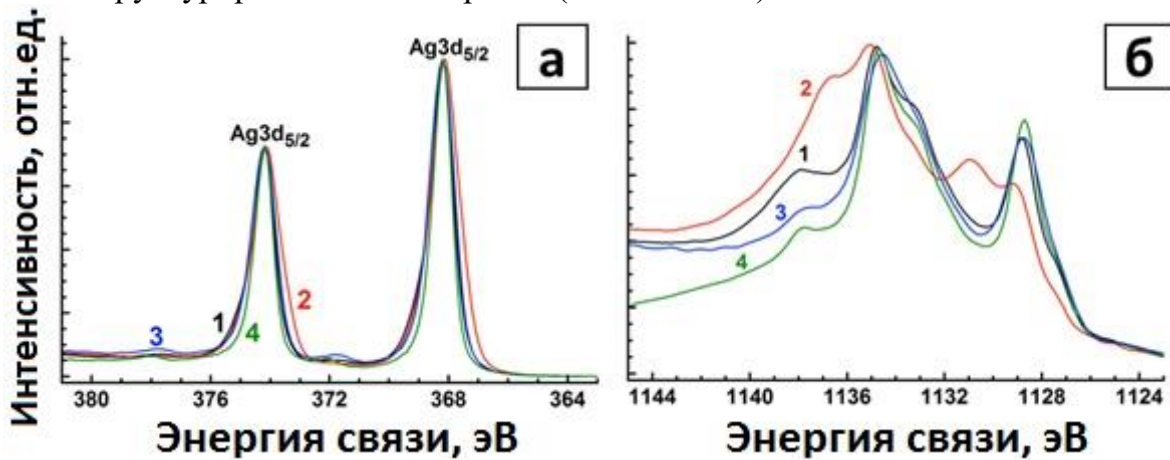


Рис. 8. РФЭС и Оже-спектры высокого разрешения для наноструктурированных серебряных покрытий различной предыстории: **1** – свежеприготовленный образец магнетронного напыления серебра с толщиной слоя 10 нм, **2** – магнетронный слой серебра толщиной 10 нм после хранения на воздухе в течении года, **3** – образец, полученный химическим способом после хранения на воздухе в течении года, **4** – стандартная металлическая пластина серебра (контрольный образец).

РФЭС-спектры показывают, что химически осажденные образцы наиболее близки к контрольному образцу стандартной металлической серебряной пластины, в то время как положение и ширина пиков связаны с присутствием НЧС в этих образцах (рис. 8а). Чуть большая ширина пика и сдвиг максимума Ag3d на РФЭС-спектре (рис. 8а), а также плечо при 1138 эВ в Оже-спектре образца (рис. 8б), полученного магнетронным напылением, говорит о вкладе окисленных форм серебра. Магнетронный слой серебра толщиной 10 нм после хранения на воздухе в течении года имеет уширенные линии Ag3d в РФЭС-спектре и в Оже-спектре, которые отличаются от контрольного образца стандартной металлической пластины серебра за счет ковалентного связывания кислорода на поверхности металлического серебра. В соответствии с данными РФЭС спектроскопии и спектроскопии ГКР (рис. 6), образцы, полученные химическим способом, сохранили высокую ГКР-активность до одного года хранения на воздухе, а образцы, полученные магнетронным напылением серебра, продемонстрировали снижение ГКР-активности уже после месяца хранения на воздухе.

Для подтверждения данных о получении химическим способом достаточно чистых наноструктурированных серебряных покрытий при варьировании времени осаждения от 30 сек. до 25 мин. была проведена оценка параметров фонового сигнала покрытий в отсутствие целевых аналитов с помощью спектроскопии ГКР в спектральной области 500 до 2500 см⁻¹. Показано, что несмотря на увеличение толщины и пористости наноструктурированных серебряных покрытий, обладающих высоким КУ (рис. 6а), на спектрах ГКР фоновый сигнал от поверхности минимален и не наблюдается появление мешающих спектральных линий, что обычно наблюдается в случае получения консолидированных порошков НЧС.

При сопоставлении методик получения материалов различной химической предысторией с оценкой физико-химических и функциональных характеристик, показано, что наиболее оптимальным наноструктурированным материалом на основе

серебра для практического использования в качестве активного элемента оптической индикаторной системы являются планарные наноструктурированные серебряные покрытия, полученные химическим способом.

В *третьем разделе* предложен новый подход по увеличению чувствительности, специфичности ГКР-анализа, основанный на целенаправленном формировании комплексов с переносом заряда (КПЗ) между молекулами – акцепторами и целевыми молекулами – аналитами (маркеры нефтепродуктов) за счет переноса π -электронной плотности донора на акцептор. π -системы молекул соответствуют по симметрии, где происходит перекрывание высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) акцептора. Определение маркеров нефтепродуктов наиболее эффективно в том случае, когда полоса ППР металлических наноструктур и длина волны возбуждающего лазерного излучения совпадают с полосой поглощения образованного КПЗ, что позволяет дополнительно повысить коэффициент усиления на 1 – 3 порядка за счет резонансных эффектов и, в результате, на спектрах ГКР появляются новые электронно-колебательные (вибронные) структуры.

Данный новаторский подход может быть реализован за счет создания нанокompозитных материалов путем нанесения на планарное наноструктурированное серебряное покрытие специального полимерного слоя прозрачного в видимой области и химически модифицированного π -акцепторным соединением, способным селективно распознавать анализируемое вещество и химически связываться с ним путем формирования комплекса с переносом заряда (рис. 9).

