

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



ХАБИБУЛЛИН ВЛАДИСЛАВ РАФАЭЛЬЕВИЧ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ  
МЕТОДОМ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ  
С КОНТРОЛЕМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ**

Специальность – 1.4.2 Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва — 2024

Работа выполнена в лаборатории спектроскопических методов анализа кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научный руководитель**

***Проскурнин Михаил Алексеевич***

*доктор химических наук, доцент, профессор РАН*

**Официальные оппоненты**

***Зуев Борис Константинович***

*доктор технических наук, профессор*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Аналитический отдел, главный научный сотрудник.*

***Вершинин Вячеслав Исаакович***

*доктор химических наук, профессор.*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», кафедра органической и аналитической химии.*

***Филичкина Вера Александровна***

*кандидат химических наук, доцент*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», кафедра сертификации и аналитического контроля, заведующая кафедрой*

Защита диссертации состоится 11 декабря 2024 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: [dissovet02.00.02@mail.ru](mailto:dissovet02.00.02@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3189>

Автореферат разослан «    » ноября 2024 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета,  
кандидат химических наук

И.А. Ананьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Фототермическая спектроскопия (ФТС) — группа методов молекулярной абсорбционной и одновременно тепловой спектроскопии, в основе которых — превращение поглощенного исследуемым образцом излучения в оптической или ИК-областях в тепло за счет безызлучательной релаксации возбужденных состояний. Это приводит к возникновению оптической анизотропии, т.е. в исследуемом объекте образуется индуцированный тепловым полем оптический элемент. Сигнал в ФТС также зависит от характеристик объекта, определяющих как динамику достижения теплового стационарного состояния под действием излучения, так и само это стационарное состояние. Таким образом, ФТС предоставляет информацию как о светопоглощении, так и о теплофизических свойствах исследуемых объектов. Связь оптических характеристик этого термооптического элемента и концентрации вещества составляет основу применения ФТС в химическом анализе: измерения светопоглощения на уровне оптических плотностей до  $10^{-7}$  и до пикомолярных концентраций в объемах до фемто/нанолитров и в поверхностных слоях.

Одно из основных мест среди методов ФТС занимает термолинзовая спектрометрия (ТЛС), которая основана на фототермически индуцированном изменении показателя преломления исследуемого объекта. ТЛС используется как высокочувствительный метод количественного химического анализа (и как детектор в жидкостной хроматографии и проточных методах анализа), так и для установления спектральных характеристик (коэффициентов поглощения, квантовых выходов и др.), теплофизических параметров (теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность) и термодинамических констант, а также в исследованиях кинетики и механизма химических реакций.

Применение ТЛС в аналитической химии связано в основном с анализом гомогенных систем (истинных растворов). Применительно к жидким гетерофазным объектам: дисперсным системам наноматериалов (углеродным и органическим наноматериалам, высокодисперсным системам наночастиц металлов и их оксидов и квантовых точек), биологическим системам, растворам макромолекул и полимерных нано-/микрочастиц, возможности ТЛС изучены недостаточно, несмотря на обширность исследований в этой области. Во всех этих объектах необходимо определять соединения разных классов и одновременно оценивать физико-химические характеристики объектов, в том числе нелинейно зависящие от содержания компонентов. При этом компоненты этих объектов могут участвовать в фото- и термоиндуцированных процессах.

Сложность проблемы дополнительно возрастает из-за того, что факторы, определяющие погрешности термолинзовых измерений в дисперсных системах и фотохимически активных объектах, ранее специально не изучались. Не развиты подходы к анализу и интерпретации результатов фототермических измерений спектральных характеристик и теплофизических параметров для высокодисперсных систем, что часто приводит к противоречивым данным. Отсутствие соответствующих данных не позволяет оптимизировать методики измерений и повысить достоверность результатов анализа дисперсных систем, в частности для медико-биологических исследований. Очевидно, что развитие термолинзовой спектрометрии и ее применение к анализу и исследованию дисперсных систем является актуальным направлением химико-аналитических исследований. В частности, следует рассмотреть факторы точности фототермических измерений, оптимизировать способы измерения сигнала и разработать подходы к фототермическому анализу дисперсных систем.

**Целью работы** являлось обеспечение точности измерения фототермических сигналов в ходе количественного анализа высокодисперсных систем методом термолинзовой спектроскопии, а также развитие подходов к фототермическому анализу и исследованию свойств этих систем с учетом их физико-химических, морфологических и оптических свойств.

Достижение цели исследования требовало решения следующих **задач**:

1. Выявить и оценить влияние инструментальных факторов на систематическую и случайную погрешность результатов стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений в жидкостях.
2. Предложить обоснованные рекомендации по геометрии оптической схемы термолинзового спектрометра, обеспечивающей высокую точность и чувствительность измерений.
3. Выявить и оценить факторы, связанные с объектом анализа, влияющие на систематическую и случайную погрешность определения компонентов гомогенных и гетерогенных (высокодисперсных) систем по оптическим и теплофизическим параметрам.
4. Дать рекомендации для разработки методик анализа высокодисперсных систем при помощи термолинзовой спектроскопии.

### **Научная новизна работы**

1. Выявлены и систематизированы основные инструментальные факторы, а также факторы, связанные с объектом анализа и параметрами фототермических измерений, и оценены их вклады в систематическую и случайную погрешности результатов измерений светопоглощения и температуропроводности жидкостей методом термолинзовой спектроскопии.
2. Экспериментально получены границы применимости базовой модели стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений светопоглощения и температуропроводности гомогенных (органические растворители, вода) и высокодисперсных систем (золи наночастиц и органические растворы фталоцианинов).
3. Для гомогенных и высокодисперсных систем (золи наночастиц, растворы фталоцианинов, концентрации 0,01–10 мг/мл и характеристические размеры 7–80 нм, соответственно) показано, что температуропроводность является аналитическим сигналом, пригодным для оценки общего массового содержания дисперсной фазы, а также, при известной концентрации, для оценки размера дисперсной фазы и использоваться для контроля процессов сольватации, агрегации/распада и протекания фотоиндуцированных реакций.
4. Выявлены условия фототермического определения компонентов гомогенных растворов и высокодисперсных систем (золи наночастиц и органические растворы фталоцианинов) по измерению светопоглощения и температуропроводности как аналитических сигналов методом термолинзовой спектроскопии, при которых случайная погрешность определения не превышает 5% по светопоглощению и 10% по температуропроводности.
5. Методом термолинзовой спектроскопии выявлены фотохимические превращения водной дисперсии оксида графена, индуцируемые лазерным излучением. Под действием лазерного излучения (532 нм, 200 мВт) в дисперсии протекают процессы восстановления и распада оксида графена.

6. Анализ результатов термолинзовых измерений органических дисперсий замещенных фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов бора на уровне 10 нмоль/л выявил протекание фотоиндуцированных процессов, а также процессов сольватации фталоцианинов в течение нескольких месяцев. Для фталоцианинов лютеция установлено влияние заместителей в параположении на скорость фотоиндуцированного процесса.

### **Практическая значимость работы**

1. Полученные результаты позволяют оптимизировать геометрическую и оптическую схему термолинзовых спектрометров и дать рекомендации к выбору условий и параметров измерений температуропроводности и термолинзового сигнала гомогенных и гетерогенных жидкостей с высокой точностью (систематическая погрешность ниже 1%) и относительным стандартным отклонением в условиях воспроизводимости 2% с временем анализа 7–10 мин. Это обеспечивает пределы определения компонентов дисперсной фазы на уровне нмоль/л (мкг/л).
2. Предложены условия проведения анализа и алгоритмы обработки результатов фототермических измерений высокодисперсных систем (золи наночастиц, растворы макромолекул), которые обеспечивают измерение как светопоглощения, так и температуропроводности с систематической погрешностью не более 5%. Предложены критерии и их критические значения, свидетельствующие о значимой систематической погрешности измерений светопоглощения и температуропроводности в таких высокодисперсных системах.
3. Термолинзовая спектрометрия в параллельно-лучевом варианте с рассогласованием мод может применяться в качестве метода оценки концентрации, а также молекулярной массы и размера дисперсной фазы в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л, размеров от нано и микрометров и молекулярной массы 0,5–14 кДа при малом светопоглощении ( $A < 0.05$  для водных и  $A < 0.035$  для органических сред). Представлены методические рекомендации по выбору параметров термолинзового определения компонентов водных высокодисперсных систем по светопоглощению и температуропроводности.
4. Результаты фототермического измерения температуропроводности водных дисперсий оксида графена демонстрируют их теплоизоляционные свойства в диапазоне концентраций 0,01–1 мг/л и молекулярных масс 0,5–14 кДа.
5. Результаты фототермического измерения водных дисперсий наночастиц диоксида кремния размеров 7–22 нм в низких концентрациях (до 15–25 мг/мл) доказывают их эффективность как теплопроводящих наножидкостей (прирост температуропроводности по сравнению с водой составляет более 30%).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Выбор параметров оптической схемы, режимов фототермических измерений и алгоритмов обработки данных в параллельно-лучевой термолинзовой спектрометрии с рассогласованием мод лучей позволяет снизить систематическую погрешность, вызванную инструментальными факторами, до величин, которые незначимо влияют на результаты стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений в жидкостях.