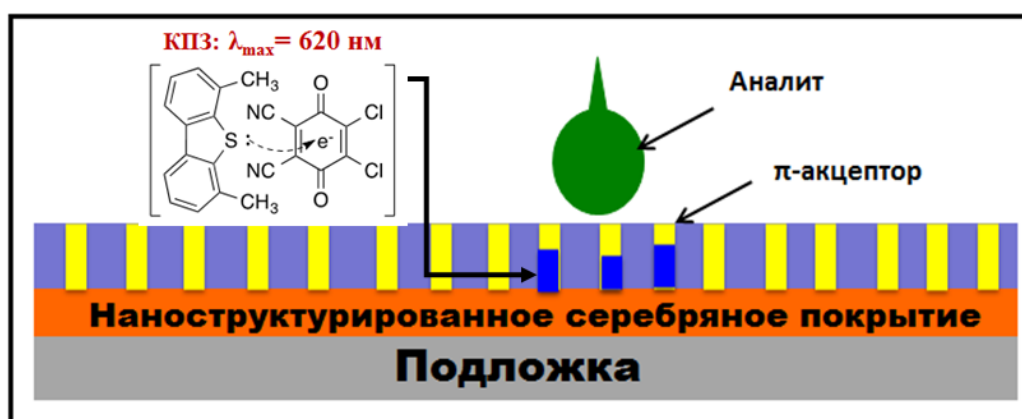


Рис. 9. Общая схема активного элемента новой оптической индикаторной системы.

Полимерный слой в нанокompозитном материале выступает в качестве защитного оптически прозрачного покрытия для планарных наноструктур серебра от химических и механических воздействий и абсорбентом для целевого аналита и π -акцептора необходимых для образования комплекса с переносом заряда вблизи наноструктурированного серебряного покрытия, что является необходимым условием для получения спектральных сигналов с помощью спектроскопии ГКР. Следовательно, в таких условиях, тонкие полимерные слои будут играть большую роль в расширении возможностей применения ГКР-активных материалов для определения маркеров нефтепродуктов. Принимая во внимание требования к полимерным материалам для спектроскопии ГКР, нами были выбраны следующие материалы: хитозан, гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП).

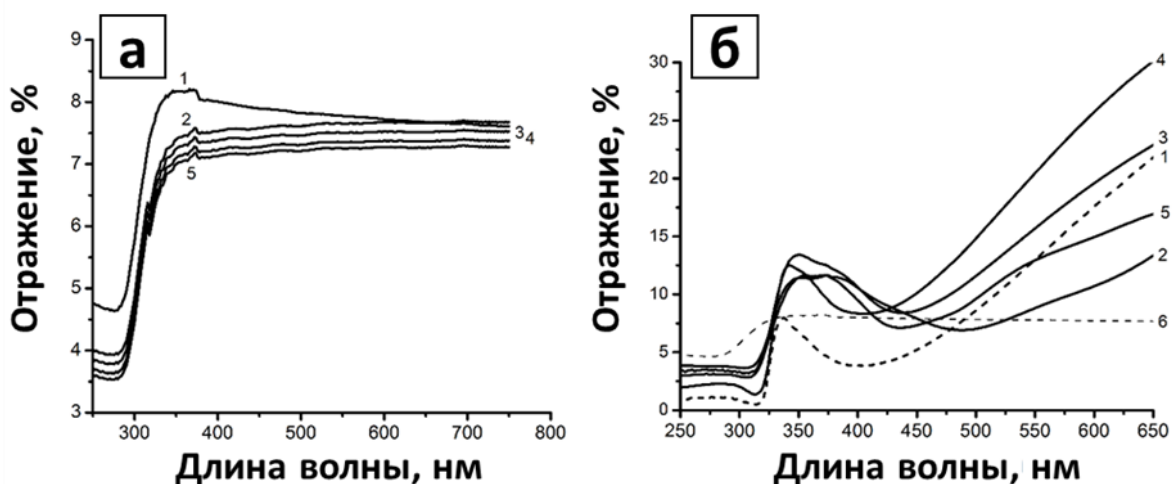


Рис. 10. Спектры зеркального отражения полимерных слоев на чистой стеклянной подложке (а) и полимерных слоев на планарном наноструктурированном серебряном покрытии, полученным химическим способом (б). а – показана оптическая прозрачность полимерных слоев: (1) – стеклянная подложка, (2) – ПВП, (3) – хитозан, (4) – ПВС, (5) – ГЭЦ. б – ППР для ГКР-активных покрытий, полученных химическим способом, с полимерными слоями: (1) – серебряное покрытие без полимерного слоя; (2) – слой ГЭЦ; (3) – слой ПВС; (4) – слой ПВП; (5) – слой хитозана; (6) – стеклянная подложка.

Исследование оптических свойств полимерных слоев, нанесенных на стеклянные подложки, показало, что все исследуемые полимерные слои толщиной 1 – 3 мкм являются оптически прозрачными в видимой области спектра в интервале длин волн 500 – 700 нм (рис. 10а). На спектрах ЗО (рис. 10б) отчетливо наблюдается широкая полоса ППР, характерная для планарных наноструктурированных серебряных покрытий, полученных методом термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I), которая незначительно сдвигается в длинноволновую область спектра. С помощью спектроскопии КР выявлено, что исследуемые полимерные слои на планарном наноструктурированном серебряном покрытии не имеют интенсивных собственных полос в спектре комбинационного рассеяния.

В связи с выдвинутой ранее идеей об абсорбции целевого анализита и π -акцептора в структуре полимерного слоя, ведущего к увеличению содержания анализита в полимерном слое и его диффузии к границе раздела металл - полимер, необходимых для образования КПЗ вблизи планарного наноструктурированного серебряного покрытия, нами была проведена оценка сорбционной способности слоя хитозана с помощью термического анализа.

Общая потеря массы при нагревании от 40 до 500 °С стандартного образца (рис. 11, кривая 3) составляет 0,80 мас.%, тогда как для образца после простого нанесения ДБТ на поверхность (рис. 11, кривая 2) и для образца после 90 мин выдержки в растворе ДБТ (рис. 11, кривая 1) общая потеря массы составила 1,02 и 1,25 мас.%, соответственно. Данный факт говорит о том, что слой хитозана обладает сорбционной способностью по отношению ДБТ (маркер нефтепродуктов), который прекоцентрируется в тонком слое полимера за счет протекания диффузионных процессов при набухании полимера.