2. Выбор диапазона оптических плотностей (ниже 0.05 для водных сред и 0.035 для практически важных органических растворителей) и предложенный алгоритм обработки времязрешенных кривых (снижение вклада эффектов, сопутствующих основному фототермическому эффекту, в суммарный сигнал до 0.001%) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивают систематическую погрешность, вызванную свойствами среды, на уровне менее 1% при определении компонентов как гомогенных жидкостей, так и дисперсных систем при помощи как оптических (оптическая плотность, закон Бера), так и теплофизических свойств (температуропроводность).
3. Для дисперсных систем с известным составом, диапазоном концентраций и низким светопоглощением температуропроводность служит аналитическим сигналом термолинзовых измерений, который позволяет в зависимости от задачи оценивать концентрацию дисперсной фазы для частиц известного размера (в диапазоне от нано- до микрометров), устанавливать изменение размера частиц (агрегация, дезагрегация и другие процессы), оценивать молекулярную массу частиц (в диапазоне 0,5–14 кДа), устанавливать протекание фотоиндуцированных процессов в исследуемой системе.
4. Разработанные алгоритмы обработки данных и выбор времени измерений (до 150 мс на один цикл фототермического нагрева) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивает систематическую погрешность, вызванную гетерогенностью дисперсной системы, для широкого круга объектов (золи наночастиц различной природы, агрегаты макромолекул) на уровне менее 5% при использовании как светопоглощения, так и температуропроводности в качестве аналитического сигнала.
5. Предложенные условия и параметры измерений образца (мощность индуцирующего излучения и диапазон сигнала) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивает общую случайную погрешность определения компонентов широкого круга водных дисперсных систем (наночастицы различной природы, растворы макромолекул) на уровне относительного стандартного отклонения в условиях воспроизводимости менее 5% (в диапазоне концентраций 0.01–10 мг/л или 0.01–1 мкмоль/л) для светопоглощения как аналитического сигнала.
6. Предложенные условия, параметры измерений и свойства образца (мощность индуцирующего излучения и диапазон оптических плотностей) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивают общую случайную погрешность определения компонентов широкого круга водных дисперсных систем (золи наночастиц различной природы, растворы макромолекул) на уровне относительного стандартного отклонения в условиях воспроизводимости менее 10% (в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л) при использовании температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала.

**Степень достоверности.** Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивалась применением современного спектроскопического и теплофизического оборудования, реагентов высокой чистоты, современных методик проведения анализа и средств обработки результатов экспериментов. На момент проведения измерений все серийно выпускаемое оборудование, оборудование для измерений массы и объема имело свидетельства о периодической поверке.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); анализ объектов окружающей среды; анализ пищевых продуктов; анализ лекарственных препаратов.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературы по теме научной квалификационной работы. Автор проводил юстировку и оптимизацию параметров работы спектрометра, а также физико-химические исследования гомогенных и гетерогенных образцов, анализ и обработку экспериментальных данных. Участвовал в планировании, подготовке и проведении работ по теме диссертации. Участвовал в обсуждении результатов, подготовке публикаций, представлении результатов работы в периодическую печать и на научные конференции. В экспериментальную часть диссертации входят результаты, полученные непосредственно автором в период с 2019 по 2024 гг. за исключением измерений методом теплового потока (к.х.н. Усольцева Л.О., химический факультет МГУ).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (главы 3–6), заключения, основных выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и опубликованных работ. Работа изложена на 159 страницах, содержит 60 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит более 270 работ.

#### **Публикации и сведения об апробации работы**

Основное содержание работы в полной мере изложено в 12 публикациях, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 Аналитическая химия и 5 докладов на всероссийских и международных конференциях: XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (Москва, Россия, 2022), 21st International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Блед, Словения, 2022), IV Съезд аналитиков России (Москва, Россия, 2022), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, Россия, 2023), Conference On Photonics For Advanced Spectroscopy And Sensing (Кастелланета-Марина, Италия, 2023), Вторая Всероссийская конференция с международным участием «Микропластик в науке о полимерах» (Великий Новгород, Россия, 2024).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы и публикации по теме исследования.

### Обзор литературы

**Первая глава** составляет обзор литературы по теме работы на основании результатов последних десятилетий. Глава состоит из нескольких разделов. В первом разделе рассмотрены классификация методов фототермической спектроскопии и основные физические принципы, дана общее сравнение методов с точки зрения метрологических характеристик. Обсуждаются достоинства, недостатки и основные области применения методов ФТС.

Второй и третий разделы посвящены основным и перспективным областям применения термолинзовой спектрометрии. Каждый раздел представляет собой критический мини-обзор применения метода в различных областях химического анализа. Среди них внимание уделяется анализу теплофизических свойств жидких дисперсных систем и твердых материалов. Приведены основные результаты фототермического анализа фотоиндуцируемых реакций и примеры применения ТЛС в анализе объектов, проявляющих флуоресцентные свойства. Рассмотрено применение ТЛС в аналитической и прикладной химии, в том числе в микропланшетных приложениях, обнаружение одиночных частиц и количественное определение. Подробно рассмотрены биомедицинские приложения метода. Приведены общие недостатки и ограничения метода, а также перспективные задачи, стоящие перед ТЛС.

Показано, что на начало работы не было полного исследования факторов, влияющих на систематическую и случайную погрешность результатов измерений оптических и теплофизических свойств при помощи термолинзовой спектрометрии, не разработан общий подход к применению ТЛС для измерений коллоидных растворов и, несмотря на достаточно обширные исследования теплофизических параметров при помощи ТЛС нет надежных данных о возможности использования температуропроводности как аналитического сигнала.

На основании изложенного сформулирован *план экспериментальной части работы*. Он заключается в (1) выявлении и количественном описании факторов, влияющих на правильность и прецизионность термолинзовых измерений гомогенных и гетерогенных систем; (2) разработке общих принципов и подходов к сбору, анализу и обработке экспериментальных данных термолинзовых измерений оптических и теплофизических параметров высокодисперсных систем (дисперсий наночастиц, растворов углеродных наноматериалов) и растворов, в которых протекают фотоиндуцированные процессы (растворы замещенных фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов) при использовании как светопоглощения, так и температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала.

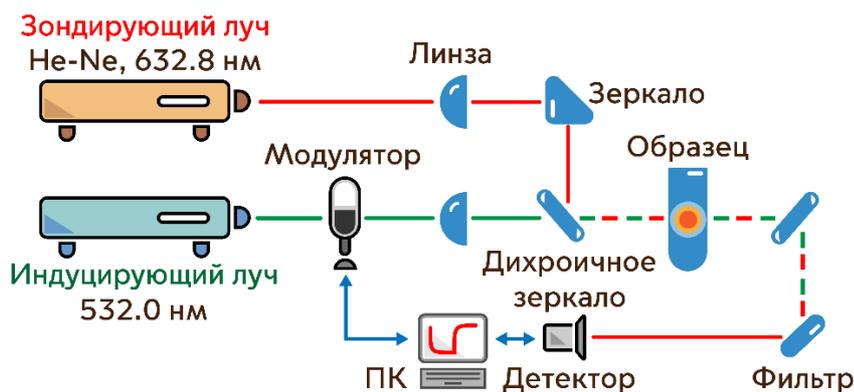
### Экспериментальная часть

**Во второй главе** приведены используемые реактивы и материалы, объекты исследования. Описано аналитическое оборудование, изложены методики приготовления растворов и проведения измерений, а также модели обработки результатов экспериментов.

При выполнении работы использовали водные и органические растворы фото стабильных коммерческих красителей: ферроин (комплекс 1,10-фенантролина сульфата с железом(II)) и Судан 1. Используются водные дисперсии оксида графена (ОГ), полученные по

методу Хаммерса и охарактеризованные другими методами (ИК-спектроскопия, ДРС, сканирующая микроскопия, и др.); в качестве паспортизованных образцов использовали водные коллоидные растворы наночастиц диоксида кремния марки Ludox (SM-30, HS-40, TM-50), различающиеся размером частиц и концентрацией; водные дисперсии наночастиц полистирола с размерами 65 и 80 нм, синтезированные и охарактеризованные в Институте высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург); водные дисперсии наночастиц смешанного оксида железа (магнетит) со средним размером 10 нм, синтезированные и охарактеризованные в Институте химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов). В качестве объектов, в которых протекают фотоиндуцированные процессы, использовали замещенные фталоцианины лютеция и субпорфиразин бора, синтезированные на кафедре медицинской химии химического факультета МГУ и охарактеризованные методами оптической спектроскопии.

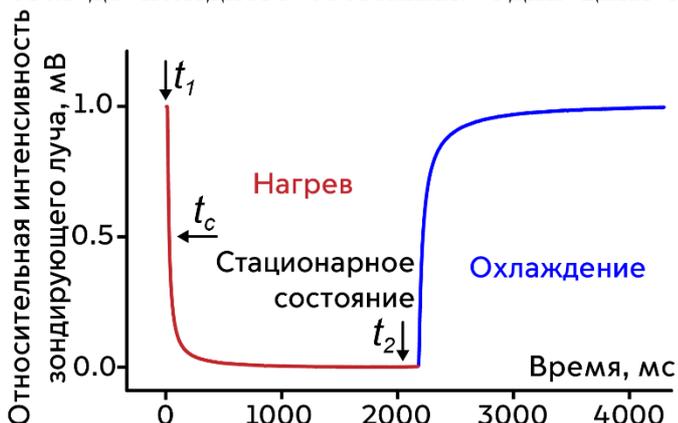
Метод двулучевой **термолинзовой спектроскопии** в параллельно-лучевом варианте с т.н. *рассогласованными [продольными] модами лучей* (т.е. лучи в образце коаксиальны, но положения перетяжек лучей не совпадают) использовался для измерения температуропроводности и термолинзового сигнала всех объектов анализа и изучения их фототермических характеристик. Схема установки, созданная в работе, представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема термолинзового спектрометра.

Принцип работы термолинзового спектрометра можно представить следующим образом. Шторка модулятора, расположенная на пути распространения индуцирующего луча, поднимается, и излучение лазера проходит через образец, где частично поглощается. За счет безызлучательной релаксации поглощенная энергия индуцирующего лазерного излучения высвобождается в виде тепла и создает в образце область повышенной температуры, которая действует как рассеивающая линза (термолинза). Зондирующий луч, проходя через термолинзу, расширяется, что регистрируется на детекторе (в дальнем поле за образцом) как снижение интенсивности (переходный процесс установления теплового стационарного состояния). После того, как шторка модулятора опускается, распространение индуцирующего луча прерывается. Нагретая зона диссипирует и интенсивность зондирующего луча на детекторе увеличивается до исходного состояния. Один цикл измерений термолинзового сигнала состоит из

нагреве и охлаждении образца. Схема одного цикла измерений представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Времяразрешенный сигнал, один цикл нагрева/охлаждения в двулучевой термолинзовой спектроскопии. Интенсивность в отсутствие фототермических эффектов принята за 1, интенсивность при достижении стационарного состояния — за 0.

Управление частотой модулятора и запись сигнала с детектора осуществляются с ПК. Также на ПК ведется дополнительное преобразование непрерывно поступающего с детектора, времяразрешенного сигнала (интенсивность зондирующего луча от времени, рис. 2) в стационарный термолинзовый сигнал.

Для стационарных термолинзовых измерений истинных растворов в параллельно-лучевой конфигурации использована модель Шена–Снука [1]. Основное уравнение для интенсивности зондирующего луча  $I(t)$ :

$$I(t) = I(0)[1 - 0.5\theta \arctg(a/(b(t_c/2t) + c))]^2, \quad (1)$$

где  $I(0)$  — начальная интенсивность зондирующего луча при  $t = 0$  (соответствует времени  $t_1$  на рис. 2),  $a$ ,  $b$  и  $c$  — известные геометрические параметры спектрометра,  $\theta$  — термооптический сигнал,  $t_c$  — т.н. *характеристическое время* кривой переходного процесса фото-термического нагрева (т. е. время развития термолинзы). Термооптический сигнал по уравнению  $\theta = (Pal/k\lambda_p)(-dn/dT)$  зависит от мощности индуцирующего излучения  $P$ , длины волны зондирующего луча  $\lambda_p$ , длины оптического пути  $l$ , температурного коэффициента показателя преломления среды  $dn/dT$ , а также коэффициента теплопроводности  $k$  (теплофизический параметр) и линейного показателя поглощения  $\alpha$  (оптический параметр). Таким образом, сигнал связан как с теплофизическими характеристиками, так и светопоглощением (т.е. и концентрацией поглощающего соединения) объекта.

Характеристическое время определяется температуропроводностью ( $D = k/\rho C_p$ , где  $k$  — коэффициент теплопроводности,  $\rho$  — плотность и  $C_p$  — изобарная теплоемкость):

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

в котором  $\omega_{e0}$  — радиус индуцирующего луча в центре ячейки с образцом. Физический смысл характеристического времени  $t_c$  заключается в относительном уменьшении интенсивности зондирующего луча до уровня 0,5 по сравнению со значением интенсивности в стационарном состоянии (рис. 2).

Термооптический сигнал можно представить в форме  $\theta = 2[1-I(\infty)/I(0)]/\arctg(a/c)$ , где используется значение интенсивности зондирующего луча в стационарном состоянии  $I(\infty)$ , соответствующее  $t_2$  на рис. 2. Как правило, для гомогенных растворов, в качестве интенсивности сигнала в стационарном состоянии используют усредненное значение интенсивности последних 200–400 мс переходной кривой при полном развитии термолинзы. Таким образом, зная геометрические параметры оптической схемы, термооптический сигнал  $\theta$ , интенсивность излучения зондирующего лазера и радиус луча индуцирующего лазера в ячейке можно найти характеристическое время и температуропроводность, используя уравнение (2).

Для применения модели к измерению температуропроводности дисперсных растворов предложено [2] использование приведенного значения интенсивности в стационарном состоянии  $I'(\infty)$ . При этом характеристическое время представляется как функция времени  $\tilde{t}'_c(t)$  из уравнения (1):  $\tilde{t}'_c(t) = [(a/\text{tg}[2 \cdot (1 - \sqrt{I(t)/I'(\infty)})/\theta']) - c] \cdot 2t/b$ , значение которого усредняется для определенных промежутков времени и используется для нахождения истинной температуропроводности дисперсии по уравнению (2). Большинство параметров, входящих в уравнение интенсивности зондирующего лазера, известны (либо являются константами).

Стационарный метод теплового потока (прибор FOX50) использовали как метод сравнения для определения температуропроводности и теплопроводности жидкостей. УФ/видимая спектроскопия пропускания (спектрофотометрия) использована как метод сравнения

для определения светопоглощения жидкостей и оптических характеристик гомогенных и гетерогенных систем. Метод **дифференциальной сканирующей калориметрии** (ДСК) использовался для определения удельной изобарной теплоёмкости различных водных дисперсий, вибрационный плотномер — для измерения плотностей коллоидных растворов. Микрощелевой вискозиметр применялся для определения вязкости растворов.

### Основные результаты

Основные результаты и обсуждение результатов работы представлены в **главах 3–6**. В **главе 3** представлены результаты исследования количественного влияния факторов на правильность (рис. 3) и прецизионность термолинзовых измерений. На начало работы были изучены в основном факторы, влияющие на прецизионность измерений, а факторы, влияющие на правильность приборных измерений практически не изучены, значение систематической погрешности априори полагалось незначимым. Также не было отдельного рассмотрения факторов, определяющих систематическую погрешность измерения параметров динамических кривых переходного процесса (зависящих в основном от температуропроводности) и стационарного термолинзового сигнала (зависящего в основном от светопоглощения).



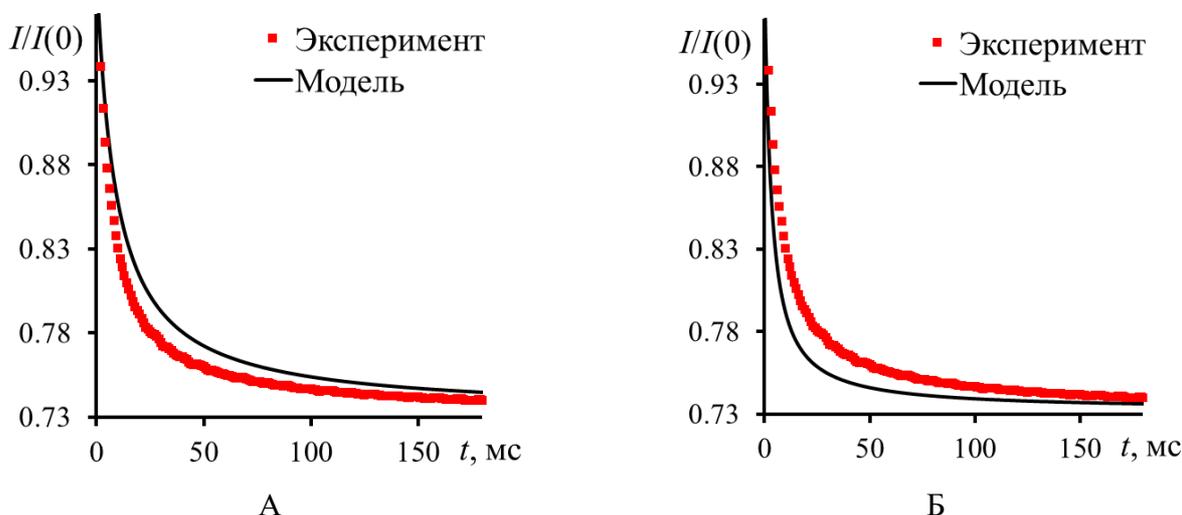
**Рис. 3.** Влияние источников систематической погрешности фототермических измерений светопоглощения и температуропроводности.

В главе 3 рассмотрены факторы, влияющие как на случайную, так и систематическую погрешности. В качестве критерия правильности использовали сравнение кривых переходного процесса в эксперименте и классической модели для модельных окрашенных соединений в растворителях, теплофизические параметры и светопоглощение которых определено методами сравнения, а также сравнение характеристического времени и температуропроводности, найденных экспериментально, с модельными результатами.

Наиболее важным **инструментальным** параметром для термолинзового спектрометра является радиус индуцирующего луча в образце, который влияет на величину характеристического времени и температуропроводности. По этой причине, инструментальные факторы, влияющие на правильность и прецизионность измерения термолинзового сигнала и температуропроводности, рассмотрены для нескольких установок термолинзовых спектрометров, отличающихся размером перетяжки индуцирующего луча (33–82 мкм).