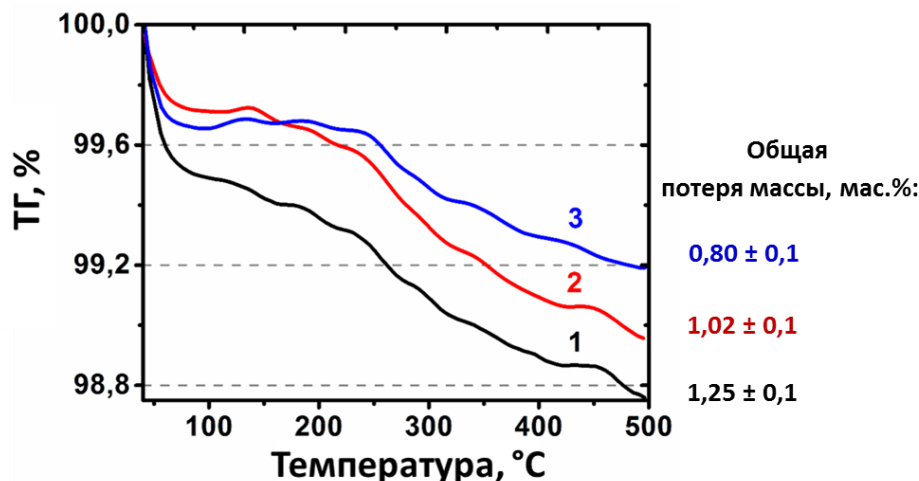


Рис. 11. Термический анализ в атмосфере воздуха наноструктурированных серебряных покрытий с нанесенным слоем хитозана: **1** – после 90 мин выдержки в растворе ДБТ (1×10^{-4} М) в изооктане, **2** – после нанесения 10 мкл раствора ДБТ в изооктане, **3** – наноструктурированное серебряное покрытие с нанесенным слоем хитозана.

В четвертом разделе исследована роль КПЗ при определении маркеров нефтепродуктов методом ГКР, включая ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО и ДБТО₂, в разделе варьировали природу π -акцепторов и были продемонстрированы возможности применения КПЗ для определения маркеров нефтепродуктов.

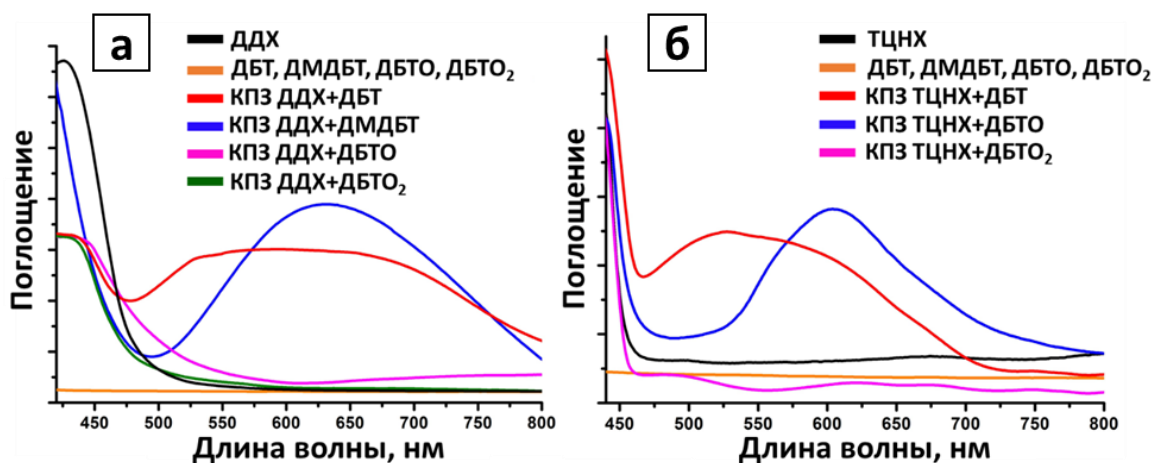


Рис. 12. Типичные спектры оптического поглощения для различных КПЗ с использованием в качестве π -акцепторов: а – ДДХ, б – ТЦНХ. Концентрация исходных растворов составляла 0,01 М. КПЗ получен в соотношении донора к акцептору по объему – 1:1.

При использовании ДДХ в качестве π -акцептора для образования КПЗ, выявлено, что появление новой полосы поглощения в видимой области спектра наблюдается только для ДБТ и 4,6-ДМДБТ (рис. 12а). Также избирательность при образовании комплекса с переносом заряда наблюдается при использовании ТЦНХ в качестве π -акцептора (рис. 12б). В этом случае наблюдается появление интенсивной новой полосы поглощения в видимой области спектра с ДБТО. Следует отметить, что ТЦНХ способен также образовывать КПЗ с ДБТ и 4,6-ДМДБТ, однако данные КПЗ оказываются неустойчивыми. Остальные π -акцепторы не образовывали КПЗ ни с одним из

вышеперечисленных маркеров нефтепродуктов. Следует отметить, что ДБТО₂ не образовывал КПЗ ни с одним из вышеперечисленных π-акцепторов, что открывает возможность к чувствительному и селективному определению самых трудноудаляемых загрязнителей топлива – ДБТ и его производных, в присутствии основного продукта конверсии (ДБТО₂) процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья.

Интенсивность характеристических полос в спектрах ГКР от индивидуальных соединений ДБТ и ДДХ, нанесенных на нанокompозитный материал со слоем хитозана (рис. 13, спектр 2 и 4, соответственно), не превышала фоновый сигнал, кроме ДДХ, имеющего в спектре характеристические полосы небольшой интенсивности. В то же время, ДБТ при нанесении на планарный нанокompозитный материал с полимерным слоем хитозана, химически модифицированным π-акцепторным соединением (ДДХ), образует в слое полимера стабильный КПЗ [ДДХ+ДБТ], где в результате возбуждения электронной системы КПЗ на спектрах ГКР появляются отчетливые спектральные полосы (рис. 13, спектр 6). Характеристические сигналы ДБТ обычно присутствуют в спектральных областях 770, 1027, 1072, 1137, 1236, 1321, 1480, 1558, 1601 см⁻¹ (А₁ симметрия), 768, 938 см⁻¹ (А₂ симметрия), 740, 770, 859, 940, 973 см⁻¹ (В₁ симметрия), 704, 868, 1027, 1078, 1171, 1268, 1353, 1442, 1462, 1514, 1566, 1590 см⁻¹ (В₂ симметрия). Пик при 1134 см⁻¹ соответствует колебательным спектрам тиофенового кольца, 1350 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям тиофенового кольца, 1650 - 1670 см⁻¹ соответствуют колебаниям С=C-связей в ароматических фрагментах молекулы. Очевидно, что такое увеличение спектральных интенсивностей на несколько порядков величины и появление новых характеристических полос в спектре ГКР связано с наличием ДБТ в слое полимера нанокompозитного материала, что является прямым следствием образования КПЗ [ДДХ+ДБТ] и его взаимодействием с наноструктурированным серебряным покрытием, поскольку без КПЗ характерные сигналы ни в спектрах КР или спектрах ГКР не наблюдаются.

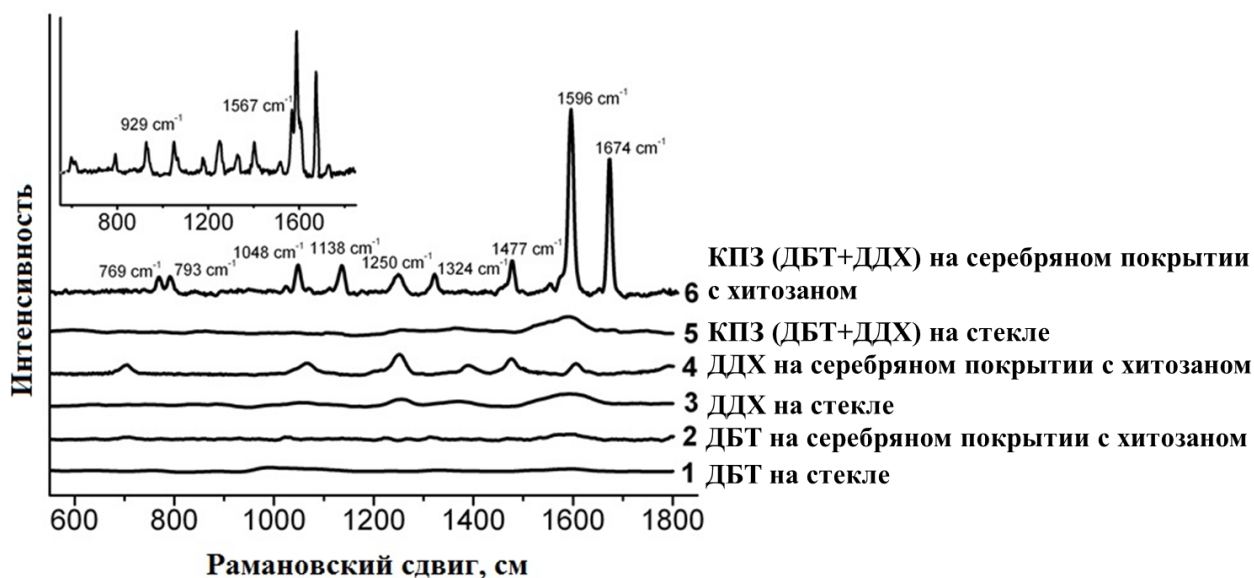


Рис. 13. Спектры КР (на стекле без слоя хитозана) и ГКР (на наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана) для ДБТ (1×10^{-4} моль/л) и ДДХ (1×10^{-4} моль/л) и образованного ими КПЗ.

Кроме того, предложенный подход открывает возможность различать алкилпроизводные ДБТ (4,6-ДМДБТ) (рис. 13, вставка), где в спектре ГКР КПЗ

[ДДХ+4,6-ДМДБТ] наиболее заметными являются собственные моды, аналогичные КПЗ (ДБТ+ДДХ). Ряд дополнительных полос в спектрах ГКР (929 и 1567 см^{-1}), может быть отнесен к характеристическим полосам 4,6-ДМДБТ. Количественная оценка усиления сигнала комбинационного рассеяния от КПЗ [ДДХ+ДБТ] была определена с помощью расчета КУ. Так, сигнал ДБТ на спектрах КР при 1596 – 1598 см^{-1} оказался незначительным (его интенсивность превышала интенсивность фона всего в 12 – 14 раз) уже при концентрации 1×10^{-3} моль/л. Сигнал при 1596 – 1598 см^{-1} , полученный от ДБТ, нанесенного на наноструктурированную серебряную поверхность, имеет интенсивность, всего в 40 раз большую чем для фона, и значения КУ изменялись в пределах 3 – 4. Интенсивность сигнала при 1250 см^{-1} для той же концентрации ДДХ превышала фон в 219 – 221 раз. Однако КУ для ДДХ также незначителен и составлял всего 25 – 30. Коэффициент усиления, рассчитанный для КПЗ [ДБТ+ДДХ], составил 33 000.

Полученные нами нанокompозитные материалы на основе планарных наноструктурированных серебряных покрытий с различными полимерными слоями (хитозан, ГЭЦ, ПВП, ПВС) демонстрируют сильные различия при усилении сигналов ГКР от КПЗ, который формируется в структурном слое полимера (толщина 1 – 3 мкм), химически модифицированным π -акцепторным соединением, при нанесении целевого раствора аналита, содержащего маркеры нефтепродуктов. Так, только полисахариды, подобные ГЭЦ или хитозану, формируют полимерные слои, которые демонстрируют уникальные результаты при иммобилизации КПЗ в своей структуре (рис. 14, спектр 3 и 4), так как в случае полимеров другого строения (ПВС и ПВП) характеристические полосы в спектрах ГКР от КПЗ фактически отсутствуют (рис. 14, спектр 1 и 2). Известно, что даже протонированный хитозан имеет тенденцию к ассоциации с неполярными молекулами в результате гидрофобных взаимодействий. Однако, такой тип взаимодействия не свойственен таким синтетическим полимерам, как ПВС и ПВП. Соответственно, можно предположить, что сигнал ГКР формируется вследствие гидрофобных взаимодействий между биополимерными макромолекулами с КПЗ [ДБТ+ДДХ] в полимерном слое в неполярных средах, таких как продукты нефтепереработки.