Изменение поперечной лазерной моды (поперечного распределения электрического поля луча) и размера перетяжки индуцирующего лазера в образце вносит наибольшую систематическую погрешность в переходный сигнал и значение температуропроводности. Изменение в расходимости индуцирующего лазера приводит не только к изменению размера перетяжки, но и смещению положения перетяжки луча в образце. Это отражается на форме переходных кривых (рис. 4). Изменения в размере перетяжки луча на 22 % с периодом в сутки приводят к погрешности характеристического времени до 60%.

Значительное влияние на правильность фототермических измерений оказывают такие инструментальные факторы как положение кюветы, позиционирование зондирующего луча на детекторе, частота работы прерывателя и т.н. *фактор рассогласования мод,  $m$*  (соотношение зондирующего и индуцирующего лучей в ячейке с образцом).



**Рис. 4.** Нормированные кривые переходного фототермического процесса установления теплового стационарного состояния для водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л) при периодическом изменении размера луча в образце вследствие изменений поперечной лазерной моды: А — истинный размер индуцирующего луча меньше и Б — больше измеренного.

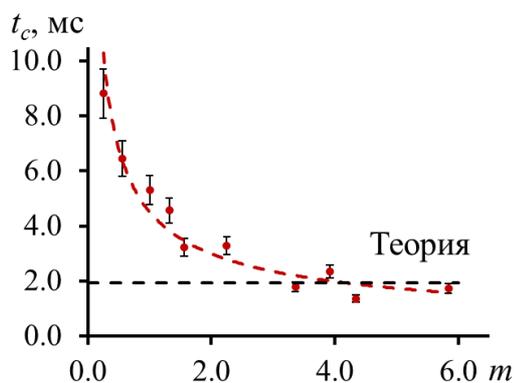
Для смещения кюветы вдоль луча систематическая погрешность может достигать в среднем 10%. В случае смещения положения кюветы систематическая погрешность обнаруживается только при наличии второй кюветы с другой (отличной от первой) длиной оптического пути. Если смещение кюветы вдоль луча меньше, чем длина оптического пути  $l$ , то систематическая погрешность незначительна (менее 1%). Но если сдвиг кюветы с образцом соразмерен с размером кюветы, степень влияния пропорциональна этому смещению, и может достигать 100%.

Смещение положения центра зондирующего луча на детекторе на несколько миллиметров приводит к погрешности определения характеристического времени и температуропроводности до 10 %.

Выбор частоты работы прерывателя также важен, от этого фактора зависит достижение стационарного состояния, и как следствие, правильность нахождения термолинзового сигнала. Так, при частоте 0.2 Гц погрешность нахождения характеристического времени для водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л) составила менее 4%, а увеличение частоты в десять раз привело к погрешности в 60%.

Последним инструментальным фактором, приводящим к большой систематической погрешности, является фактор рассогласования мод  $m$ . В случае  $m < 1$  (зондирующий луч

меньше индуцирующего), найденное характеристическое время более чем в два раза отличается от теоретического. Для достижения высокой точности результатов измерения характеристического времени и температуропроводности необходимо  $m > 3$  (рис. 5).



**Рис. 5.** Влияние фактора рассогласования мод  $m$  на характеристическое время, водный раствор ферроина ( $2.5 \cdot \text{мкмоль/л}$ ).

Для зондирующего луча важными факторами, дающими вклад в систематическую погрешность, является коаксиальность луча и центра термолинзы, а также интенсивность излучения. Изменения в поперечной лазерной моде, а также погрешность определения размера луча зондирующего лазера оказывают незначительное влияние на форму переходной кривой и установление характеристического времени и температуропроводности (погрешность установления размера луча в 5% вносит погрешность  $< 1\%$ ). Случайные флуктуации, вызванные наличием в растворе дисперсных частиц (из окружающей среды), также не оказывают существенного влияния на значение температуропроводности. Усреднение большого числа кривых (200–300) приводит к компенсации всех флуктуаций и не оказывает ощутимого влияния на установление характеристического времени и значения термолинзового сигнала.

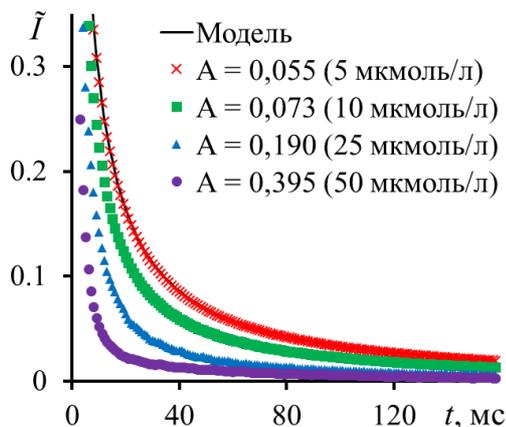
Среди факторов, вносящих вклад в погрешности фототермических измерений и связанных с **объектом анализа**, на начало работы были изучены факторы, влияющие на погрешность пробоподготовки, и получены данные о кривой случайной погрешности термолинзовых измерений от светопоглощения, однако не было полных данных о систематической погрешности и кривой случайной погрешности термолинзовых измерений при использовании температуропроводности в качестве сигнала.

Показано, что наибольшую систематическую погрешность вносят: конвекция и термодиффузия (термофорез или эффект Соре–Людвига), светопоглощение и концентрация аналита, а также присутствие электролитов. Конвекция возникает при значительном перегреве объекта. Охлаждение или снижение мощности индуцирующего излучения снижает этот эффект и систематическую погрешность. Эффект Соре является наибольшей проблемой для обеспечения правильности фототермических измерений дисперсных систем. Нано- и микрочастицы, поглощая излучение, перегреваются, что приводит к неоднородному тепловому полю (искажению и ослаблению термолинзы) [3]. Это меняет ход переходных кривых и значение стационарного сигнала. Модель стационарных термолинзовых измерений жидкостей не включает влияние термодиффузии, что приводит к возникновению систематической погрешности нахождения характеристического времени и температуропроводности, которая может достигать более 100%. Более подробно эффект Соре рассматривается в 4 и 5 главах.

В круг задач аналитической химии входит количественный анализ светопоглощающих растворов (растворы красителей, органических соединений и т. д.), поэтому необходимо определить влияние оптической плотности на систематическую погрешность, а также границы применимости метода в анализе сред с большим светопоглощением.

Малая оптическая плотность влияет только на случайную погрешность фототермических измерений, что изучено ранее и в работе не рассматривается. Значительное светопогло-

шение, напротив, приводит к систематической погрешности в установлении температуропроводности. Она проявляется в изменении формы переходной кривой (рис. 6) и изменении кажущегося характеристического времени и температуропроводности. Для водного раствора ферроина при  $A > 0,055$  ( $c > 5.0$  мкмоль/л) найденное характеристическое время уменьшается. Наибольшая погрешность (около 90%) наблюдалась для концентрированного раствора с оптической плотностью 0,395 (50 мкмоль/л). Погрешность измерения температуропроводности для раствора с  $A = 0,073$  (10 мкмоль/л) составила 35%. Таким образом, для снижения систематической погрешности, вызванной светопоглощением объекта, не следует выходить за пределы оптических плотностей 0.05 и 0.035 для водных и органических растворов, соответственно (соответствуют характерной концентрации светопоглощающих соединений 1 и 0.1 мкмоль/л, соответственно).



**Рис. 6.** Нормированные кривые переходного процесса установления теплового стационарного состояния для разных концентраций (оптических плотностей), водные растворы ферроина

К факторам, влияющим на случайную погрешность фототермических измерений, относят число переходных кривых для усреднения и длину оптического пути. Показано, что при использовании менее 20 переходных кривых погрешность измерения температуропроводности составляет более 10%. Усреднение более 200 переходных кривых снижает погрешность до уровня  $< 5\%$ . Дальнейшее увеличение числа переходных кривых (до 1800, 1 ч измерений при частоте прерывания 1 Гц) уменьшает систематическую погрешность определения характеристического времени и температуропроводности до 1%. Использование кюветы с длиной оптического пути 0,5 мм увеличивает погрешность нахождения температуропроводности и снижает термолинзовый сигнал в два раза (случайная погрешность 10%).

Малая мощность индуцирующего излучения также влияет на случайную погрешность. Использование малых мощностей индуцирующего лазера, приводит к росту случайной погрешности из-за увеличения влияния кратковременных флуктуации лазерной мощности. Показано, что при мощности выше 200 мВт для деионизированной воды ( $A > 0,0001$ ) погрешность нахождения температуропроводности  $< 10\%$ . В этих условиях термолинзовый сигнал выше 0.02. Таким образом, для установления оптических свойств с погрешностью менее 5% необходимо создавать условия (увеличивать оптическую плотность или мощность индуцирующего луча), для которых термолинзовый сигнал будет выше 0,1.

В целом, оптимизация параметров фототермических измерений и учет вышеописанных факторов обеспечили случайную погрешность измерений стационарного термолинзового сигнала и характеристического времени (следовательно, и температуропроводности) на уровне ниже 1% и 5%, соответственно.

Таким образом, систематическую погрешность, вызванную большинством из рассмотренных факторов, можно снизить до низкого или даже незначимого уровня за счет рекомендаций к выбору и контролю параметров измерений и свойств объекта и, таким образом, повысить точность фототермического анализа. Исключение составляет поперечная лазерная мода индуцирующего луча, где изменения (расхождение, размер перетяжки) велики

настолько, что необходимо каждый раз учитывать это при фототермических измерениях и делать соответствующую коррекцию (подбирать временной диапазон измерений). Следование рекомендациям по выбору геометрии оптической схемы спектрометра и параметров измерений способствует снижению систематической и случайной погрешностей термолинзовых измерений до уровня менее 1% и 5%, соответственно.

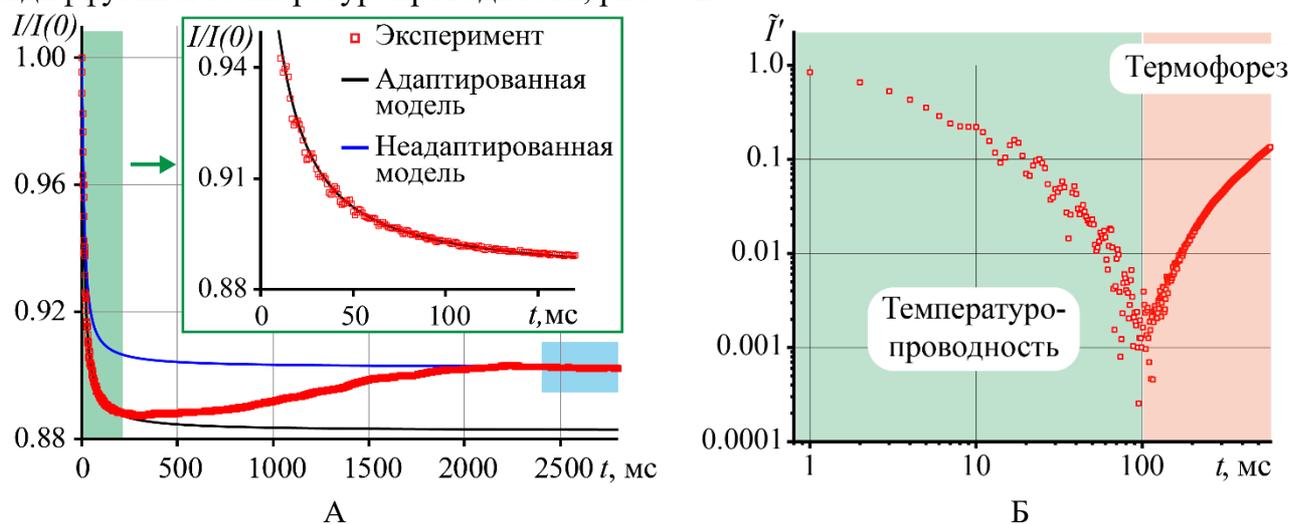
**В четвертой и пятой главах** представлены результаты дополнительного подбора условий фототермического анализа и адаптации существующей модели стационарных термолинзовых измерений для гомогенных сред к условиям измерений оптических и теплофизических параметров ряда дисперсных систем. Используются: (1) водные дисперсии диоксида кремния (7–22 нм), охарактеризованные другими методами; (2) водные дисперсии оксида графена (1–14 кДа); (3) наночастицы полистирола (65–80 нм), искусственный нанопластик; (4) наночастицы магнетита ( $10 \pm 3$  нм). Выбор объектов определялся, с одной стороны, их специфическими особенностями, позволяющими отработку условий термолинзового определения высокодисперсных систем с существенно различающимися характеристиками светопоглощения и теплопередачи, а, с другой стороны, их потенциальной востребованностью в различных прикладных областях. Коллоидные растворы диоксида кремния обладают аналитической значимостью в качестве эталонных дисперсных систем (например, при измерении электрокинетического потенциала). Они стабильны в течение долгого времени (несколько лет) в широком диапазоне концентраций и размеров. При этом дисперсия наночастиц диоксида кремния является объектом с малым оптическим поглощением. Водные растворы наночастиц полистирола также являются объектом с малым оптическим поглощением, однако из-за полимерной структуры демонстрируют отличные от неорганических материалов теплофизические свойства. Выбор оксида графена связан с его сложностью и развитой морфологией. Дисперсия оксида графена является объектом с большим светопоглощением, для которого физико-химические свойства до конца не исследованы. Наночастицы смешанного оксида железа магнетита также являются объектом с большим светопоглощением и применяются в магнитной твердофазной экстракции.

Одним из условий **применимости модели** является отсутствие побочных эффектов, влияющих на достижение стационарного состояния. В гомогенных системах, как правило, они отсутствуют и температуропроводность находится с малой систематической погрешностью. В гетерогенных системах, побочные эффекты (эффект Сорэ) присутствуют, что влияет на достижение стационарного состояния. На начало работы мешающее влияние других эффектов на установление фототермического равновесия было проведено только на качественном уровне, не было оценки их влияния на точность измерений.

При обработке концентрационных зависимостей термолинзового сигнала для исследованных объектов обнаружено, что для дисперсных систем необходимо использование нормированного к мощности и оптической плотности термолинзового сигнала ( $\tilde{g}/PA$ ). Этот параметр является чувствительным критерием правильности термолинзовых измерений. Нарушение прямолинейности зависимости термолинзового сигнала  $\tilde{g}/PA$  указывает на увеличение систематической погрешности, которая вызвана значительной оптической плотностью образцов. С другой стороны, использование  $\tilde{g}/PA$  позволяет выявлять изменения в механизмах теплопередачи в средах, что также увеличивает систематическую погрешность. В работе использована нормированная переходная кривая в диапазоне  $0 \div 1$  в логарифмическом

масштабе (рис. 7, Б). Этот подход выявлять термодиффузию (до уровня вклада в суммарный сигнал 0.001%) и, что важнее, различать температуропроводность и термодиффузию.

На рис. 7 представлен пример переходной кривой для дисперсии Ludox (серия HS-40, 12 нм), где после ~300 мс проявляется термофорез — восходящий участок переходной кривой. Стационарное состояние при этом (рис. 7 А, синий прямоугольник) — равновесие термодиффузии и температуропроводности, рис. 7 Б.



**Рис. 7.** (А) Кривые переходного фототермического процесса установления теплового стационарного состояния для коллоидного раствора наночастиц диоксида кремния Ludox HS-40 (22,4 мг/мл), красные точки — эксперимент; синяя линия: теоретическая модель, усреднение последних 300 точек экспериментальной кривой (стационарное состояние); черная линия: теоретическая кривая, аппроксимация первых 150 мс эксперимента; (Б) начальный участок нормированной экспериментальной кривой в логарифмическом масштабе с демонстрацией доминирующих эффектов.

Показано, что использование модели Шена–Снука для нахождения температуропроводности со значением интенсивности в стационарном состоянии (рис. 7 А, синяя линия) некорректно и ведет к значительной систематической погрешности. Предложено использовать не всю кривую переходного фототермического процесса, а начальный участок до 150 мс (рис. 7 А, зеленый прямоугольник и вставка), в котором не проявляется побочных эффектов. Разработанный подход на основе нормированного к мощности и оптической плотности термолинзового сигнала позволяет разделять основной и побочные процессы и находить температуропроводность гетерогенных систем с систематической погрешностью менее 5%. На основании этого представлен алгоритм (протокол) обработки данных термолинзовых измерений дисперсных систем, включающий нормировку сигнала, выбор временного интервала для переходного и стационарного сигналов и числа усредняемых кривых. Помимо увеличения точности измерений, этот алгоритм позволяет существенно сократить время анализа за счет сокращения цикла измерений (рис. 2).

Проведена апробация **использования температуропроводности** в качестве аналитического сигнала и дополнительно выявлены факторы, связанные с особенностями объекта, влияющие на систематическую погрешность измерений теплофизических и оптических свойств высокодисперсных систем.

Использование температуропроводности как аналитического сигнала имеет значение для слабопоглощающих (нефлуоресцирующих) дисперсных систем, для которых оптические методы не обеспечивают необходимую чувствительность измерений по светопоглощению, а традиционные теплофизические методы также не обеспечивают чувствительность

измерений по температуропроводности, при этом не позволяют различить гомогенные и гетерогенные системы. Термолинзовая спектрометрия, напротив, обеспечивает достаточно высокую чувствительность измерения как силовой метод, при этом поведение гомогенных и высокодисперсных систем отличается.

С применением адаптированной модели и предложенного алгоритма обработки данных термолинзовых измерений исследованы высокодисперсные коллоидные растворы диоксида кремния Ludox трех марок, растворы наночастиц полистирола и различные фракции водных дисперсий оксида графена и наночастиц магнетита, на примере которых впервые продемонстрированы возможности использования температуропроводности в качестве аналитического сигнала. В результате фототермических измерений указанных объектов обнаружено, что с ростом концентрации и размера дисперсной фазы, во всех случаях температуропроводность дисперсной системы изменяется.