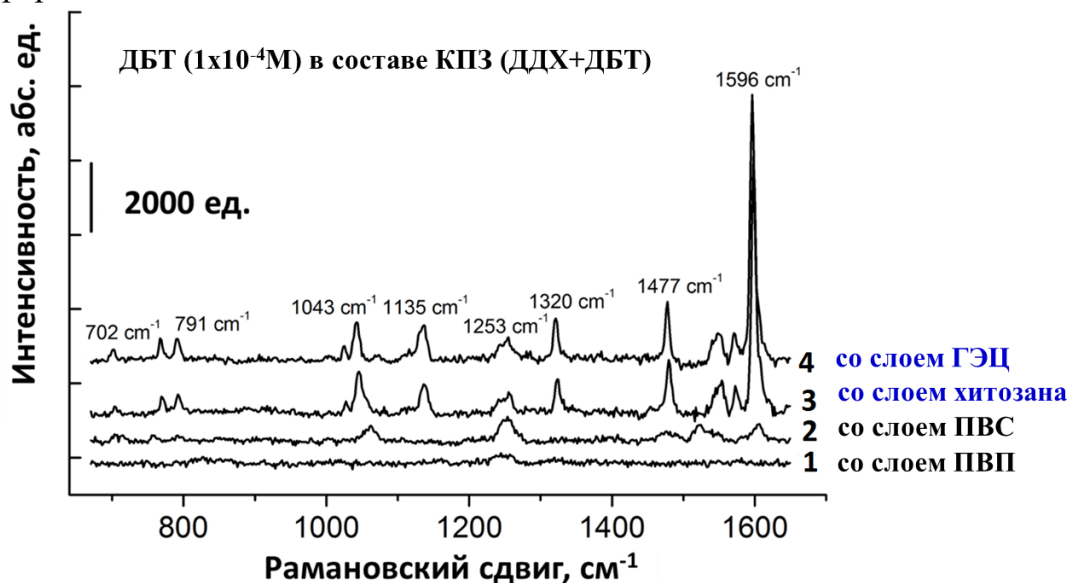


Рис. 14. Спектры ГКР КПЗ [ДДХ+ДБТ] на нанокompозитных материалах на основе наноструктурированных серебряных покрытий с полимерными слоями, химически модифицированными ДДХ.

В пятом разделе продемонстрирована разработка способа получения активного элемента оптической индикаторной системы с полимерным слоем на основе хитозана и методики измерений для ГКР-анализа.

Показана оценка влияния толщины полимерного слоя хитозана, нанесенного на наноструктурированное серебряное покрытие и химически модифицированного ДДХ, на формирование в структуре полимера КПЗ в результате химического связывания молекул ДБТ за счет их перераспределения из анализируемой жидкой среды в слой полимерного материала и транспорта к границе раздела с наноструктурированным слоем серебра. Оценку влияния толщины полимерного слоя контролировали по интенсивности сигнала в спектре ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) в составе образованного КПЗ [ДДХ+ДБТ] в структуре полимера.

Из рис. 15 видно, что полимерный слой на основе хитозана толщиной 2,7 мкм, полученный нанесением раствора полимера 0,5 мас.%, демонстрирует наилучший результат по эффективному формированию в структуре полимера КПЗ [ДДХ+ДБТ] вблизи границы раздела металл – полимер за счет перераспределения молекул ДБТ из раствора целевого анализатора в химически модифицированный слой хитозана. Данный факт можно объяснить тем, что увеличение толщины полимерного слоя может существенно затруднить диффузию анализатора к границе с наноструктурированным серебряным покрытием, а также приводит к уменьшению оптической прозрачности нанесенного полимерного слоя в области длин волн 500 – 700 нм. Существенное уменьшение толщины полимерного слоя также не является целесообразным, так как при этом теряется возможность иммобилизации π -акцепторного соединения, а также преконцентрирование целевых анализаторов из анализируемой жидкой среды ввиду уменьшения сплошности полимерного слоя и образования островковой пленки.

Проведено изучение воспроизводимости и чувствительности полученных результатов на оптических индикаторных системах при определении маркеров нефтепродуктов, где было предложено «правило аналитических серий», когда все измерения проводятся на одной партии полученных оптических индикаторных систем, где площадь каждого индикаторного элемента составляет 25 мм^2 , имеющих постоянные физико-химические и функциональные параметры. Так, для изучения воспроизводимости для каждой концентрации целевого анализатора (ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО) в интервале от 0,5 до 500 мкМ были сняты не менее 10 спектров ГКР в различных точках поверхности оптической индикаторной системы.

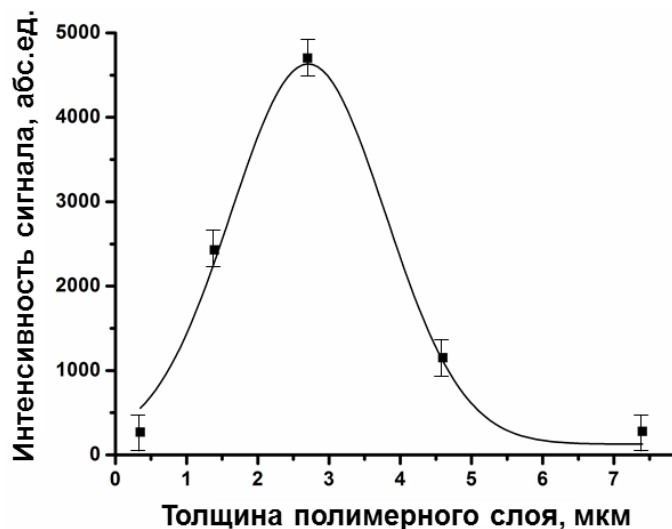


Рис. 15. Влияние толщины слоя хитозана на интенсивность сигнала характеристического фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ см}^{-1}$) в составе КПЗ [ДДХ+ДБТ].