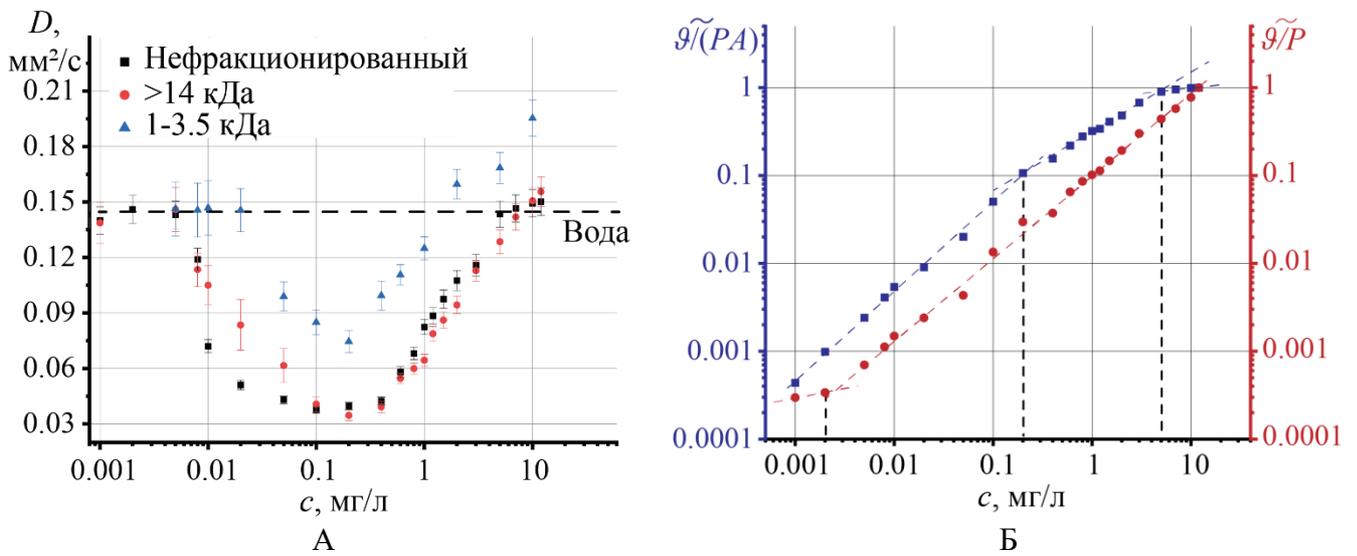
Все марки Ludox в низких концентрациях (до 5 мг/мл) демонстрируют снижение температуропроводности (что может быть связано с вкладом теплопроводности частиц [4]). Увеличение концентрации (до 25 мг/мл) приводит к увеличению температуропроводности. Это может указывать на преобладание вклада теплоемкости наночастиц в температуропроводность дисперсной системы [5], т.е. теплоаккумулирующие свойства этих дисперсий. С ростом размера наночастиц с 7 до 22 нм (при одинаковой концентрации) температуропроводность увеличивается.

Дисперсии латекса (наночастиц полистирола, 65 и 80 нм) в воде в широком диапазоне концентраций 5–150 мг/л показали более сложную динамику влияния концентрации дисперсной фазы на температуропроводность. Несмотря на малое светопоглощение, переходные кривые демонстрируют наличие диффузии частиц, вызванной их локальным перегревом [2], при этом динамика диффузии отличается от динамики дисперсных систем наночастиц диоксида кремния. Получена линейная зависимость стационарного термолинзового сигнала от концентрации в диапазоне 0,0005–0,003%<sub>масс</sub> с погрешностью менее 5%.

Для оксида графена показана зависимость температуропроводности от размера фракции частиц ОГ. С ростом размера фракции (0,5–14 кДа) наблюдалось уменьшение температуропроводности. В то же время, для всех рассматриваемых фракций ОГ наблюдалось значительное уменьшение температуропроводности с ростом общей концентрации оксида графена, достигая минимального значения при 0.1 мг/л (рис. 8 А). Дальнейшее увеличение содержания оксида графена (до 10 мг/л) в растворе увеличивает температуропроводность дисперсий, что связано с увеличением теплопроводности [6]. Точка пересечения двух прямолинейных участков зависимости  $\tilde{Y}/PA - c$  (рис. 8, Б) соотносится с экстремумом функции  $D(c)$  (см. рис. 8, А), что указывает на смену механизма теплопередачи.

Таким образом, предложенный подход к обработке термолинзового сигнала позволяет выявить границы применимости метода и избежать высокой систематической погрешности в фототермическом анализе дисперсных систем. В целом, это обеспечивает диапазон линейности фототермического сигнала более трех порядков (до 4 порядков для оксида графена).

Дополнительно, анализ результатов термолинзовых измерений температуропроводности и, зависящего от светопоглощения, термолинзового сигнала показал протекание процессов восстановления оксида графена, а также распада оксида графена на кластеры меньшего размера, что было отмечено в работах для других систем [7, 8], но ранее не сообщалось для оксида графена.



**Рис. 8.** Температуропроводность водных дисперсий оксида графена с различной фракцией ОГ (А); (Б) нормированный термолинзовый сигнал для общей фракции ОГ.

Для всех исследованных систем подобраны условия измерений и диапазоны концентраций, в которых зависимость температуропроводности от концентрации линейна. В табл. 1 представлены основные метрологические характеристики определения компонентов высокодисперсных систем при помощи температуропроводности как аналитического сигнала.

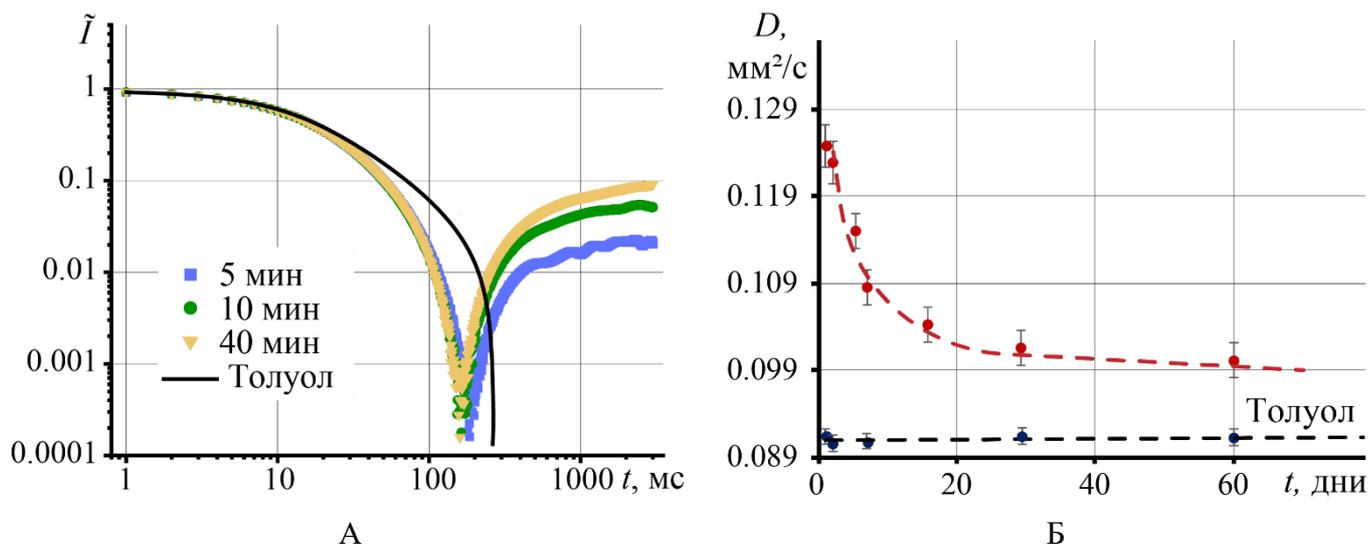
**Таблица 1.** Использование температуропроводности в качестве аналитического сигнала при определении компонентов высокодисперсных систем

Образец	Размер или молек. масса	Диапазон определяемых концентраций	Уравнение градуировочной зависимости*	$R^2$
SiO <sub>2</sub>	7 нм	0,5 – 25 мг/мл	$y = 0.0013 x + 0.129$	0.9899
	12 нм		$y = 0.002 x + 0.128$	0.9718
	22 нм		$y = 0.0017 x + 0.133$	0.9947
Полистирол	65 нм	5 – 30 мг/мл	$y = 0.675 x + 0.0512$	0.9965
	80 нм		$y = 0.0764 x + 0.0391$	0.9503
Оксид графена	1–3 кДа	0,1 – 10 мг/л	$y = 0.0292 x + 0.127$	0.9835
	14 кДа	0,1 – 10 мг/л	$y = 0.0329 x + 0.0735$	0.9773
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 нм	0,1 – 1,0 мг/л	$y = 1 \cdot 10^{-5} x + 0.1391$	0.9763

\* Погрешности коэффициентов градуировочной зависимости не превышают 2%

В целом, продемонстрирована возможность использования температуропроводности в качестве аналитического сигнала в задачах определения размеров наночастиц в широких диапазонах размеров: от нанометров (в случае диоксида кремния и наночасти полистирола) до микрометров (на примере оксида графена), молекулярной массы (0,5–14 кДа), а также концентраций наночастиц от миллиграмм в литре (0,01–10 мг/л на примере объекта с большим светопоглощением, оксида графена) до грамм в литре (0,5–25 г/л для объектов с малым оптическим поглощением, диоксида кремния и наночастиц полистирола). Помимо этого, продемонстрированы возможности термолинзовой спектроскопии в установлении температуропроводности высокодисперсных систем с низким содержанием дисперсной фазы, с малыми значениями случайной и систематической погрешности (менее 10 и 5%, соответственно).

В шестой главе представлены результаты применения ТЛС для исследования растворов замещённых фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов бора. Выбор растворов замещённых фталоцианинов, обоснован тем, что это — вещества с фотохимической активностью, и востребовано биомедицинское применение соединений этого класса после направленного синтеза. Применение предложенных в главах 4 и 5 подходов к обработке и интерпретации результатов фототермических измерений позволило сделать следующие заключения. Усиление термодиффузии (рис. 9, А), со временем облучения и уменьшение термолинзового сигнала указывает на снижение концентрации целевого вещества вследствие протекания фотохимической реакции.



**Рис. 9.** Нормированные кривая переходного процесса установления теплового стационарного состояния (А) и температуропроводность (Б) раствора субпорфиразина бора в толуоле (10 нмоль/л).

В течение двух месяцев наблюдалось уменьшение температуропроводности исследуемых растворов, что указывает на протекание структурообразующих процессов в растворе в результате значительной сольватации молекул фталоцианинов (рис. 9 Б). Использование предложенного в работе нормированного термолинзового сигнала позволило выявить различия в скорости фотохимической реакции для замещённых фталоцианинов лютеция с различными заместителями в параположении, что может быть использовано в задачах исследовании кинетики фотообесцвечивания и для идентификации фталоцианинов.

Таким образом, показан потенциал применения термолинзовой спектроскопии и температуропроводности и зависящего от светопоглощения термолинзового сигнала в качестве аналитических сигналов для дисперсных систем с фотохимическими реакциями, исследования кинетики процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, в результате проведенных исследований оценены инструментальные факторы, влияющие на систематическую и случайную погрешность фототермических измерений вне зависимости от объекта. Найдены условия, которые позволяют снизить инструментальную систематическую погрешность термолинзовых измерений до уровня менее 1%. Показано принципиальное ограничение классической базовой модели Шена–Снука термолинзовой спектроскопии: в измерениях стационарных и переходных сигналов для установления оптических и теплофизических свойств гомогенных и гетерогенных систем для обеспечения

правильности результатов аналитического определения необходимо использовать растворы с оптической плотностью не более 0.035–0.05.

На основании изученных факторов создана экспериментальная установка термолинзового спектрометра, которая измеряет как теплофизические, так и оптические параметры объекта с общей погрешностью менее 1%. Предложен алгоритм термолинзовых измерений дисперсных систем, обеспечивающий погрешность измерения как светопоглощения, так и температуропроводности на уровне менее 5%. Предложенный алгоритм позволяет выявлять эффекты, мешающие измерениям фототермических явлений (прежде всего, термодиффузию) на уровне 0,001%. В целом, это позволило достичь широкого диапазона линейности фототермического сигнала (более трех порядков).

Важным достижением работы, на наш взгляд, является то, что впервые показано использование температуропроводности как аналитического сигнала, связанного с концентрацией. Это может быть использовано для слабопоглощающих дисперсных систем, при оценке молекулярной массы и размера нано- и микрочастиц, а также выявлять процессы дезагрегации и распада дисперсной фазы. При этом для концентраций дисперсной фазы 0,001–10 мг/л (0.01–1 мкмоль/л) достигается относительное стандартное отклонение в условиях воспроизводимости менее 10% при измерениях температуропроводности и менее 5% при использовании светопоглощения в качестве аналитических сигналов.

В целом, в работе предложены условия, параметры измерений и свойства образца, обеспечивающие погрешность определения компонентов высокодисперсных систем (золи наночастиц различной природы, растворы макромолекул): менее 5% (в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л или 0.01–1 мкмоль/л) при использовании оптических параметров в качестве аналитического сигнала и менее 10% (в диапазоне концентраций 0,001–10 мг/л) при измерениях температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала. На основании этого представлены рекомендации по выбору параметров термолинзовых измерений в анализе высокодисперсных систем. Представленные результаты дают возможность расширить границы применимости термолинзовой спектрометрии при решении практических и исследовательских задач высокоточного количественного, анализа дисперсных систем и повысить точность измерений как теплофизических, так и оптических свойств этих систем.

Пока круг исследованных систем весьма ограничен, и требуется расширение числа объектов анализа. Тем не менее, уже сейчас можно прогнозировать, что наибольшее значение полученные результаты могут иметь при мониторинге и при решении задач аналитического контроля дисперсных систем и материалов на их основе. Фактически уже в этой работе при оценке содержания золь синтетических наноматериалов: латекса, оксида графена, диоксида кремния и магнетита проявились такие черты аналитического контроля как установление соответствия образца определенным требованиям, а именно концентрационному и размерному составу и возможность долговременного мониторинга.

В рамках этой работы не было возможности рассмотреть все высокодисперсные системы, важные как для развития методологии самой термолинзовой спектрометрии, так и значимые с практической точки зрения. Так, вне рамок эксперимента остались такие материалы как углеродные нанотрубки, способные образовывать структуры, обладающие существенно большей тепло- и температуропроводностью, чем рассмотренные в работе материалы. Высокодисперсные системы, обладающие помимо светопоглощения и светорассеяния

и другими свойствами, такими как фоточувствительность, или флуоресценция, являются весьма сложными с точки зрения применения ТЛС. Однако достаточная точность определения фталоцианинов дает возможность оценить это направление как достаточно перспективное. Еще одной практически важной и весьма сложной задачей, не входившей в круг рассмотрения в этой работе, — анализ многокомпонентных систем, в том числе и высокодисперсных систем со слабопоглощающей дисперсной фазой и светопоглощающей дисперсионной средой.

Безусловно, работа в этом направлении не может ограничиваться только эмпирическими подходами к проведению фототермических измерений. Как показали эксперименты и интерпретация данных в этой работе, классическая теория (модель) Шена–Снука, показывающая точность, достаточную для истинных растворов (в химическом анализе или аналитическом контроле) или чистых растворителей (в теплофизической диагностике), сама по себе является источником погрешностей для дисперсных систем из-за своих принципиальных ограничений. Расширение возможностей термолинзовой спектроскопии требует развития теории (на основе аналитических выражений или численных методов) и моделей как для общего решения для случая высокодисперсных систем, так и, по крайней мере, для частных практически важных случаев (белки, везикулы, наночастицы определенной природы и др.).

Кроме этого, концепция точности (как совокупности правильности и прецизионности) измерений, то есть основанная только на статистической обработке малых выборок полученных для ограниченного набора условий данных, может привести к неправильной интерпретации результатов термолинзового определения. А это, в свою очередь, приведет к неправильному выбору условий эксперимента для высокодисперсных систем и наночастиц в ТЛС как методически сложном методе. По этой причине, по нашему мнению, требуется метрологическое обеспечение термолинзовой спектроскопии (в том числе и для целей аналитического контроля), основанное на концепциях прослеживаемости и неопределенности измерений (стандарты серии ISO 17020:5725 и ISO/IEC серии 98). Этот подход далеко выходит за рамки поставленных задач работы. Однако в будущем развитие в этом направлении позволит применять ТЛС в комплексном анализе и контроле сложных многокомпонентных систем.

## ВЫВОДЫ

1. Предложены условия, параметры измерений и свойства образца, обеспечивающие погрешность определения компонентов высокодисперсных систем (золи наночастиц различной природы, растворы макромолекул) методом термолинзовой спектроскопии: менее 5% (в диапазоне концентраций 0,001–10 мг/л или 0.01–1 мкмоль/л) при использовании оптических параметров в качестве аналитического сигнала и менее 10% (в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л) при измерениях температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала.
2. В параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии с рассогласованием мод лучей среди инструментальных факторов наибольшее влияние на систематическую погрешность результатов стационарных и времяразрешенных измерений оказывают следующие факторы: изменение поперечной лазерной моды индуцирующего лазера, позиционирование зондирующего луча на детекторе, частота модулятора и фактор рассогласования мод. Учет периодического изменения поперечной лазерной моды и размера перетяжки индуцирующего луча в образце, а также проведение времяразрешенных измерений с

большим значением фактора рассогласования мод (более 3) позволяют снизить систематическую погрешность термолинзовых измерений до уровня менее 1%. Разработанный алгоритм контроля параметров термолинзовых измерений позволяет улучшить прецизионность результатов в условиях воспроизводимости.