На рис. 16 и 17 представлены типичные примеры определения ДБТ и ДБТО. Видно, что полученные спектры ГКР в различных точках оптической индикаторной системы достаточно воспроизводимы и отклонения не превышают фонового сигнала.

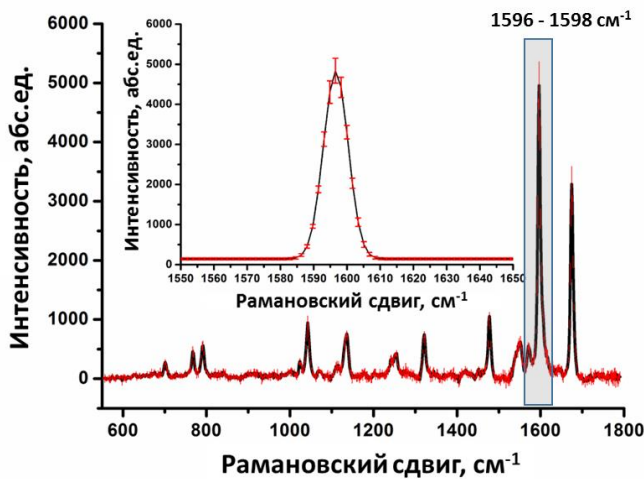


Рис. 16. Воспроизводимость спектров ГКР при определении ДБТ в составе КПЗ [ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) + ДБТ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)]. Во вставке показано описание функцией Гаусса характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ cm}^{-1}$).

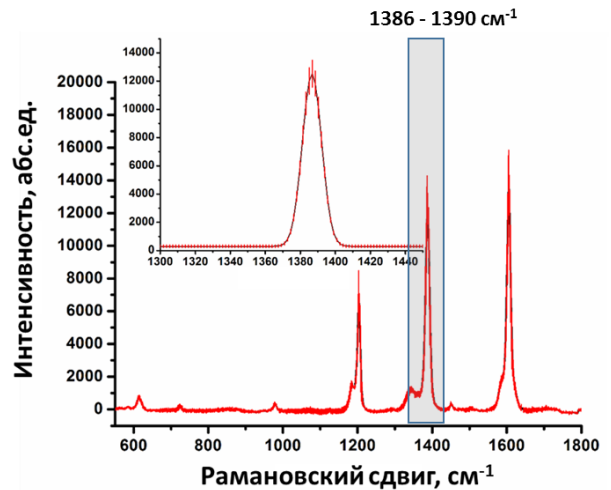


Рис. 17. Воспроизводимость спектров ГКР при определении ДБТО в составе КПЗ [ТЦНХ ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) + ДБТО ($1 \times 10^{-4} \text{M}$)]. Во вставке показано описание функцией Гаусса характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТО ($1386 - 1390 \text{ cm}^{-1}$).

По полученным результатам воспроизводимости спектров ГКР при определении маркеров нефтепродуктов (ДБТ, ДБТО) в составе образованных ими КПЗ были построены зависимости интенсивности сигналов ГКР от характеристических фрагментов молекул (ДБТ, ДБТО) при различных концентрациях целевых аналитов в составе анализируемой пробы.

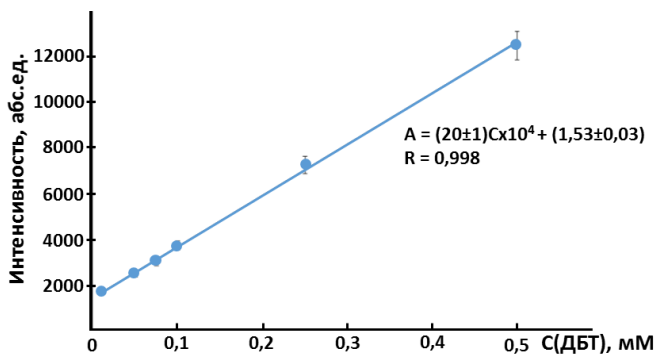


Рис. 18. Зависимость интенсивности сигнала ГКР фрагмента молекулы ДБТ ($1596 - 1598 \text{ cm}^{-1}$) от концентрации ДБТ в КПЗ [ДДХ + ДБТ], полученного на наноструктурированном серебряном покрытии с полимерным слоем на основе хитозана химически модифицированным ДДХ ($5 \times 10^{-3} \text{M}$).

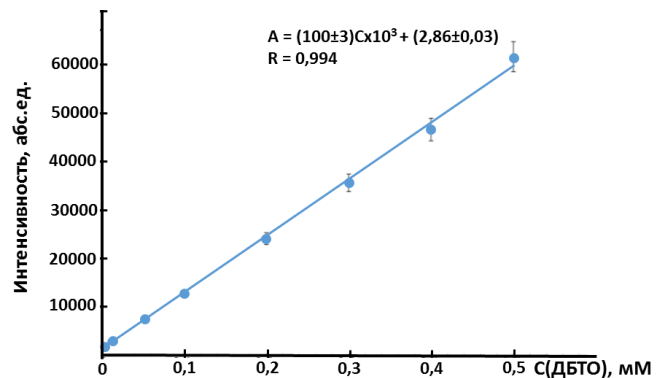


Рис. 19. Зависимость интенсивности сигнала ГКР характеристического фрагмента молекулы ДБТО ($1386 - 1390 \text{ cm}^{-1}$) от концентрации ДБТО в КПЗ [ТЦНХ + ДБТО], полученного на наноструктурированном серебряном покрытии с полимерным слоем на основе хитозана химически модифицированным ТЦНХ ($5 \times 10^{-4} \text{M}$).