3. В параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии с рассогласованием мод лучей среди факторов, связанных с объектом анализа, наибольшее влияние на правильность и прецизионность измерения как светопоглощения, так и температуропроводности играют термодиффузия и конвекция, а также концентрация аналита. Присутствие электролитов на уровне выше 1 мкмоль/л влияет на величину стационарного термолинзового сигнала, что может привести к систематической погрешности более 10% при определении аналита.
4. В стационарных и времяразрешенных измерениях оптических и теплофизических свойств (оптическая плотность, термолинзовый сигнал, характеристическое время развития термолинзы и температуропроводность) гомогенных и гетерогенных систем в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии с рассогласованием мод лучей необходимо использовать объекты с оптической плотностью не более 0.05 (для водных) и не более 0.035 (для органических растворителей).
5. Для водных дисперсных систем диоксида кремния (со средним размером 7–22 нм и концентрацией 0,5–25 мг/мл) и оксида графена (с массой 0,5–14 кДа и концентрацией 0,001–10 мг/л) за счет использования начального участка переходной кривой фототермического нагрева (до 150 мс) и аппроксимации параметра интенсивности зондирующего луча в стационарном состоянии модельной переходной кривой к этому начальному участку кривой систематическая погрешность нахождения светопоглощения и температуропроводности методом термолинзовой спектроскопии составила < 5%.
6. Предложенный алгоритм обработки переходных кривых (нормирование и использование начального участка до 150 мс) в термолинзовой спектроскопии для описания гомогенных и дисперсных систем позволяет выявлять мешающие эффекты (термодиффузию) до уровня 0,001% от общего сигнала, что снижает систематическую погрешность измерения температуропроводности до уровня менее 5%.
7. Предложенный алгоритм обработки времяразрешенных термолинзовых измерений позволяет использовать температуропроводность в качестве аналитического сигнала для определения компонентов высокодисперсных систем. Для диоксида кремния (0,5–25 мг/мл, размер частиц дисперсной фазы 7–22 нм), наночастиц полистирола (0,0005–0,015 % масс., 65 и 80 нм), а также оксида графена (0,1–10 мг/л, 0,5–14 кДа), термолинзовые измерения температуропроводности при мало меняющемся светопоглощении (оптическая плотность 0,035–0,045) позволяют оценивать концентрацию, молекулярную массу или размер дисперсной фазы, а также выявлять процессы агрегации или распада дисперсной фазы.
8. Мощность излучения индуцирующего лазера и корректный выбор диапазона оптических плотностей и термолинзового сигнала влияют на случайную погрешность фототермических измерений гомогенных и дисперсных систем (золи наночастиц различной природы, агрегаты макромолекул). Для достижения относительного стандартного отклонения в условиях воспроизводимости менее 10% при измерениях температуропроводности

и менее 5% при использовании оптических параметров в качестве аналитических сигналов необходимо использовать диапазон концентраций 0,001–10 мг/л (0.01–1 мкмоль/л).

9. Для растворов замещенных фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов бора на уровне концентраций 10 нмоль/л использование фототермических измерений температуропроводности и светопоглощения позволило установить протекание процессов фотообесцвечивания, сольватации и структурообразования в органических растворах.

### Цитируемая литература

1. Shen J., Lowe R.D., Snook R.D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry // *Chemical Physics*. 1992. V. 165. № 2-3. P. 385.
2. Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Proskurnin M.A., в *Nanomaterials*, 2023.
3. Mathew R.M., Zachariah E.S., Jose J., Thomas T., John J., Titus T., Unni N.G., Mathew S., Mujeeb A., Thomas V. Synthesis, characterization and evaluation of tunable thermal diffusivity of phosphorus-doped carbon nanodot // *Applied Physics A*. 2020. V. 126. № 11. P. 828.
4. Nideep T.K., Ramya M., Nampoori V.P.N., Kailasnath M. The size dependent thermal diffusivity of water soluble CdTe quantum dots using dual beam thermal lens spectroscopy // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2020. V. 116.
5. Thomas L., John J., Kumar B.R., George N.A., Kurian A. Thermal Diffusivity of Gold Nanoparticle Reduced by Polyvinyl Alcohol Using Dual Beam Thermal Lens Technique // *Materials Today: Proceedings*. 2015. V. 2. № 3. P. 1017.
6. Jiménez-Pérez J.L., López-Gamboa G., Sánchez-Ramírez J.F., Correa-Pacheco Z.N., Netzahual-Lopantzi A., Cruz-Orea A. Thermal Diffusivity Dependence with Highly Concentrated Graphene Oxide/Water Nanofluids by Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Technique // *International Journal of Thermophysics*. 2021. V. 42. № 7. P. 107.
7. Gómez-Mancebo M.B., Fernández-Martínez R., Ruiz-Perona A., Rubio V., Bastante P., García-Pérez F., Borlaf F., Sánchez M., Hamada A., Velasco A., Ryu Y.K., Calle F., Bonales L.J., Quejido A.J., Martínez J., Rucandio I., в *Nanomater*, 2023.
8. Gallegos-Perez W.R., Reynosa-Martinez A.C., Soto-Ortiz C., Angelica Alvarez-Lemus M., Barroso-Flores J., Garcia Montalvo V., Lopez-Honorato E. Effect of UV radiation on the structure of graphene oxide in water and its impact on cytotoxicity and As(III) adsorption // *Chemosphere*. 2020. V. 249. P. 126160.

### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

**Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 Аналитическая химия:**

1. Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Thermal diffusivity of aqueous dispersions of silicon oxide nanoparticles by dual-beam thermal lens spectrometry // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, N. 6. P. 1006. <https://doi.org/10.3390/nano13061006>. ИФ (Web of Science, JIF) – **4,400**. 70%. 1,188 п.л.
2. Khabibullin V.R., Franko M., Proskurnin M.A. Accuracy of measurements of thermophysical parameters by dual-beam thermal-lens spectrometry // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, № 3. P. 430. <https://doi.org/10.3390/nano13030430>. ИФ (Web of Science, JIF) – **4,400**. 70%. 1,875 п.л.
3. Khabibullin V.R., Ratova D.-M.V., Stolbov D.N., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. The thermophysical and physicochemical properties of the aqueous dispersion of graphene oxide dual-beam thermal lens spectrometry // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, N. 14. P. 2126. <https://doi.org/10.3390/nano13142126>. ИФ (Web of Science, JIF) – **4,400**. 60%. 1,188 п.л.
4. Khabibullin V.R., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Features of High-Precision Photothermal Analysis of Liquid Systems by Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry // *Nanomaterials*. 2024. V. 14, N. 19. P. 1586. doi:10.3390/nano14191586 ИФ (Web of Science, JIF) – **4,400**. 40%. 1,688 п.л.

5. Proskurnin M.A., **Khabibullin V.R.**, Usoltseva L.O., Vyrko E.A., Mikheev I.V., Volkov D.S. Photothermal and optoacoustic spectroscopy: current state and outlooks // *Physics Uspekhi*. 2022. V. 65, N. 1. P. 270-312. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.05.038976>. ИФ (Web of Science, JIF) – **3,100**. 20%. 2,625 п.л.
6. **Khabibullin V.R.**, Usoltseva L.O., Galkina P.A., Galimova V.R., Volkov D.S., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Measurement precision and thermal and absorption properties of nanostructures in aqueous solutions by transient and steady-state thermal-lens spectrometry // *Physchem*. 2023. V. 3, № 1. P. 156–197. <https://doi.org/10.3390/physchem3010012>. ИФ (Scopus CiteScore) – **1,400**. 30%. 2,625 п.л.
7. **Khabibullin V.R.**, Gorbunova E.A., Dubinina T.V., Proskurnin M.A. Possibilities of Thermal Lens Spectrometry in the Analysis of p-Chlorophenoxy Substituted Lutetium Phthalocyanine // *Macroheterocycles*. 2024. V. 17. №.3. P. 205-212. <https://doi.org/10.6060/mhc245880d>. ИФ (РИНЦ) - **0,860**, 60%. 0,438 п.л.

### Иные публикации

1. **Хабибуллин В.Р.**, Волков Д.С., Прокурнин М.А. Правильность определения теплофизических свойств растворителей методом двухлучевой термолинзовой спектроскопии / XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022". Москва, Россия. 2022. С.99.
2. **Khabibullin V.R.**, Volkov D.S., Proskurnin M.A. Correctness of assessment of thermophysical properties of solvents by dual-beam thermal-lens spectrometry / 21st International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena / Bled, Slovenia. 2022. P.67 (<https://heyzine.com/flip-book/ae82c5ef9b.html#page/78>)
3. **Хабибуллин В.Р.**, Вyrko E.A., Волков Д.С., Прокурнин М.А. Термооптическая спектроскопия объектов сложного состава. IV Съезд аналитиков России / Москва, Россия. 2022. С. 254
4. **Хабибуллин В.Р.**, Прокурнин М.А. Определение теплофизических свойств водных дисперсий наночастиц оксида кремния методом термолинзовой спектроскопии / Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». М., Россия. С. 87 ([https://lomonosov2023.chem.msu.ru/uploads/Proceedings\\_chemlomo2023.pdf](https://lomonosov2023.chem.msu.ru/uploads/Proceedings_chemlomo2023.pdf)).
5. **Khabibullin V.R.**, Shevchenko N.N., Proskurnin M.A. Analysis of thermal and optical properties of aqueous dispersions of polystyrene nanoparticles by thermal lens spectrometry / Вторая Всероссийская конференция с международным участием «Микропластик в науке о полимерах». Великий Новгород, Россия. 2024. С. 66 ([https://microplastics.ru/wp-content/uploads/2024/10/sbornik-tezisev-2024\\_rus.pdf](https://microplastics.ru/wp-content/uploads/2024/10/sbornik-tezisev-2024_rus.pdf)).

### Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой аналитической химии, д.х.н., доц., проф. РАН Прокурнину М.А. за помощь в постановке задач, обсуждении результатов исследований, а также за проявленное терпение и поддержку; к.х.н., доц. Михееву И.В. и к.х.н., в.н.с. Волкову Д.С. за помощь и активное участие в обсуждении результатов исследований; к.х.н., в.н.с. Дубининой Т.В. и к.х.н., м.н.с. Горбуновой Е.А. за предоставление образцов фталоцианинов и активную совместную работу; д.х.н., проф. Штыкову С.Н. и его научной группе за предоставление образцов наночастиц магнетита и проявленный интерес к работе; к.х.н., с.н.с. Шевченко

*Н.Н. за предоставление образцов наночастиц полистирола и проявленный интерес к работе.*

*Автор выражает благодарность за финансовую поддержку выполненных исследований в рамках гранта Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546) «Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения».*