На рис. 18 представлена зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в составе КПЗ [ДДХ + ДБТ] от концентрации ДБТ в изооктане при определении на полученной оптической индикаторной системе. Диапазон линейности для ДБТ составил от 5 до 500 мкМ. Аналитический сигнал от растворов ДБТ с концентрацией, превышающей 0,5 мМ, переставал линейно зависеть от концентрации ДБТ. По-видимому, этот факт можно объяснить с некоторой «насыщаемостью» поверхности полимерного слоя хитозана, нанесенного на наноструктурированное серебряное покрытие. На рис. 19, показана зависимость интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТО (1386 – 1390 см⁻¹) от концентрации ДБТО в изооктане в КПЗ [ТЦНХ + ДБТО]. Диапазон линейности при определении ДБТО на полученной оптической индикаторной системе составил от 0,5 – 500 мкМ. Согласно полученным данным (рис. 18 и рис. 19) предел обнаружения для ДБТ составил 1×10^{-6} моль/л, а для ДБТО 5×10^{-7} моль/л, что соответствует нормативным требованиям технического регламента Таможенного союза к качеству автомобильного топлива качества К5 (Евро 5) ($2,3 \times 10^{-4}$ – $6,93 \times 10^{-5}$ моль/л).

Проведена оценка мешающего влияния матрицы (определение ДБТ в сложных смесях анализируемой пробы) на интенсивность ГКР-сигнала характеристического фрагмента молекулы ДБТ в составе КПЗ [ДДХ (5×10^{-3} М) + ДБТ (1×10^{-4} М)]. Для этого в качестве мешающей матрицы добавляли двукратный избыток по концентрации дибензотиофен-5-сульфоксида или дибензотиофен-5-сульфона в жидкую анализируемую пробу, содержащую ДБТ в качестве целевого аналита. Показано, что при добавлении в раствор ДБТ двукратного избытка ДБТО в качестве мешающей матрицы полученные спектры ГКР, снятые в различных точках поверхности оптической индикаторной системы, воспроизводимы и средне арифметические отклонения не превышают фонового сигнала, а изменения интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в КПЗ [ДБТ+ДДХ] в различных точках поверхности оптической индикаторной системы не превышает 20 %. При добавлении в раствор ДБТ двукратного избытка ДБТО₂ в качестве мешающей матрицы изменения интенсивности характеристического сигнала фрагмента молекулы ДБТ в различных точках поверхности оптической индикаторной системы не превышает 10 %.

Важно отметить, что новая оптическая индикаторная система впервые позволяет проводить мультиплексный анализ смеси аналитов, благодаря существенным различиям спектров комбинационного рассеяния целевых аналитов с различной молекулярной структурой (ДБТ, 4,6-ДМДБТ, ДБТО). Селективность определения маркеров нефтепродуктов обусловлена правильным выбором π-акцепторного соединения для формирования КПЗ (табл. 1).

Таблица 1. Анализ основных маркеров нефтепродуктов в присутствии основного продукта конверсии ДБТО₂ в двукратном избытке по концентрации в анализируемой смеси.

π-акцептор	Определяемое соединение	Мешающая матрица	Характеристические сигналы, см ⁻¹
ДДХ	ДБТ	ДБТО ₂	769, 1045, 1136, 1321, 1477, 1596, 1674
ДДХ	4,6-ДМДБТ	ДБТО ₂	792, 1050, 1176, 1250, 1344, 1569, 1589, 1674
ТЦНХ	ДБТО	ДБТО ₂	1205, 1390, 1455, 1606

В целях демонстрации возможности использования предложенной методики ГКР определения ДБТ, его гомологов и окисленных форм в топливе в пределах регламентированных норм содержания разработанную методику сравнили по ширине диапазона определяемых концентраций, чувствительности, правильности и воспроизводимости в сравнении со стандартным анализом ГХ-МС. Рабочий диапазон определяемых концентраций разработанной методики определения ДБТ на фоне матрицы автомобильного топлива совпал с диапазоном определяемых концентраций (5 – 500 мкМ). Однако, коэффициент чувствительности определения ДБТ в изооктане методом ГХ-МС оказался меньше в 10,0 раз, чем в образце реального продукта нефтепереработки, а для ГКР – всего в 1,66 раза ниже. Безусловно, метод спектроскопии ГКР превосходит ГХ-МС в экспрессности и стоимости анализа. Также ввиду более высокой полярности окисленных производных ДБТ их разделение невозможно в прямом ГХ-МС-анализе топлив, поскольку необходимо усложнение анализа процедурой длительной пробоподготовки, использование тандемной хроматографии и др.

Таким образом, основные преимущества разрабатываемого подхода по сравнению с ГХ-МС состоят в сокращении времени пробоподготовки и анализа, возможности получения структурной (спектральной) информации о присутствующих компонентах и микропримесях нефтепродуктов. Немаловажным достоинством применения спектроскопии ГКР является возможность использования портативного оборудования в полевых условиях.

5. Выводы:

1. Разработаны эффективные методы получения планарных многослойных элементов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) маркеров нефтепродуктов, состоящих из последовательно нанесенных на подложку серебряного покрытия и химически модифицированного полимера.
2. Установлено, что наноструктурированные покрытия из металлического серебра, полученные термическим разложением капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I) при 280 – 300 °С, имеют в 30 – 100 раз более высокие коэффициенты усиления сигнала ГКР и высокую стабильность функциональных характеристик на протяжении года, чем в случае использования магнетронного напыления, в силу формирования иерархически структурированных слоев серебра толщиной 280 – 370 нм с широкой полосой плазмонного резонанса в диапазоне 380 – 650 нм.
3. Впервые предложен способ нанесения оптически прозрачных полимерных слоев на основе хитозана, гидроксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона для последующей химической модификации серебряного покрытия, способствующей абсорбции целевых аналитов и их связывания в молекулярные комплексы с поглощением в видимой области спектра. Показано, что хитозан и гидроксипропилцеллюлоза образуют равномерные и непрерывные полимерные слои с оптимальной толщиной 1 – 3 мкм, обладающие низкими фоновыми сигналами комбинационного рассеяния и люминесценции, а также отсутствием поглощения в области 500 – 750 нм.
4. Впервые предложен метод химической модификации полимерных слоев на поверхности планарного серебряного покрытия π -акцепторами для определения маркеров нефтепродуктов методом резонансного ГКР в виде комплексов с переносом заряда. Показано, что формирование стабильных комплексов 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона с дибензотиофеном и 4,6-диметилдибензотиофеном и 7,7,8,8-тетрацианохинондиметана с дибензотиофен-5-сульфоксидом, открывает возможность селективного определения указанных серосодержащих примесей в нефтепродуктах.
5. Предложены методики количественного определения полиароматических гетероциклических серосодержащих углеводородов методом спектроскопии ГКР с пределами обнаружения 1×10^{-6} моль/л и 5×10^{-7} моль/л для дибензотиофена и дибензотиофен-5-сульфоксида, соответственно, что отвечает нормативным требованиям к автомобильному топливу качества Евро 5.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Sidorov A.V., Vashkinskaya O.E., Grigorieva A.V., Shekhovtsova T., Veselova I.A., Goodilin E.A. Entrapment into charge transfer complexes for resonant raman scattering enhancement // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 49. P. 6468 – 6470.
2. Sidorov A.V., Eremina O.E., Veselova I.A., Goodilin E.A. Polymer - coated SERS substrates for enhanced optical analysis // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 25, № 6. P. 460 – 462.

3. Sidorov A.V., Grigorieva A.V., Goldt A.E., Eremina O.E., Veselova I.A., Savilov S.V., Goodilin E.A. Chime douce preparation of reproducible silver coatings for SERS applications // *Funct. Mater. Lett.* 2016. Vol. 9, № 1. P. 1650016.
4. Yorov K.E., Sidorov A.V. Polyakov A.Yu., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Grünert W., Grigorieva A.V. Inkjet printing of silver rainbow colloids for SERS chips with polychromatic sensitivity // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 15535 – 15540.
5. Сидоров А.В., Еремина О.Е., Веселова И.А., Лакеев В.Г., Гудилин Е.А., Суртаев В.Н. Новые датчики для сверхчувствительного оптического анализа нефтепродуктов и их маркеров с использованием распознающих комплексов // *Нефтяное хозяйство.* 2015. № 11. С. 68 – 71.
6. Сидоров А.В., Веселова И.А., Гудилин Е.А., Борзенкова Н.В. Химически модифицированный планарный оптический сенсор, способ его изготовления и способ анализа полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с его помощью // *Патент РФ.* № 2572801. 2016. Бюл. № 2.
7. Sidorov A.V., Vashkinskaya O.E. «Invisible» Molecules Trapped into Charge Transfer Complexes: New Hint for Surface Enhanced Raman Spectroscopy // *XXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов".* Москва. 2014. ISBN 978-5-317-04715-3.
8. Sidorov A.V., Grigorieva A.V. SERS nanostructured of silver coatings for highly sensitive trace chemical detection // *IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: Строение, Свойства, Технологии».* Киев. 2013. ISBN 978-966-02-6969-9.
9. Сидоров А.В. Пористые металлические покрытия на основе наноструктурированного серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния // *XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов".* Москва. 2016. ISBN 978-5-317-05237-9.
10. Eremina O.E., Sergeeva E.A., Sidorov A.V., Veselova I.A., Goodilin E.A., Shekhovtsova T.N. Trapping into charge transfer complexes as a novel approach to sample and surface pretreatment in SERS determination of aromatic fuel components // *Euroanalysis 2015. Book of Abstract.* Bordeaux, Франция. 2015. P. 531.
11. Veselova I.A., Eremina O.E., Sidorov A.V., Goodilin E.A., Shekhovtsova T.N. SERS-based optical sensor for determination of sulfur organic markers of fuel quality // *Euroanalysis 2015. Book of Abstract.* Bordeaux, Франция. 2015. P. 538.
12. Veselova I., Rodionov P., Vashkinskaya O., Sidorov A., Goodilin E., Shekhovtsova T. Chitosan-based films and hydrogels as advanced optical sensor materials for the determination of biologically active compounds // *EMRS-2014 Spring Meeting.* Лилль. Франция. 2014.

Список цитируемой литературы:

1. Semenova A.A., Ivanov V.K. et al. Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis // *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15. P. 7863 – 7871.
2. Volodina M.O., Sidorov A.V. et al. One-pot preparation of SERS nanocomposites of silver and graphene oxide with tunable properties // *Mend. Comm.* 2016. Vol. 26, № 3. P. 231 – 234.
3. Creighton J.A., Blatchford C.G. and Albrecht M.G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 1979. Vol. 75. P. 790 – 798.
4. Leopold N., Lendl B. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107, № 24. P. 5723 – 5727.
5. Lu L., Kobayashi A. et al. Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 4894 – 4901.
6. Semenova A.A., Goodilin E.A. et al. Planar SERS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 24530 – 24544.
7. Сидоров А.В., Веселова И.А., Гудилин Е.А., Борзенкова Н.В. Химически модифицированный планарный оптический сенсор, способ его изготовления и способ анализа полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений с его помощью // Патент РФ. № 2572801. 2016. Бюл. № 2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю и огромную благодарность **Ирине Анатольевне Веселовой** и **Ольге Ереминой** за совместную плодотворную работу, анализ и обсуждение аналитических результатов.

Автор выражает самые теплые слова благодарности коллективу группы функциональных материалов: **Елене Алимовне Ереминой**, **Анастасии Гольдт**, **Анастасии Григорьевой**, **Анне Семеновой**, **Александру Полякову**, **Марии Володиной** – за создание прекрасной рабочей атмосферы в лаборатории, внимание к работе, ценные советы, огромную помощь и поддержку во всех начинаниях.

Автор благодарит **А.А. Елисеева**, **Д. Петухова** (ФНМ МГУ) за помощь при проведении исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии диффузного и зеркального отражения, люминесцентной спектроскопии; **А. Гольдт** и **А.Е. Баранчикова** (ИОНХ РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований; **Т.В. Филлипову**, **А.В. Гаршева**, **А.В. Кнотько**, **В. Лебедева** (ФНМ МГУ) за проведение рентгенографических исследований; **С.В. Савилова** (Химический факультет, МГУ) за проведение исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; **Н.А. Воробьеву**, **Т.Б. Шаталову** (Химический факультет, МГУ) за проведение исследований методами термического анализа; **Д.Б. Еремина** (ИОХ РАН) за проведение исследований методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией.

Особую благодарность автор выражает родителям, родным и близким друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку.