

Современная аналитическая термооптическая спектроскопия

М.А.Проскурнин, М.Ю.Кононец

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет и факультет фундаментальной медицины
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–4675

Рассмотрены основные направления исследований в области термооптической спектроскопии, непосредственно или косвенно связанных с аналитической химией. Отмечены достоинства и недостатки термооптических методов. Особое внимание уделено сочетанию термооптической спектроскопии с такими методами, как хроматография, методы проточного анализа, капиллярного электрофореза и др. Обсуждены перспективы развития аналитической термооптической спектроскопии.

Библиография — 606 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1235
II. Общая характеристика методов термооптической спектроскопии	1236
III. Области применения аналитической термооптической спектроскопии	1246
IV. Изучение поверхностей раздела в конденсированных системах	1256
V. Заключение	1260

I. Введение

Первая работа по аналитической термооптической спектроскопии¹ была опубликована 25 лет тому назад. Для аналитических методов это довольно значительный срок. За это время должны определиться их «статус», место в ряду других методов и наметиться перспективы развития. Характерной чертой современного состояния исследований в области термооптической спектроскопии является отход от повторения спектрофотометрических методик и разработка специфических термооптических методик анализа.^{2–17} При этом все больше внимания уделяется не только наиболее распространенному методу — термолинзовой спектроскопии, — но и другим методам: спектроскопии мираж-эффекта,^{2, 5, 7, 8} методу термопризмы,^{4, 5, 16} фототермической рефрактометрии,^{2, 4, 7, 8, 10, 11, 16} фототермической интерферометрии.^{4, 17} Распределение исследований в области термооптической спектроскопии по основным применяемым методам в период с 1997 по 2002 г. было следующим: термолинзовая спектроскопия — 43%, фототермическое отклонение — 27%, фототермическая радиометрия — 12%, фототермическое перемещение — 9%, фототермическая интерферометрия — 4%,

термолинзовая микроскопия — 4%, фототермическая рефрактометрия — 1%. Поэтому можно говорить о возникновении целого направления — аналитической термооптической спектроскопии. Четко прослеживается тенденция использования термооптических методов в фундаментальных исследованиях, где в наибольшей мере проявляются их достоинства как неинвазивных высокочувствительных методов молекулярной оптической спектроскопии поглощения.^{6, 15, 17, 18} Число работ, посвященных термооптическим методам, неуклонно возрастает и в период с 1998 по 2003 г. составило ~300 статей за год (рис. 1).

В предлагаемом обзоре проанализировано современное состояние термооптической спектроскопии и ее приложения

М.А.Проскурнин. Кандидат химических наук, руководитель группы термолинзовой спектроскопии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095) 939–3514, e-mail: proskurnin@rbcmail.ru

М.Ю.Кононец. Кандидат химических наук, научный сотрудник факультета фундаментальной медицины МГУ. Телефон: (095) 932–9909, e-mail: kononets@analyt.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: методы лазерной термооптической и фототермической спектроскопии, комплексообразование переходных металлов в растворах, кинетические методы анализа, математическая обработка результатов анализа.

Дата поступления 22 сентября 2003 г.

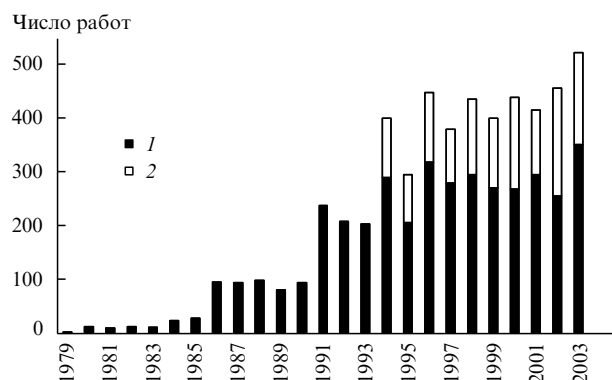


Рис. 1. Изменение числа статей (1) в области термооптической спектроскопии в реферируемых журналах за период с 1979 по 2003 г., а также числа тезисов докладов (2) на конференциях, посвященных термооптической и фотоакустической спектроскопии, аналитической химии, хроматографии, капиллярному электрофорезу и микроаналитическим системам за период с 1994 по 2003 г.

в аналитической химии и смежных областях за последние 10–15 лет. Показано, что сочетание термооптической спектроскопии с другими современными методами анализа (прежде всего хроматографией, методами проточного анализа и капиллярного электрофореза, кинетическими методами), позволяет расширить круг определяемых веществ и повысить чувствительность измерений. Рассмотрены новые области использования термооптической спектроскопии в аналитической химии и химическом анализе — разработка компактных термооптических и фотометрических приборов (химических микрочипов и интегрированных систем микроанализа) на основе термооптического детектирования, анализ медицинских и биологических препаратов, а также молекулярный анализ поверхности и объемно поглощающих твердых тел. На наш взгляд, обзор основных методов и приложений современной термооптической спектроскопии может быть интересен не только химикам-аналитикам, но и специалистам в области физической химии, биохимии, химии и физики поверхности и лазерной химии.

II. Общая характеристика методов термооптической спектроскопии

1. Теоретические основы термооптической спектроскопии

Методы термооптической (фототермической) спектроскопии основаны на регистрации изменений показателя преломления, вызванных поглощением электромагнитного излучения (рис. 2).^{2–5,7,8}

В основе всех термооптических методов лежит эффект превращения поглощаемого излучения в тепло. Вначале облучаемый объект поглощает излучение, при этом его атомы или молекулы переходят в возбужденное состояние, затем происходит релаксация возбужденного состояния. Релаксация может происходить несколькими путями. Для целей термооптической спектроскопии основной интерес представляет безызлучательная релаксация, при которой поглощенное излучение превращается в тепло. При этом в облучаемом объекте устанавливается пространственное распределение температуры, соответствующее пространствен-

ному распределению энергии в падающем излучении. Распределение температуры в свою очередь приводит к возникновению оптической анизотропии — неравномерного пространственного распределения показателя преломления. Распределение показателя преломления вызывает изменение длины оптического пути, вследствие чего образуется оптический элемент. Характеристики этого элемента и составляют основу термооптического сигнала.

При использовании лазерного излучения в методах термооптической спектроскопии помимо высокой интенсивности очень важен его модовый состав — определенное пространственное распределение энергии в луче. В этом случае термооптический эффект оказывается регулярным: он приводит к образованию в изотропной до облучения среде оптического элемента, подобного по своему действию линзе, призме, дифракционной решетке и т.п.^{2,4,6,7} Данные об образующихся термооптических элементах, измеряемых сигналах, методах их регистрации и областях применения приведены в табл. 1.

Теорию термооптической спектроскопии можно разделить на три части, описывающие следующие стадии:⁴

- 1) поглощение индуцирующего излучения с образованием поля температуры;
- 2) формирование поля показателя преломления в соответствии с распределением температуры;
- 3) влияние термооптического элемента на проходящее излучение.

Ключевой задачей является расчет изменения температуры, которое в наибольшей степени зависит от термооптических свойств образца, его тепловой и оптической структуры. Расчет изменений в зондирующем луче при его прохождении через термооптический элемент — тривиальная задача, способы решения которой детально разработаны.⁴

Рассмотрим объект конечной толщины, облученный лазерным лучом с ТЕМ₀₀-модой (гауссово распределение интенсивности в поперечном сечении), т.е. обладающим радиальной симметрией интенсивности и описываемый соотношением⁴

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2}\right), \quad (1)$$



Рис. 2. Основные фототермические эффекты, которые возникают в конденсированных средах, облучаемых лазером, и методы их детектирования.

Таблица 1. Основные термооптические методы и их характеристики.

Название метода	Термооптический элемент	Сигнал	Детектор	Объекты; области применения
Термолинзовая спектрометрия	Рассеивающая сферическая линза	Изменение расходимости зондирующего луча (фокусное расстояние линзы)	Фотодиод, фотоэлектронный умножитель или многоканальный фотодетектор	Аналитическое определение микроколичеств, детекторы в хроматографии, дистанционное зондирование
Времяразрешенная термолинзовая спектрометрия	Рассеивающая сферическая линза	Угол наклона кривой развития термолинзы	Фотодиод, фотоэлектронный умножитель	Жидкости и газы; детектор в хроматографии
Фототермическая рефрактометрия	Рассеивающая цилиндрическая линза	Изменение расходимости зондирующего луча (фокусное расстояние линзы)	Фотодиод, фотоэлектронный умножитель или многоканальный фотодетектор	Жидкости; локальный анализ, анализ проб малого объема (10^{-12} – 10^{-14} л), детекторы в хроматографии и капиллярном электрофорезе
Фототермическое отклонение (мираж-эффект)	Псевдопризма в среде, непосредственно контактирующей с образцом	Отклонение зондирующего луча	Позиционно-чувствительный детектор	Газы, поверхности конденсированных сред; детекторы в капиллярной хроматографии
Фототермическое перемещение	Зеркало (искривление поверхности образца)	Пространственное смещение зондирующего луча	То же	Дефектоскопия поверхностей и приповерхностных слоев
Фототермическая радиометрия	Флуктуации температуры на поверхности образца	Тепловое излучение поверхности	ИК-Детектор, синхронный усилитель	Дистанционное зондирование поверхностей, исследования быстро протекающих процессов
Фототермическая микроскопия	Изменения распределения показателя преломления	Амплитуда и фаза зондирующего луча или термолинзовый сигнал	Сканирующий фотодетектор	Микроскопический анализ поверхностей, биологических культур и тканей, анализы <i>in situ</i>
Термодифракционная спектрометрия	Пространственная дифракционная решетка	Дифракционная картина в зондирующем луче	То же	Конденсированные среды; исследования механизмов реакций
Фототермическая интерферометрия	Изменения распределения показателя преломления	Амплитуда и фаза зондирующего луча	Интерферометр Маха – Зандера, Фабри – Перо, Жамена – Лебедева	Измерение скоростей потоков, измерение поверхностного поглощения, исследование ДНК и белков

где $I(r)$ и P_e — интенсивность на расстоянии r от центра луча и полная мощность индуцирующего луча соответственно, ω_{0e} — радиус перетяжки индуцирующего луча. Пространственное распределение тепла в этом объекте в отсутствие излучательных потерь задается трехмерным дифференциальным уравнением термодиффузии

$$C_p \rho \frac{d}{dt} [\Delta T(r, z, t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r, z, t)] = Q(r, z, t). \quad (2)$$

Здесь C_p — теплоемкость, ρ — плотность среды, k — коэффициент теплопроводности, $\Delta T(r, z, t)$ — изменение температуры образца по отношению к начальному уровню (температуре окружающей среды), z — координата по оси, совпадающей с направлением распространения луча, t — время, $Q(r, z, t)$ — теплота, выделяемая при поглощении лазерного излучения с ТЕМ₀₀-модой в единичном объеме за единицу времени

$$Q(r, z, t) = 2\pi\alpha(z)I(r)rdr, \quad (3)$$

$\alpha(z)$ — линейный коэффициент поглощения образца.

Для учета различного рода побочных процессов в уравнение термодиффузии легко ввести описывающие их дополнительные члены. Характеристические особенности для конкретного эксперимента задают граничными условиями, необходимыми для решения уравнения теплопереноса. Подобрав подходящие условия, можно снизить пространственную размерность уравнения термодиффузии. Решением этого уравнения является пространственная и временная зависимости роста температуры в области возбуждения $\Delta T(r, z, t)$. Решение уравнения термодиффузии выражается в

рамках формализма функций Грина.⁴ При использовании импульсных лазеров переносом тепла часто пренебрегают, поскольку время распространения тепловой волны значительно превышает длительность лазерного импульса. В этом случае считают, что пространственное распределение температуры в образце точно соответствует пространственному распределению энергии в падающем импульсе.⁴ При возбуждении непрерывным излучением теплоперенос, наоборот, является основным механизмом формирования сигнала.

Распределение показателя преломления $n(r, z, t)$, т.е. непосредственно термооптический элемент, обычно описывают следующим приближенным уравнением:¹⁹

$$n(r, z, t) \approx n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, z, t), \quad (4)$$

где n_0 — показатель преломления невозбужденного образца. В простейшем случае изменение длины оптического пути зависит только от показателя преломления, например как в жидкостях. Однако для твердых образцов иногда учитывают дополнительное увеличение оптического пути, возникающее из-за их расширения при нагреве. В этом случае профиль теплового расширения образца в области возбуждения соответствует профилю интенсивности падающего излучения. Данный эффект описывается общим уравнением длины оптического пути (s)^{17,20}

$$\frac{ds}{dQ} = \frac{1}{\rho C_p} \frac{ds}{dT}. \quad (5)$$

Температурная зависимость длины оптического пути связана с изменением показателя преломления $n(T)$ и с удлинением образца $l(T)$ уравнением

$$s(T) = n(T)l(T).$$

Распределение изменения длины оптического пути (или показателя преломления) задает сдвиг фазы проходящего через область возбуждения зондирующего электромагнитного излучения: при сдвиге фазы меняется распределение интенсивности излучения в плоскости детектора. Изменение интенсивности зондирующего луча в плоскости детектора наиболее точно устанавливают с помощью методов дифракционной оптики. Точное решение при таком подходе находят путем определения суперпозиционного интеграла Гюйгенса–Френеля. Прямое решение системы уравнений (2)–(5) является весьма сложным и громоздким. Наиболее простые выражения получают при использовании приближений дифракции Фраунгофера и Френеля, получивших название детектирования в дальней и ближней зонах соответственно. В термолинзовой спектроскопии наряду с дифракционной моделью представления термооптического сигнала иногда используют более простые модели, например параболическую¹⁹ и параксиальную абберационную.⁴

Из сказанного выше следует, что математический аппарат термооптической спектроскопии весьма сложен, поэтому аналитический вывод точного и одновременно простого и понятного выражения для термооптического сигнала обычно невозможен. На практике для моделирования сигнала часто применяют численные методы.

Теория термооптической спектроскопии твердых тел и гетерогенных материалов значительно отличается от теории термооптической спектроскопии гомогенных образцов. Теплота распространяется в разных слоях или областях твердого тела и может также передаваться в газ или жидкость, окружающие образец. Чтобы получить описание результирующего изменения температуры, необходимо моделировать термодиффузию.⁴

Сложность трехмерной термодиффузии, а также изменения температуры и показателя преломления, происходящие в твердых образцах, вынуждают исследователей искать другой подход для описания сигнала фототермической спектроскопии.⁴ При этом учитывается, что, во-первых, пространственная анизотропия показателя преломления, обуславливающая фототермический сигнал, не обязательно определяется интенсивностью источника: она гораздо больше зависит от анизотропии самого образца. Во-вторых, чаще всего невозможно получить точное решение уравнения термодиффузии для заданной геометрии оптической схемы.⁴ Наоборот, гетерогенная природа образца и источника возбуждения будут определять эту геометрию. Затем с помощью выбранной схемы можно исследовать термодиффузию и результирующие изменения температуры и показателя преломления обычным способом.⁴ Вместо решения уравнений термодиффузии для специфической геометрии оптической схемы, как обычно поступают в случае гомогенных образцов, используют экспериментальные данные и информацию, полученную при решении для специально выбранных геометрических условий, чтобы выявить трехмерную структуру исследуемого материала.⁴

2. Термолинзовая спектроскопия

Среди термооптических методов наиболее распространен метод термолинзовой спектроскопии,^{1–18, 21–71} основанный на периодическом образовании линзоподобного элемента в среде, поглощающей лазерное излучение с ТЕМ₀₀-модой. Фокусное расстояние образующейся термолинзы зависит от оптической плотности исследуемого образца. Основные

достоинства этого метода: можно исследовать объекты во всех агрегатных состояниях и проводить дистанционные измерения, а также относительная простота аппаратного оформления. Сигнал термолинзы зависит от температурного градиента показателя преломления и коэффициента теплопроводности исследуемой среды. Наибольший термолинзовый эффект наблюдается в неполярных и малополярных органических жидкостях.³ Подчеркнем, что это характерно и для других термооптических эффектов. Для термолинзового эффекта подробно разработаны физические модели.^{54–60}

Если лучи двух лазеров коаксиальны (сферическая линза), метод называется собственно термолинзовой спектроскопией. Схема формирования и детектирования термолинзового сигнала представлена на рис. 3. Стационарный термолинзовый сигнал (ϑ) при полностью развившейся термолинзе рассчитывают либо как изменение интенсивности зондирующего луча на детекторе

$$\vartheta \equiv \frac{I_p(0) - I_p(\infty)}{I_p(\infty)}, \quad (6)$$

где $I_p(0)$ — интенсивность в центре зондирующего луча на детекторе в начальный момент времени ($t = 0$), до образования термолинзы; $I_p(\infty)$ — интенсивность в центре зондирующего луча при полностью развившейся термолинзе ($t \rightarrow \infty$), либо как относительное уширение зондирующего луча в плоскости детектора

$$\vartheta = \frac{\omega_{2p}^2(\infty) - \omega_{2p}^2(0)}{\omega_{2p}^2(\infty)}. \quad (7)$$

Развитие термолинзы в образце за один цикл работы прерывателя (модулятора) индуцирующего луча (или единичный лазерный импульс) описывается времяразрешенным термолинзовым сигналом, представляющим собой мгновенное относительное значение интенсивности зондирующего луча в центре детектора — $I_p(t)/I_p(0)$. Поглощение зондирующего луча в образце полагается пренебрежимо малым.

В случае жидкостей и изотропных твердых тел для описания термолинзового сигнала обычно используют дифракционную теорию, в рамках которой связь термолинзового сигнала с оптической плотностью образца описывается следующим выражением:

$$\vartheta = (1 - 2.303AE_0P_eB)^2 - 1, \quad (8)$$

где A — оптическая плотность образца, P_e — мощность индуцирующего излучения, E_0 — фактор увеличения чувствительности термолинзовой спектроскопии по сравнению с чувствительностью традиционной спектрофотометрии для единичной мощности индуцирующего излучения

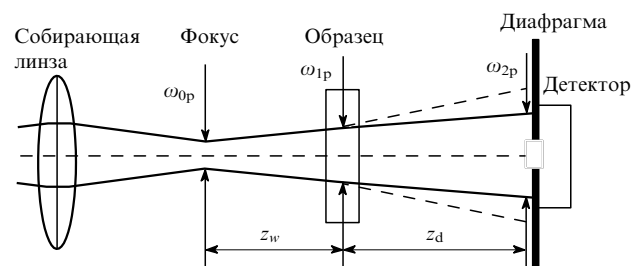


Рис. 3. Схема распространения зондирующего луча.

ω_{0p} , ω_{1p} , ω_{2p} — радиусы зондирующего луча в перетяжке, в образце и в плоскости детектора соответственно; z_w — расстояние между перетяжкой зондирующего лазера и образцом; z_d — расстояние между образцом и плоскостью детектора.

$$E_0 = -\frac{dn/dT}{\lambda_e k}, \quad (9)$$

(dn/dT — температурный градиент показателя преломления, λ_e — длина волны излучения индуцирующего лазера, k — коэффициент теплопроводности), B — геометрическая константа термолинзового спектрометра

$$B = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2mV}{1+2m+V^2} \right), \quad (10)$$

V — расстояние между перетяжкой зондирующего луча и кюветой с образцом (в единицах конфокальных расстояний зондирующего лазера)

$$V = \frac{z_\omega}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{z_d} \left[\left(\frac{z_\omega}{z_{cp}} \right)^2 + 1 \right], \quad (11)$$

m — соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в образце

$$m = \left(\frac{\omega_{lp}}{\omega_{0e}} \right)^2 = \left(\frac{\omega_{0p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{z_\omega}{z_{cp}} \right)^2 \right]^2, \quad (12)$$

где ω_{0e} и ω_{0p} — радиусы перетяжки индуцирующего и зондирующего лазеров соответственно, z_{cp} — конфокальный параметр зондирующего лазера.

Для неизотропных твердых тел дифракционная модель термолинзового эффекта неприменима, так как она не позволяет получить аналитическое выражение ни для времяразрешенного, ни для стационарного термолинзового сигнала.⁷²

При количественной регистрации термолинзового эффекта можно определять оптическую плотность до уровня $y \cdot 10^{-8}$, концентрацию до $y \cdot 10^{-12} \div y \cdot 10^{-10}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.^{6, 13, 21–43, 58, 62–71, 73–93}). В целом чувствительность термолинзовой спектроскопии на 2–4 порядка превышает чувствительность традиционной спектрофотометрии.

Для изотропных образцов времяразрешенный термолинзовый сигнал в рамках дифракционной модели описывается следующим выражением:

$$\frac{I_p(t)}{I_p(0)} = \left(1 - \frac{2.303 E_0 P_e A}{2} \times \right. \quad (13) \\ \left. \times \arctg \left\{ \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right\} \right)^2 + \\ + \left(\frac{2.303 E_0 P_e A}{4} \ln \left\{ \frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right\} \right)^2,$$

где t_c — характеристическое время развития термолинзы

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \quad (14)$$

D — температуропроводность образца.

Времяразрешенная термолинзовая спектроскопия основана на регистрации зависимости фокусного расстояния развивающейся термолинзы от времени. Время отклика метода 0.1–1 мс, что примерно на порядок меньше, чем при стационарных термолинзовых измерениях.^{78, 94–98} Времяразрешенную термолинзовую спектроскопию используют как метод детектирования в хроматографии или для регистрации кинетических процессов.

В настоящее время применительно к термолинзовой спектроскопии развивается разностный (двухкюветный)

вариант измерений, в котором фоновый сигнал компенсируется за счет образования термолинзы в двух последовательно установленных кюветах. В таком варианте перед перетяжкой индуцирующего лазера симметрично ставят вторую кювету с раствором сравнения.^{30, 99–105} В этой кювете образуется термолинза, сигнал которой (см. уравнение (6)) пропорционален поглощению примесей, ответственных за фоновый сигнал. Термолинзовый сигнал во второй кювете можно представить как сумму термолинзовых сигналов анализируемого компонента и фона, а рассеивающую термолинзу, образовавшуюся в этой кювете, можно рассматривать как суперпозицию двух термолинз с фокусными расстояниями, зависящими от поглощения анализируемых компонентов и примесей. Таким образом, действие термолинзы в первой кювете компенсирует уширение зондирующего луча, возникающее за счет поглощения примесей в симметрично установленной второй кювете с анализируемым раствором. Регистрируемый сигнал в таком случае будет зависеть только от поглощения анализируемого компонента во второй кювете. О преимуществе двухкюветного варианта измерений перед традиционным однокюветным свидетельствует тот факт, что предел обнаружения железа(II) по его реакции с 1,10-фенантролином снижен в 5 раз (20 нмоль $\cdot$ л $^{-1}$), а нижняя граница определяемых содержаний — почти в 10 раз (40 нмоль $\cdot$ л $^{-1}$).⁹⁹

3. Фототермическая рефрактометрия

Если лучи индуцирующего и зондирующего лазеров в оптической схеме термолинзовых измерений перпендикулярны друг другу (цилиндрическая линза), метод называют скрещенно-лучевой термолинзовой спектроскопией или фототермической рефрактометрией.^{49, 106–111} Он обладает такими же характеристиками чувствительности, что и термолинзовая спектроскопия, но позволяет детектировать абсолютные количества до нескольких десятков молекул поглощающих веществ в объеме $y \cdot 10^{-18} \div y \cdot 10^{-15}$ л (область пересечения лучей).

Вследствие высокого пространственного разрешения фототермическую рефрактометрию используют в капиллярной хроматографии, методах капиллярного электрофореза и локального анализа жидкостей.^{49, 106–117} Однако в аппаратном оформлении оптические схемы в фототермической рефрактометрии более громоздки по сравнению с параллельно-лучевой схемой и характеризуются значительно более сложной математической моделью, описывающей связь регистрируемого сигнала с геометрическими параметрами оптической схемы. Кроме того, данный режим регистрации термолинзового сигнала неудобен для проведения анализа в объеме более 0.1 мл, так как с ростом оптической плотности образца и длины оптического пути происходит значительное уменьшение энергии луча индуцирующего лазера, доходящей до области пересечения лучей, что приводит к сужению диапазона линейной зависимости рефрактометрического сигнала (диапазона линейности).¹¹⁸

Дополнительный импульс развитию фототермической рефрактометрии дает использование детектирования термолинзы в ближней зоне (расстояние от образца до детектора 10 см).^{109–111} Результаты показали, что детектирование в таких условиях соответствует детектированию в капиллярах, поскольку при этом устраняются краевые эффекты, вызванные интерференцией луча зондирующего лазера на стенках капилляра, и воспроизводимость измерений существенно возрастает. Кроме того, при таком подходе получают компактные схемы приборов, что позволило создать прототип детектора для капиллярного электрофореза (рис. 4).

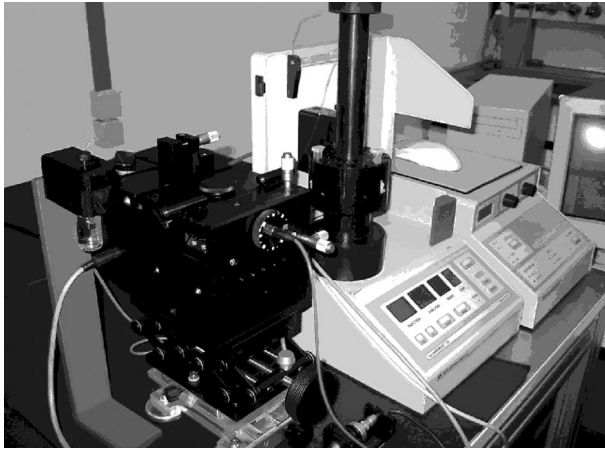


Рис. 4. Фотография прототипа детектора для капиллярного электрофореза, в основе работы которого лежит метод фототермической рефрактометрии.

Опубликовано с разрешения докторов В.Фаубеля (Научный центр Карлсруэ, Германия) и У.Пюелль (Марбургский университет, Германия).

4. Термолинзовая спектроскопия при полном внутреннем отражении индуцирующего луча

Термолинзовая спектроскопия в условиях полного внутреннего отражения (аналог флуоресцентной спектроскопии в условиях полного внутреннего отражения) представляет собой до сих пор практически не использованное мощное средство исследования поверхностей раздела (жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело и др.) в случае наногаммовых содержаний реагентов.^{119, 120} Метод основан на обеспечении условий, при которых лазерный луч, индуцирующий термолинзу, испытывает полное внутреннее отражение от поверхности раздела фаз, что позволяет детектировать термооптические эффекты, развивающиеся фактически только на границе раздела фаз. С учетом того, что термолинзовая спектроскопия как метод молекулярной абсорбционной спектроскопии пригодна для большего числа соединений, чем методы, основанные на флуоресценции, возможности данного метода велики, хотя пока он находится в стадии становления.

5. Фототермическое отклонение и фототермическое перемещение

Следующими по распространенности после метода термолинзовой спектроскопии являются спектроскопия мираж-эффекта (термодефлекционная спектроскопия, термопризма)^{5, 51, 121–153} и спектроскопия фототермического перемещения (термозеркало).^{154–170} Эти методы наиболее часто реализуют в чисто тепловом варианте с возбуждением ИК-излучением, что прежде всего связано с исследованиями полупроводниковых и полимерных материалов. Лишь частично данные методы применяют при селективном возбуждении в оптическом диапазоне.

Данные методы основаны на изменении оптических характеристик поверхности и приповерхностного слоя окружающей среды при нагреве исследуемого образца индуцирующим лазером. В жидкой или газообразной среде, непосредственно контактирующей с таким образцом, образуется термооптический элемент, действующий подобно призме на излучение, которое распространяется вдоль поверхности образца. Одновременно с этим происходит теп-

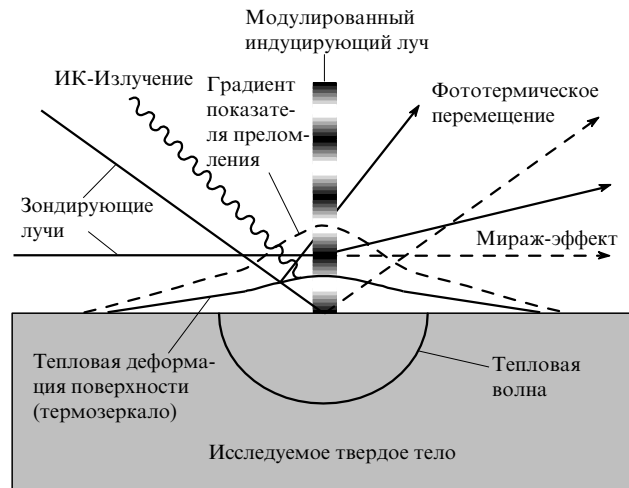


Рис. 5. Термооптические эффекты, возникающие при лазерном возбуждении поверхности.

ловая деформация облучаемой поверхности, приводящая к ее искривлению. Зондирующий лазерный луч, проходящий параллельно поверхности (мираж-эффект) или падающий на поверхность под определенным углом (термозеркало), отклоняется на некоторый угол от первоначального направления под действием термопризмы или отражается от искривленной поверхности и уширяется. Величина возникающих при нагреве возмущений связана с поглощающей способностью и тепловыми свойствами исследуемой поверхности и зависит от тепловых свойств (теплоемкости, теплопроводности) окружающей среды. Схема возникновения описанных термооптических эффектов представлена на рис 5.

В методах спектроскопии мираж-эффекта и фототермического перемещения в основном применяют позиционно-чувствительные оптические детекторы, например фотодиодные матрицы или видеокамеры. Аналитическим сигналом может служить угол ϕ (или расстояние), на который отклоняется зондирующий луч. Такой сигнал называют амплитудным, так как он характеризует амплитуду смещения зондирующего луча относительно невозбужденного состояния поверхности.

Существует ряд уравнений, описывающих фототермическое отклонение, вид которых зависит от цели исследования и фазового состояния исследуемой среды. При исследованиях поверхностей твердых тел и газовых сред используют уравнение⁵

$$\phi = -\frac{dn}{dT} \frac{\alpha l P_e}{\pi^2 \psi \rho C_p \omega_{e0}^2} \left(-\frac{2x_0}{\omega_{e0}^2} \right) \exp \left(-\frac{x_0}{\omega_{e0}^2} \right). \quad (15)$$

Это уравнение справедливо, если индуцирующий и зондирующий лучи взаимно перпендикулярны (схема 1). При исследовании слабопоглощающих сред направления распространения индуцирующего и зондирующего лучей в образце составляют острый угол (схема 2). В этом случае используют следующее уравнение:⁴

$$\phi = -\frac{dn}{dT} \frac{\alpha l P_e}{2\pi k x_0} \left\{ 2 \exp \left[-\frac{2x_0^2}{\omega_{e0}^2 (1 + 1/\psi t_c)} \right] - \exp \left[-\frac{2x_0^2}{\omega_{e0}^2 (1 + 2/\psi t_c)} \right] - \exp \left(-\frac{2x_0}{\omega_{e0}^2} \right) \right\}. \quad (16)$$

Здесь α — линейный коэффициент поглощения слоя образца, формирующего термооптический сигнал; l — толщина

поглощающего слоя; ψ — частота прерывателя; x_0 — так называемое расстояние взаимодействия — расстояние между поверхностью исследуемого образца и параллельным ей зондирующим лучом (смещение зондирующего луча) для схемы 1 или расстояние между оптическими осями лучей для схемы 2.

Поле показателя преломления, созданное при нагреве, обуславливает изменение фазы смещенного луча относительно неотклоненного. Регистрируемую разность фаз называют фазовым сигналом. Его регистрируют, подключая синхронный усилитель к позиционно-чувствительному детектору. Пространственное разрешение измерений связано с размером поперечного сечения луча индуцирующего лазера, который в свою очередь ограничен длиной волны, используемой для возбуждения.

Рассматриваемые методы имеют некоторые специфические особенности. Например, мираж-эффект развивается не в самом образце, а в окружающей среде. В связи с этим измерения с помощью мираж-эффекта в вакууме не проводят. Возможности измерения содержаний твердых тел в газах, в частности в воздухе, ограничены их термооптическими характеристиками. Поэтому часто на исследуемую поверхность наносят вспомогательную жидкость с подходящими термооптическими свойствами для максимального усиления образующейся термопризмы. Однако данный прием не лишен недостатков, связанных с трудностью выбора таких жидкостей (необходимо полностью исключить взаимодействие жидкости с исследуемым объектом).

Среди теоретических моделей возникновения термооптического сигнала наиболее развита модель мираж-эффекта. В методе фототермического зеркала моделирование тепловой деформации поверхности значительно сложнее. Кроме этого, зондирующий луч, отклоняемый деформированной возбужденной поверхностью, может дополнительно отклоняться из-за наличия поля показателя преломления в окружающей среде (если измерения проводят не в вакууме), что еще больше усложняет расчеты.

В настоящее время спектроскопия мираж-эффекта — один из наиболее удобных и часто используемых термооптических методов исследования поверхностей с очень высоким или очень низким оптическим поглощением. Обычно его применяют для микроскопических и дефектоскопических исследований полупроводников,¹⁷¹ металлов^{172, 173} и различных оптических материалов;^{174–176} применение в аналитической химии как высокочувствительного метода молекулярной абсорбционной спектроскопии нетипично.

Спектроскопию мираж-эффекта используют при адсорбционном иммуноферментном анализе с выделением специально окрашенного комплекса антиген — антитело на поверхности твердого субстрата для последующего детектирования поглощения поверхности.^{177–179} Этот метод используют также в тонкослойной хроматографии при детектировании профиля поглощения вдоль направления элюирования.^{180–182} Новое приложение спектроскопии мираж-эффекта для анализа с помощью тонкослойной хроматографии¹⁸³ ограничено измерениями при неселективном возбуждении. Однако спектроскопию мираж-эффекта не рассматривают как самостоятельный аналитический метод для детектирования поглощения поверхности. Исследование¹⁸³ направлено только на оценку глубинного профиля концентрации в хроматографической зоне, основанную на определении свойств поверхности несколькими термооптическими методами, в том числе и с помощью спектроскопии мираж-эффекта. Кроме того, спектроскопию мираж-эффекта используют в капиллярной хроматографии.^{149–153, 184}

6. Фототермическая радиометрия

Метод фототермической радиометрии основан на измерении ИК-излучения, испускаемого поверхностью образца после его облучения лучом лазера (см. рис. 5).^{185–214} Количество излученной энергии пропорционально коэффициенту поглощения исследуемого образца. В фототермической радиометрии скорость развития сигнала существенно выше, чем в спектроскопии мираж-эффекта и термозеркала, поскольку время, необходимое для развития деформации поверхности и температурного градиента в окружающей среде, больше времени тепловой релаксации, определяющего начало эмиссии нагреваемым образцом ИК-излучения. Для быстрой и высокочувствительной регистрации испускаемого ИК-излучения используют полупроводниковые детекторы с энергетической дисперсией. Наиболее ярко возможности фототермической радиометрии проявляются при исследовании полупроводниковых материалов и в ИК-томографии биологических тканей, в том числе *in vivo*. Преимущества фототермической радиометрии заключаются в возможности дистанционного зондирования, достаточной простоте экспериментального оформления и, главное, в высоком временном разрешении (10^{-7} – 10^{-8} с). Последнее позволяет измерять спектры поглощения промежуточных продуктов и исследовать быстро протекающие процессы. Метод фототермической радиометрии используют для определения коэффициентов поглощения тонких пленок, покрытий, биологических тканей живых организмов.^{191, 199–206} Теоретические модели для фототермической радиометрии построены на основе одномерного теплопереноса и закона излучения абсолютно черного тела. Однако реальные системы чаще всего проявляют значительные отклонения от модельных приближений, что осложняет интерпретацию экспериментальных данных. Наилучшим образом такие приближения удовлетворяются при анализе полупроводников с возбуждением лазерным излучением, длина волны которого превышает ширину запрещенной зоны полупроводника. В этом случае сигнал (тепловое излучение) генерируется плазменной, а не тепловой волной, и эксперимент хорошо соответствует модели излучения абсолютно черного тела.

7. Фототермическая микроскопия

Метод фототермической микроскопии появился в процессе развития метода термолинзовой спектроскопии. В этом случае оптическая схема термолинзового спектрометра включена в схему измерений оптического микроскопа.^{178, 215–232} Фототермическую микроскопию используют в основном в биологических исследованиях как неинвазивный метод изучения жизнедеятельности клетки и в медицине для диагностических целей: в зависимости от условий (активность вируса, нарушение жизнедеятельности и т.п.) оптические характеристики цитоплазмы и ядра клетки могут отличаться, что легко зарегистрировать при помощи термооптического микроскопа.

Метод термооптической микроскопии позволяет исследовать особенности протекания реакций при содержании реагентов на уровне нанограммов; его можно сочетать с микропроточными методами анализа и микрохроматографией. Дальнейшее использование полученных данных напрямую связано с развитием микропроточно-инжекционного анализа, микроэлектрофореза и в целом интегрированных систем микроанализа.^{216–231} Фототермическую микроскопию можно использовать и как метод исследования реакций в условиях интегрированных систем микроанализа (определение следовых содержаний, исследование микроканалов, микропотоков и т.п.) и как метод детектирования.

8. Фототермическая интерферометрия

Еще одним направлением развития термооптической спектроскопии является фототермическая интерферометрия и родственные ей методы.^{189, 233–245} В данном случае аналитическим сигналом служит пространственная картина (амплитуда и фаза) зондирующего луча, регистрируемая интерферометром (типа Маха–Зандера, Фабри–Перо или Жамена–Лебедева).^{239, 246, 247} Получаемая информация позволяет измерять локальное распределение поглощения на поверхности и в приповерхностных слоях. Чувствительность фототермической интерферометрии наивысшая среди всех термооптических методов (минимальный сигнал определяется квантовыми шумами интерферометра, оптическая плотность $y \cdot 10^{-10}$) и позволяет определять количества интенсивно поглощающих веществ вплоть до единичных молекул. Помимо собственно химического анализа, фототермическую интерферометрию используют для исследования гидродинамики жидкостей и газов, высокоточного определения скоростей микропотоков, а также для изучения нуклеотидных последовательностей в ДНК и белках.^{242, 245} Амплитудный сигнал в фототермической интерферометрии рассчитывают по формуле

$$\phi = \frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{D}{\psi}} \frac{\omega_{\epsilon 0}^2}{\lambda_p} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\alpha l}{k} P_{\epsilon} \left| \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{\psi}{D}} \frac{\omega_{\epsilon}^2 + \omega_{\epsilon 0}^2}{8} e^{i\pi/4} \right) \right|, \quad (17)$$

где λ_p — длина волны зондирующего луча.

Перспективность фототермической спектроскопии при измерении сверхмалого оптического поглощения в твердых материалах лазерной и оптоволоконной техники продемонстрирована в работах^{239, 240, 248–251}. Для измерения скорости потоков жидкостей и газов с предельной чувствительностью до $y \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ разработан оптико-термический анемометр.^{249–251} Создана установка для раздельного измерения объемного и поверхностного оптического поглощения в материалах силовой оптики. В настоящее время ее успешно применяют для контроля малых поглощений (на уровне $y \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$) в ZnSe и оптических элементах из него.

9. Термодифракционная спектроскопия

Термодифракционная спектроскопия основана на пространственно-периодическом изменении в среде показателя преломления, вызванного термооптическим эффектом при поглощении энергии индуцирующего луча.^{252–261} В этом случае термооптический элемент ведет себя подобно дифракционной решетке, и сигналом служит дифракционная картина, создаваемая зондирующим лучом. Метод весьма сложен в аппаратном оформлении, и его применяют для решения специальных задач, в частности для контроля качества лазерной оптики (пространственное распределение микроэлементов в оптических материалах), а также при изучении быстротекущих процессов (перенос энергии в кристаллах, фотохимические процессы, структурные колебания кристаллических решеток).^{254, 257, 260, 262–267}

Одно из перспективных направлений развития термодифракционной спектроскопии связано с химической кинетикой и исследованием механизмов реакций. Метод позволяет разделить процессы диффузии и собственно химической реакции, поскольку суммарный сигнал этих процессов можно рассматривать как суперпозицию короткоживущей и долгоживущей дифракционных решеток.

В разновидности термодифракционного метода — методе фототермической ИК-микроспектроскопии — применяют зонд, используемый в атомно-силовой микроскопии и термомикроскопии, который представляет собой микротермометр.^{268, 269} Зонд такого типа в фототермическом микро-

скопе (в отличие от атомно-силового микроскопа) служит и как термометр, и как нагреватель, что обеспечивает одновременное получение образов поверхности и подповерхностных слоев.²⁶² Прибор может работать как в режиме определения фототермических спектров в заданной точке (области) образца по результатам сканирования поверхности в режиме атомно-силовой микроскопии, так и в режиме получения фототермических образов, в котором сигнал пропорционален концентрациям веществ, поглощающих на длине волны возбуждения. Важной особенностью фототермической ИК-микроспектроскопии является то, что при использовании термозонда метод не ограничен дифракционным пределом пространственного разрешения, как другие фототермические методы.²⁶⁷ Интересно, что в одном приборе можно сочетать фототермические измерения, измерения сканирующей термомикроскопии, термомеханометрии или термокалориметрии — во всех случаях используют один и тот же термозонд Волластона.²⁷⁰ Метод фототермической микроскопии дает лучшее пространственное разрешение, чем традиционные измерения при помощи ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием.²⁶⁷ Данный вариант фототермических измерений используют для исследования композитных материалов, биологических объектов (волос, клеток), в частности при изучении микродозирования лекарственных препаратов и влияния антиоксидантов на процессы жизнедеятельности клеток.^{267–270}

10. Особенности методов термооптической спектроскопии

Характеристики методов термооптической спектроскопии, отражающие их особенности, можно объединить в шесть основных групп.

В первую группу можно включить характеристики, связанные с понятием высокой чувствительности. Современные методы регистрации поглощенной энергии позволяют определять изменения температуры, объема или показателя преломления, соответствующие поглощению на уровне $y \cdot 10^{-8}$ – $y \cdot 10^{-10}$ единиц оптической плотности, что на 4–6 порядков ниже, чем чувствительность традиционных методов спектrophотометрии.^{1–10, 46, 59, 74, 86} Помимо собственно высокой инструментальной чувствительности к особенностям можно отнести широкий линейный динамический диапазон измерений (для термолинзовой спектрометрии он составляет до 6–8 порядков^{4, 6, 11, 18, 90}). Однако известны и недостатки высокочувствительных аналитических методов. Прежде всего они связаны с чистотой реагентов и растворов, проблемой контрольного опыта, трудоемкостью пробоотбора, пробоподготовки и т.п.

Вторую группу составляют характеристики, отражающие особенности термооптической спектроскопии как метода молекулярной абсорбционной спектроскопии. К достоинствам последней относятся большое число определяемых веществ (в том числе и органических), возможность работы с пробами в любых агрегатных состояниях, разработанная методология и разнообразие способов пробоподготовки, неdestructивность определения (что позволяет проводить анализ биологических объектов, например живых клеток), возможность проводить дистанционный анализ²¹ и определения в потоке.^{8, 10, 42, 43, 46, 178} Однако для методов термооптической спектроскопии характерны все недостатки классической спектрофотометрии, и прежде всего спектральная неселективность.

К третьей группе относят параметры методов термооптической спектроскопии как калориметрических методов. Их общим признаком является получение информации о составе и свойствах анализируемого образца на основе регистрации поглощенного излучения по сопутствующим изме-

нениям физических и (или) термодинамических параметров. Для измерения поглощенной энергии можно использовать разнообразные способы детектирования: акустический (формирование звуковых волн, изменение давления газа), интерферометрический, рефрактометрический (изменения показателя преломления), оптический (измерение интенсивности прошедшего или поглощенного излучения), термометрический (контактный контроль температуры), прямой калориметрический (непосредственная регистрация теплового излучения) или экстензометрический (изменения размеров образца).

Четвертую группу составляют характеристики методов термооптической спектроскопии как силовых (сигнал пропорционален интенсивности падающего излучения) и геометрических (сигнал зависит от геометрии оптической схемы). Эти свойства не являются уникальными (достаточно вспомнить фотоакустическую спектроскопию). Достоинство заключается в том, что варьирование мощности источника излучения позволяет еще больше расширить динамический диапазон — до 8–10 порядков.^{27–33, 91–93, 271} Однако сильная зависимость термолинзового сигнала от параметров геометрической схемы (положений перетяжек лазерных лучей, кюветы с пробой и детектора) приводит к серьезной проблеме инструментальной воспроизводимости измерений.^{55, 58, 59, 80, 272, 273} Кроме того, от геометрических параметров оптической схемы зависит не только чувствительность и воспроизводимость, но и линейный диапазон сигнала.^{59, 274–279}

Пятая группа параметров, характеризующих основные особенности термооптической спектроскопии, связана с применением лазеров как мощных интенсивных источников монохроматического когерентного излучения. В результате число эффектов, вызываемых взаимодействием излучения с поглощающей средой, резко возрастает: помимо нагрева пробы исследователь сталкивается с фотохимическими эффектами (которые могут играть роль как положительных, так и отрицательных факторов), одновременным проявлением термооптического эффекта, люминесценции и др.^{3, 6, 280–284} Следует отметить, что к настоящему времени представления о влиянии лазерного излучения на исследуемую пробу при термооптическом эксперименте не развиты.

Шестая группа включает параметры, отражающие уникальные свойства термооптической спектроскопии. В связи с этим отметим несколько важных моментов.

1. В термооптической спектроскопии наиболее важной характеристикой лазерного излучения является его модовый состав. Именно вследствие регулярности этого распределения для наблюдаемого термооптического эффекта можно построить точную математическую модель, связывающую силу эффекта (например, фокусное расстояние образующейся термолинзы) с концентрацией поглощающих компонентов системы.^{6, 55, 56, 239}

2. Так как под действием нагрева среды изменяются такие ее параметры, как показатель преломления и плотность, роль растворителя в термооптической спектроскопии является определяющей. Например, одно и то же (химически инертное) поглощающее соединение характеризуется термооптическими сигналами в органических и водных средах, отличающимися на несколько порядков.²⁷¹ Методы термооптической спектроскопии успешно применяют для определения указанных выше характеристик растворителей.^{285–291}

3. Следует подчеркнуть локальность термооптических эффектов. Они охватывают не весь объем пробы, а только небольшую часть вокруг луча индуцирующего лазера. Вследствие этого появляется достаточно сильная конвекция жидкости, которая может приводить к размыванию и периодическим колебаниям сигнала.²⁹² Однако период конвекционных колебаний может предоставлять важную информацию о

термооптических свойствах вещества.^{293, 294} Другим следствием локальности термооптических эффектов является то, что в нагретой части раствора может происходить ускорение или замедление химических процессов (за счет нагрева, фотохимических реакций и т.п.), что приводит к изменению градиента концентраций и формированию диффузионных потоков веществ.

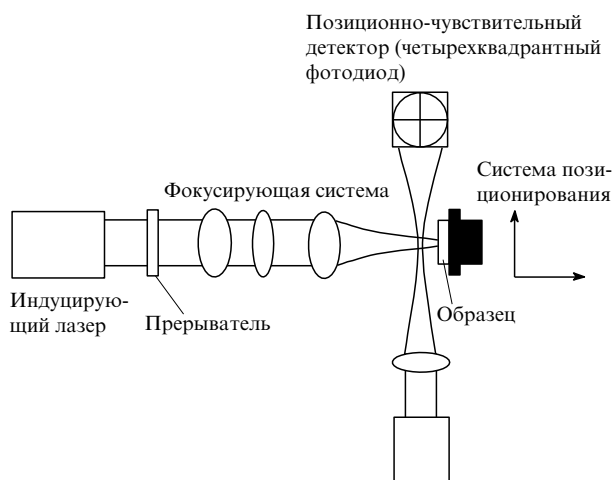
Естественно, приведенная классификация характеристик весьма условна, но она дает представление о сложностях, возникающих при разработке аналитических термооптических методов. При описании их особенностей и разбиении характеристик на группы мы использовали принцип «от общего к частному». Дело в том, что в литературе при обсуждении проблем, достоинств и недостатков аналитической термооптической спектроскопии рассматривают в основном только первые три группы характеристик, хотя, как это ни парадоксально, они встречаются не только в термооптической спектроскопии и не характеризуют ее индивидуальность. Три последние группы обычно не рассматривают, принимая во внимание их широко известные отрицательные стороны, снижающие эффективность метода, либо считая их «внутренней кухней» разработчиков. В результате вопрос об истинном месте термооптической спектроскопии среди аналитических методов фактически остается открытым.

На наш взгляд, подобный подход несправедлив, так как именно такие специфические эффекты, появляющиеся в термооптическом эксперименте, как одновременное детектирование нескольких аналитических сигналов, использование термооптических эффектов не как пассивного способа детектирования, а как активной составной части аналитического метода, возможно, и составят основу «особого пути» развития аналитической термооптической спектроскопии. Отрадно, что фактически все важнейшие работы последних лет направлены если не на разработку, то уже на поиск новых подходов к методологии, пробоподготовке и измерению сигналов.^{9–18, 50–54, 58, 112–117, 119, 120, 216–232, 239, 274, 282, 295–297}

11. Приборы для термооптических измерений

Наиболее широкое распространение в термооптической спектроскопии получили двухлазерные (двухлучевые) оптические схемы, в которых под действием одного из лучей (индуцирующего) в исследуемой пробе образуется термооптический элемент, а аналитическим сигналом служит изменение характеристик второго (зондирующего) луча.^{4–10, 54–71, 184, 298–309} Соответственно длину волны индуцирующего лазера выбирают в максимуме поглощения образца, а длину волны зондирующего луча, наоборот, в минимуме. Поскольку термооптические методы относятся к силовым, то в качестве индуцирующих используют мощные лазеры непрерывного действия (аргоновый ионный, криптоновый ионный, гелий-кадмиевый и т.п.) или импульсные лазеры (Nd:YAG, CO, азотный, эксимерный и др.). Впрочем, термооптические методы не ограничены применением только лазерного излучения. Его использование позволяет максимально усилить проявляющиеся эффекты, которые на самом деле возникают при любом взаимодействии излучения с материей. Применяют также источники ИК-, УФ- и видимого излучения со сплошным спектром (ксеноновые лампы).²⁹⁵ В этом случае, регулярность профиля интенсивности индуцирующего излучения достигают путем использования пространственных поглощающих фильтров.

Принципиальная схема термооптических измерений представлена на рис. 6. Система фокусировки и сведения лучей сильно отличается для разных методов. Сигнал во всех термооптических методах зависит от геометрии оптической схемы. Поэтому перед началом экспериментов необ-

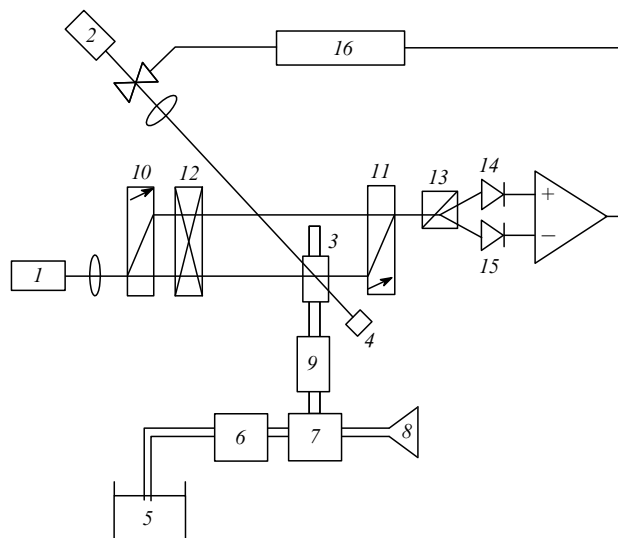
Рис. 8. Схема мираж-спектрометра.^{112–115}

чувствительным детектором и синхронным усилителем. Регистрируется амплитуда отклонения (амплитудный сигнал) и возникающая разность хода (фазовый сигнал) зондирующего луча.

Прибор, используемый в фототермической ИК-микроспектроскопии, представляет собой модифицированный ИК-спектрометр с фурье-преобразованием. Для обеспечения термооптических измерений модулируемый луч из ИК-спектрометра нагревает образец. Нагрев регистрируется термозондом, при этом выходной сигнал со спектрометра снова подается на его вход, что позволяет регистрировать фототермические интерферограммы. При использовании сканирующего режима измерений термозонд монтируют на какой-либо позиционирующей системе, чаще всего в атомно-силовом микроскопе.²⁶²

Как отмечено выше, основная идея фототермической интерферометрии состоит в измерении вариаций оптической длины образца, вызванных фототермической модуляцией показателя преломления. По сравнению с другими фототермическими методами регистрации тепловых возмущений оптических параметров среды — спектроскопией фототермического отклонения и термолинзовой спектроскопией — фазовый метод позволяет обеспечить более высокую чувствительность и стабильность измерений. Однако, несмотря на существенные потенциальные преимущества, фазовый метод до сих пор не нашел широкого практического применения. Это связано с тем, что традиционно используемые интерферометры Майкельсона и Маха–Зандера являются довольно сложными устройствами, чувствительными к воздействиям окружающей среды и требующими постоянной и кропотливой подстройки. В настоящее время предложен вариант фототермического детектора на основе поляризационных и волоконно-оптических интерферометров, который может быть использован в жидкостной хроматографии и капиллярном электрофорезе.^{239, 240, 248–251, 312, 313}

Принципиальная схема термооптического интерферометра на основе поляризационного интерферометра Жаме-на–Лебедева представлена на рис. 9. Индуцирующим служит удвоенное по частоте излучение Nd:YAG-лазера 2 (532 нм, 25 мВт). Полупроводниковый лазер 1 (680 нм, 10 мВт) является источником зондирующего излучения. Диаметры зондирующих лучей в кювете 3 равны 100 мм. Детектор одновременно работает в двух режимах: фототермическом и рефрактометрическом. В последнем случае измеряются неперидические изменения показателя преломления жидкости, протекающей через детектор. Соответствующий сигнал, вызванный изменениями подвижной фазы в хро-

Рис. 9. Схема термооптического поляризационного интерферометра в варианте детектора для ВЭЖХ.^{239, 240, 248}

1 — зондирующий лазер, 2 — индуцирующий лазер, 3 — кювета, 4 — измеритель мощности индуцирующего лазера, 5 — элюент, 6 — хроматографический насос, 7 — инжектор, 8 — порт инжектора, 9 — хроматографическая колонка, 10, 11 — пластины Савара из CaCO_3 , 12 — вращатель поляризации на 90° , 13 — призма Волластона, 14, 15 — фотодиоды, 16 — запирающий усилитель.

тографической системе 5–9, формируется в системе обратной связи. В фототермическом режиме присутствие поглощающего аналита в ячейке приводит к росту температуры и, следовательно, показателя преломления, колебания которых пропорциональны частоте модуляции индуцирующего луча. В результате появляется дополнительный фазовый сигнал, который модулирует состояние поляризации во второй пластине Савара 11. Амплитуда этой модуляции анализируется с использованием призмы Волластона 13 и измеряется фотодиодами 14 и 15, подсоединенными к встроенному в интерферометр синхронному усилителю 16.^{239, 240, 248, 250, 312, 313}

Полученные результаты подтвердили, что данная схема может служить основой для создания серийно выпускаемого детектора. Минимально детектируемая при помощи данного прибора оптическая плотность $2 \cdot 10^{-10}$; чувствительность по сравнению с традиционными спектрофотометрами выше в 1000–10 000 раз, а по сравнению с термолинзовым спектрометром в 10–100 раз; пределы обнаружения — на уровне нескольких пикограммов в миллилитре; линейный динамический диапазон измерения составил пять порядков величины.^{239, 240, 248, 250, 312, 313}

Первый серийно выпускаемый прибор на основе интегрированных систем микроанализа — термолинзовый микроскоп ITLM-10 (Институт микрохимической технологии, Япония)³¹⁴ — специально предназначен для приложений, связанных с химическими микрочипами (рис. 10). Прибор построен по двулучевой параллельной схеме термолинзовых измерений; индуцирующий лазер с длиной волны 532 нм (50 мВт), модулированный с частотой 1 кГц, и зондирующий лазер с длиной волны 670 нм (1 мВт). Детектором является кремниевый фотодиод, подключенный к синхронному усилителю. Размеры прибора $650 \times 280 \times 550$ мм, масса 25 кг. Ориентировочная цена такого прибора в комплекте с дополнительными принадлежностями (микронасосы, микронагреватели и т.п.) составляет $\sim 70\,000$ дол. США. Компания IMT (Япония) разработала порядка 300 вариантов стеклянных и пластиковых чипов для определения следовых количеств различных веществ. Данный прибор находит все более широкое



Рис. 10. Фотография серийно выпускаемого термолинзового микроскопа для измерений в микрофлюидных чипах.³¹⁴ Опубликовано с разрешения профессора Т.Китамори и доктора М.Токеши (Токийский университет, Институт микрохимической технологии, Япония).

применение при сочетании термолинзовой спектрометрии с химическими микрочипами.^{314–319} На стадии разработки находятся модели для одновременного детектирования термооптического сигнала и флуоресценции, а также портативный термолинзовый микроскоп.

III. Области применения аналитической термооптической спектроскопии

К настоящему времени опубликовано более тысячи статей, несколько монографий^{2–5, 297} и обзоров,^{6–17, 115, 116, 220, 278, 279, 308, 320–322} так или иначе связанных с применением термооптической спектроскопии. Из них более половины посвящены работам в области аналитической и физической химии. Приложения термооптической спектроскопии чрезвычайно разнообразны с точки зрения систем регистрации сигнала, целей и объектов исследования.

Число аналитических исследований газов термооптическими методами невелико.^{111, 233, 323–336} Гораздо более удобными, чувствительными и экспрессными при исследовании газовых сред оказались фотоакустические методы, поэтому данная область применения в настоящем обзоре не рассмотрена. Наиболее ярко возможности термооптических методов при определении физико-химических параметров и разработке аналитических приложений проявились при анализе конденсированных сред.

Исследования объемно поглощающих твердых тел ограничены прозрачными объектами. Важной задачей является поиск и исследование новых активных сред для лазеров.^{337–348} Такие работы связаны в основном с исследованием баланса возникновения флуоресценции и термолинзового эффекта в твердом теле, генерирующем лазерное излучение. Данный вопрос подробно рассмотрен в работах^{17, 320, 349}.

1. Этапы развития аналитической термооптической спектроскопии

В развитии методов термооптической спектроскопии можно выделить три этапа, причем на каждом из них качественный уровень исследований повышался, а их значение в аналитической химии возрастало.

Начало первого этапа следует отнести ко времени опубликования ставшей классической работы¹. Для этого этапа характерен наиболее простой вариант применения термооптической спектроскопии в аналитической химии. Он состоит в «механическом» перенесении существующих спектрофотометрических методик на термооптическое детектирование поглощения. На протяжении длительного периода времени этот путь доминировал, так как он позволял сочетать надежные стандартизованные спектрофотометрические методики и высокую инструментальную чувствительность термооптических установок.^{2, 7, 8, 272, 350} До сих пор более половины термооптических методик анализа основаны на этом подходе. Он весьма плодотворен как для определения различных веществ по собственному поглощению, так и в том случае, когда снижение предела обнаружения ограничено инструментальными характеристиками спектрофотометрического прибора.^{1, 4, 7, 8, 21, 22, 63, 73–82, 272, 273, 295, 350–357}

Однако к концу 1980-х годов обнаружилось значительное число фактов, говоривших о том, что нельзя применять существующие фотометрические методики при концентрациях определяемых соединений, на 2–4 порядка меньших, чем те, для которых их разрабатывали.^{2, 4, 23–26, 83–87} Помимо серьезной проблемы чистоты реагентов необходимо учитывать изменение условий комплексообразования и реальных окислительно-восстановительных потенциалов.¹⁸ Эти изменения могут приводить к новым побочным процессам, влияющим на протекание реакций.^{4, 7, 27–38, 87–93} Поэтому возникла необходимость модификации спектрофотометрических методик. Так начался второй этап в развитии термооптической спектроскопии, достигший апогея к началу 1990-х годов. Основная цель работ этого этапа — добиться наивысшей чувствительности путем модификации как самой химической системы, так и оптимизации оптической схемы прибора. В этот же период начали разрабатывать комбинированные (и прежде всего хромато-термооптические методы).^{4, 16, 23, 36–40}

Для современного третьего этапа, начавшегося в конце 1990-х годов, характерна разработка уникальных приложений (не обязательно фотометрических), использующих совокупное влияние лазерного излучения и термооптических эффектов на исследуемую систему. Развитие этого подхода сопровождается ростом доли прикладных комбинированных аналитических (хроматографических,^{41, 42} кинетических,^{43, 44} электрофоретических^{45, 46}) и неаналитических (например, высокоточное измерение скоростей потоков или размера коллоидных частиц^{47–49}) приложений. О росте интереса к этому направлению свидетельствует большое число исследований (достигшее в 2003 г. своего рекордного значения) и коллективов, работающих в этой области (около 76 в 25 странах, рис. 11), а также качественный сдвиг в направленности исследований. Если в 1986 г. в журналах, публикующих работы по аналитической химии, доля статей, посвященных инструментальным особенностям термооптических измерений, математической обработке результатов и т.п., была доминирующей, то в настоящее время три четверти работ носят прикладной характер (табл. 2) и основаны на специфических особенностях термооптической спектроскопии.^{9, 13, 16, 50–53} В последующих разделах мы постараемся дать ответ, на вопрос, какие же причины вызвали столь существенные изменения.

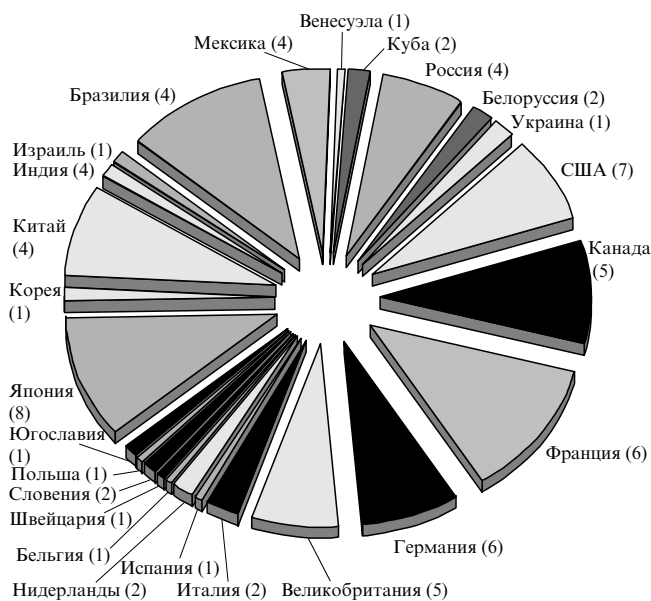


Рис. 11. Диаграмма распределения исследований в области термооптической спектроскопии по странам в 2002 г. Числа в скобках — количество научных коллективов, занимающихся рассматриваемой проблемой.

Таблица 2. Распределение (в %) исследований в области термооптической спектроскопии по основным направлениям.

Направление	Год		
	1986	1997	2000
Разработка и оптимизация приборов	39	11	17
Разработка методов анализа	23	41	27
Комбинированные аналитические методы	18	22	31
Другие прикладные работы	20	26	25

2. Использование спектрофотометрических методик

Методами термооптической спектроскопии можно определять оптические плотности до уровня 10^{-8} (см.^{4–6, 297}); для большинства исследуемых соединений достигнуты пределы обнаружения порядка $10^{-10}–10^{-9}$ моль $\cdot$ л⁻¹ (оптическая плотность $y \cdot 10^{-7} \div y \cdot 10^{-6}$).^{21, 22, 38, 76, 77, 353, 354} Авторам работ^{355, 356, 358–360} удалось достичь еще более высокой чувствительности (пределы обнаружения $y \cdot 10^{-12} \div y \cdot 10^{-10}$ моль $\cdot$ л⁻¹). Главным достоинством термооптических методов является возможность измерения поглощения ультрамалых количеств веществ в объемах порядка $y \cdot 10^{-15} \div y \cdot 10^{-9}$ л благодаря малым диаметрам сфокусированных лазерных лучей.^{72, 112–116, 167, 189, 191, 239, 261, 321, 322, 361–375} При использовании скрещенно-лучевой термолинзовой спектроскопии удалось достичь предела обнаружения железа(II) в виде комплекса с 1,10-фенантролином на уровне 120 молекул в объеме 0.2 пл, определяемом областью пересечения лазерных лучей в кювете.³⁵⁶ Кроме того, в последнее время выполнен цикл работ, посвященных использованию термолинзовой микроскопии при анализе веществ в микропотоке, а также при детектировании в капиллярном электрофорезе, где достигнуты пределы обнаружения на уровне зепто- (10^{-21} моль) и йоктомолярных (10^{-24} моль) количеств (иными словами, детектировали отдельные молекулы).^{178, 215–227, 296, 325, 376, 377}

Наиболее значительную группу составляют работы, в которых исследуемые соединения являются моделями либо для оценки инструментальной чувствительности спектрометров (или систем регистрации сигнала),^{1, 3, 6, 272, 350–354, 356} либо при изучении влияния растворителей на термолинзовый эффект.^{1, 73–75, 273, 352–354, 357} Для этих целей выбирали простые стабильные, устойчивые к воздействию лазерного излучения соединения: раствор молекулярного йода в четыреххлористом углероде,^{73, 272, 351, 355, 357, 358, 378} водные растворы предварительно синтезированных комплексов меди(II) с ЭДТА,²⁷² ацетилацетоном,⁷⁷ железа(II) с 1,10-фенантролином^{22, 78, 79, 272, 273, 357} или его аналогами,^{273, 352} кобальта(II) с 1-(2-пиридилazo)-2-нафтолом⁷⁷ и этилендиамином.^{73, 351}

Некоторые исследователи предприняли попытку применить в термооптической спектроскопии существующие спектрофотометрические методики без каких-либо модификаций.^{22, 26, 85, 108, 354, 356} Это привело к снижению пределов обнаружения, но не позволило полностью реализовать возможности метода. Использовано последовательное образование термолинзы под действием излучения с двумя или более длинами волн, что дало возможность определять микроколичества соединений, максимумы полос поглощения которых различаются на 10–20 нм, при их одновременном присутствии в образце.^{61, 62, 81}

Методы термооптической спектроскопии применяли для определения различных органических соединений, в основном азот- и серусодержащих.^{32–36, 69, 71, 184, 379} Помимо исследований ряда искусственных смесей, служивших для сравнения вариантов хроматографического разделения, несколько работ посвящено анализу природных объектов,^{21, 26, 36, 37} в частности анализу состава некоторых промышленных и бытовых красителей,³⁰⁶ а также возможности контроля за продуктами органического синтеза.²⁵ Заслуживают внимания работы по определению белков на уровне 1–100 нг (см.^{26, 38, 66, 76, 85, 304, 379}) и аминокислот на уровне $y \cdot 10^{-15} \div y \cdot 10^{-12}$ моль $\cdot$ л⁻¹ (см.^{108, 301, 380, 381}). Разработаны методики термолинзового определения нанogramмовых количеств некоторых приоритетных биологических и медицинских препаратов (теофиллина,^{88, 89} фенолов,³⁸² ацетилхолина,³⁸³ *n*-аминофенола^{384–386}).

Наиболее рациональным путем разработки аналитических термолинзовых методик определения соединений различных классов является модификация с учетом особенностей термолинзовой спектроскопии существующих спектрофотометрических методик. Исследование реальных объектов становится в последнее время все более характерным для аналитической химии.

Многие из работ последнего направления, связанные с сочетанием термооптического детектирования и методов разделения и концентрирования, рассмотрены в последующих разделах. Здесь можно указать на использование термолинзовой спектроскопии для определения железа(II) в плазме крови при помощи батофенантролина на уровне $y \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л⁻¹ (см.³⁷³); определения суммарной концентрации растворимых органических соединений в морской воде;³⁴ определения железа(III) и алюминия в природных водах,^{387, 388} пестицидов в водах, овощах и продуктах питания,^{389, 390} а также определения P-, Si-, S- и N-содержащих соединений в реальных объектах.⁵⁴

Изучение особенностей фотометрического определения фосфора и кремния по образованию гетерополисоединений и применение внутривибрационной термолинзовой спектроскопии позволило определить данные элементы на уровне 50–100 пг $\cdot$ мл⁻¹ в различных объектах (неорганических кислотах квалификации ос.ч., полупроводниковых материалах и т.п.).^{2, 24, 86, 87, 298, 353} Разработаны методы определения кобальта, никеля, железа с использованием соответственно

нитрозоафта, ⁹⁰ диметилглиоксима, ⁹¹ 1,10-фенантролина. ⁹² Сочетание надежных фотометрических методов определения и единой методологии разработки термолинзовых методик позволили добиться пределов обнаружения $0.2 - 10 \text{ пг} \cdot \text{мл}^{-1}$ и диапазонов определяемых содержаний в интервале от 3 до 5 порядков величины.

Разработка метрологической базы измерений, учет термодинамических и кинетических факторов, оказывающих влияние на селективность и чувствительность определения, а также минимизация контрольного опыта позволяют существенно улучшить метрологические характеристики термолинзовых методик определения различных соединений. ^{228, 229, 232, 274, 276, 283, 382, 391 - 406} Разработанные методики применены для определения молибдена ²⁷ и меди ⁴⁰¹ в морской воде; кобальта, ⁹⁰ никеля ^{91, 93} и железа ^{92, 93} в высокочистой воде; висмута ²⁸ и кобальта ^{90, 93} в высокочистых металлах и никеля в никельсодержащих гетерополисоединениях, используемых в качестве активных веществ в химических сенсорных элементах для определения аммиака в атмосфере. ⁴⁰⁷ Показано, что применение термолинзовой спектрометрии позволяет сократить число стадий анализа гетерополисоединений и повысить точность определения никеля.

В последнее время все большее внимание исследователи уделяют новым возможностям термооптической спектроскопии. Однако в рамках классического фотометрического эксперимента также появляются пионерские работы. Так, в ряде публикаций сотрудников Лионского университета (Франция) рассмотрены достоинства и недостатки фотометрических термооптических измерений по сравнению с классическими спектрофотометрическими измерениями. ^{9, 57, 364, 367, 371, 373, 408 - 411} Помимо высокой инструментальной чувствительности, термооптическая спектроскопия характеризуется существенно меньшим влиянием рассеяния света, а также возможностью определения следовых количеств элементов в образце. При этом фототермический спектр не совпадает с классическим спектром поглощения (в частности, у редкоземельных элементов), ⁴¹² что дает возможность разрабатывать более селективные и чувствительные методики определения следовых количеств веществ. Например, появились методики определения урана(VI), неодима(III), празеодима(III) на уровне $10^{-6} - 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см. ^{24, 30, 413, 414}).

Заслуживают внимания методики определения следовых количеств, которые практически невозможно реализовать в варианте традиционной спектрофотометрии, например при определении металлов в виде их аквакомплексов. ^{29, 43, 77, 86, 87, 353, 357} Наиболее интересны работы, посвященные термолинзовому определению индивидуальных редкоземельных элементов и их смесей. ^{30, 31, 62, 70, 80} В этом случае практически не требуется дополнительной пробоподготовки, поскольку полосы поглощения аквакомплексов редкоземельных элементов достаточно узкие, что позволяет проводить их селективное определение в почвах, ³⁰ водах, ^{80, 81} урановом топливе ⁷⁰ на уровне $y \cdot 10^{-7} \div y \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При использовании двухволновой термолинзовой спектрометрии удалось определить состав смеси неодима и эрбия на уровне $y \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в виде аквакомплексов на фоне 50-кратного избытка глицината никеля. ⁶²

Показано, что при термолинзовых определениях следовых количеств веществ важную роль начинает играть накопление тепловой энергии в исследуемом образце, что негативно сказывается на точности определения. ³² Поэтому для обеспечения максимальной чувствительности и воспроизводимости термооптических измерений реальных образцов необходимо дополнительно оптимизировать схему термолинзового спектрометра по сравнению со схемой для модельных измерений. ³²

В последнее время предприняты успешные попытки расширения круга объектов исследования методами термооптической спектроскопии. Методики фотометрического определения пирогенных эндотоксинов по основным функциональным участкам их молекул (полисахариды, липиды, область ко́ра) применены для термолинзового определения суммарного содержания эндотоксинов в препарате «Пирогенал», а также в образце эндотоксинов из *E.coli* 0113:H10, используемом для стандартизации биологических тестов. Предел обнаружения липополисахаридов составил $70 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$, что практически сопоставимо с чувствительностью биологических тестов. ⁴¹⁵⁻⁴¹⁷ Можно упомянуть также метод одновременного определения концентрации гидроксильных групп, температуры и скорости потока в пламени по данным одного эксперимента с использованием спектроскопии термооптического отклонения, что невозможно с использованием других методов. ⁴¹⁸

а. Изменение селективности

Известно, что при повышении инструментальной чувствительности измерений ужесточаются требования к пробоподготовке. Данная проблема, связанная прежде всего с неселективным поглощением, характерна для любого высокочувствительного метода. В результате на первый план выходят задачи обеспечения чистоты реагентов и растворителей, а также снижения сигнала контрольного опыта. Однако изменение условий проведения реакций при переходе к нанограммовым количествам реагирующих компонентов может приводить и к существенному повышению селективности термолинзового определения по сравнению со спектрофотометрическим определением.

Рассмотрим несколько примеров. Известно, что на спектрофотометрическое определение висмута иодидным методом в наибольшей мере влияют свинец, олово, медь и сурьма, ⁴¹⁹⁻⁴²² так как в условиях проведения реакции образуются малорастворимые иодиды и сульфаты этих элементов. Термолинзовое определение висмута оказывается намного более селективным: в новых условиях осадки малорастворимых соединений не образуются, и селективность обусловлена поглощением иодидных комплексов металлов. ⁴²³⁻⁴²⁵ Негативное влияние меди(II) на термолинзовое определение висмута значительно слабее, чем при спектрофотометрических измерениях, и проявляется при содержаниях в четыре раза больших, чем в случае ионов одновалентной меди. Подобный эффект можно объяснить тем, что в разбавленных растворах при концентрации серной кислоты $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ нельзя не учитывать образования сульфатных комплексов меди(II), препятствующих восстановлению меди(II) иодидом, но не мешающих определению висмута. Таким образом, имеет место своеобразное маскирование меди(II), которое проявляется только при термолинзовом определении следовых количеств висмута. ⁴⁰³ Мешающее влияние никеля на определение железа с помощью 1,10-фенантролина также нивелируется при переходе от микро- к нанограммовым концентрациям реагирующих компонентов. Это можно объяснить тем, что комплекс никеля(II) инертен и за время пробоподготовки (20–25 мин) на уровне $y \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ не успевает образоваться в достаточном количестве. ³⁹²

б. Изменение чувствительности

Традиционно считается, что характеристики чувствительности (предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний) зависят прежде всего от инструментальной чувствительности термооптического спектрометра (мощности лазерного излучения и геометрии оптической схемы),

а также термооптических характеристик среды (см. уравнение (9)).^{2, 4, 58, 276–279} Однако изменение химического взаимодействия при снижении уровня концентраций может приводить к повышению характеристик чувствительности термооптического определения следовых количеств веществ.

Например, нижняя граница определяемых содержаний висмута при спектрофотометрическом определении составляет $600 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$, а при термолинзовом — $0.5 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$, т.е. чувствительность возрастает в 1200 раз.^{18, 403} При этом в условиях эксперимента фактор инструментальной чувствительности E_0 составляет 160. Относительно низкую чувствительность спектрофотометрического определения можно объяснить тем, что вблизи нижней границы определяемых содержаний избыток иодида калия окисляется кислородом воздуха с образованием свободного иода, что снижает воспроизводимость измерений. В случае термолинзовых измерений (большой избыток аскорбиновой кислоты, меньшие количества иодида) этим можно пренебречь.⁴⁰³

Дополнительный рост чувствительности при термолинзовом определении обусловлен увеличением степени завершенности аналитической реакции на уровне наногаммовых количеств. В случае термолинзового определения фенолов при помощи реакции азосочетания с *n*-нитрофенилдиазонием³⁸² реальный коэффициент чувствительности при переходе от спектрофотометрических к термолинзовым измерениям увеличивается в ~ 100 раз, а расчет при помощи уравнения (9) дает увеличение в 35–40 раз. Это вызвано тем, что в условиях спектрофотометрического определения ($0.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ *n*-нитрофенилдиазония, $0.1–1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ фенолов) реакция азосочетания не успевает пройти полностью (выход продукта составляет $\sim 50\%$). В то же время в условиях термолинзового эксперимента ($0.01 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ *n*-нитрофенилдиазония, $1–10 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ фенолов) реакция проходит на 95–99%, что позволяет дополнительно увеличить чувствительность определения в два раза.³⁸²

3. Определение фундаментальных характеристик реакций на уровне следовых содержаний компонентов

Уменьшение уровня концентраций реагирующих компонентов приводит к существенному изменению условий взаимодействия и различным аналитическим эффектам.^{27, 28, 32–36, 69, 71, 88–93, 184, 379, 400} Это может быть использовано для определения таких параметров реакций, как константы устойчивости, кислотной диссоциации и т.п. При этом измерения проводят в существенно более разбавленных растворах по сравнению с растворами, используемыми в традиционной спектрофотометрии, что обеспечивает лучшую воспроизводимость измерений.

По результатам исследований с помощью термолинзовой спектрометрии систематизированы данные по термодинамике и кинетике комплексообразования нано- и пиктограммовых количеств комплексов переходных металлов с такими реагентами как 1,10-фенантролин, диоксими и диэтилдитиокарбаминаты.^{403–407, 426} Разработаны методы расчета из данных термолинзовых экспериментов полных и ступенчатых констант устойчивости, характеристических констант скорости, молярных коэффициентов поглощения (в том числе и промежуточных комплексов), констант кислотной диссоциации, и других характеристик.^{18, 392, 403–407, 426} На примере этих исследований показано, что при использовании термолинзовой спектрометрии константы устойчивости определяют с большей точностью, при этом их значения на один–два порядка ниже по сравнению с константами устойчивости, определяемыми методами традиционной спектрофотометрии и потенциометрии. При определении констант устойчивости с помощью термолинзовой спектрометрии необходимо учитывать изменения

кинетических характеристик исследуемой реакции при переходе от микро- к наногаммовым концентрациям реагирующих компонентов.^{405, 406}

Метод термолинзовой спектрометрии позволяет определять ступенчатые константы комплексообразования (на уровне содержаний компонентов $y \cdot 10^{-6} \div y \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в системах, в которых это невозможно традиционными методами.^{401, 402} В частности, для системы висмут(III)–иодид по значениям ступенчатых констант устойчивости, полученных с помощью термолинзовой спектрометрии, можно судить об особенностях комплексообразования на уровне наногаммовых содержаний. В случае бис(1,10-фенантролина) меди(I) методом термолинзовой спектрометрии можно определить ступенчатые константы устойчивости при работе в более разбавленных растворах (большие относительные избытки по конкурирующему лиганду — ацетонитрилу — без изменения состава среды).⁴⁰¹

4. Кинетические приложения

Одна из современных тенденций развития термооптической спектроскопии — сочетание термооптических, кинетических и каталитических методов анализа.^{43, 44, 376, 427–447} Основным достоинством такого сочетания является получение селективного химического аналитического сигнала и его высокочувствительное термооптическое детектирование. Помимо этого в кинетических измерениях достигается лучшая воспроизводимость результатов по сравнению со стационарными термооптическими измерениями, что позволяет существенно повысить точность определения.^{44, 432} Другим достоинством термооптической спектроскопии является возможность ее использования как для аналитического определения, так и для расчета кинетических констант.

Среди наиболее интересных приложений можно назвать исследование кинетики взаимодействия ионов металлов с природными лигандами (фульвокислотами, гуминовыми кислотами, цеолитами) и с различными фотометрическими реагентами в присутствии этих природных лигандов.^{387, 388} Такие исследования позволили не только разработать методики определения меди, никеля, железа и алюминия в природных водах на уровне субмикrogramмовых содержаний, но и исследовать фундаментальные параметры химического взаимодействия в сложных системах на уровне следовых содержаний компонентов. В частности, термолинзовую спектрометрию применяют для измерения характеристических констант скорости с точностью ± 0.001 при общем изменении оптической плотности в системе > 0.003 . Показано,³⁸⁸ что влияние светорассеяния на термооптическое определение металлов и органических соединений существенно ниже, чем в классических фотометрических экспериментах. Интересным приложением термооптической спектроскопии является исследование механизмов реакции тетраакис(4-сульфатопенил)порфирина железа(II) с монооксидом углерода при помощи спектроскопии фототермического отклонения и разработка метода определения последнего в биологических объектах.⁴⁴⁸ Установлены характеристические константы скорости и энтальпия активации реакции.

Подчеркнем, что термооптическую спектроскопию можно применять как для исследования процессов с крайне малыми квантовыми выходами флуоресценции, так и при значимой флуоресценции продуктов или компонентов реакции. В последнем случае результаты термооптических экспериментов дополняют данные люминесцентной спектроскопии, что позволяет значительно полнее охарактеризовать механизмы реакции и разработать методики одновременного определения нескольких соединений в одном эксперименте.³⁹⁹ Безусловно, основным направлением применения термооптической спектроскопии является ее использование

для увеличения чувствительности существующих кинетических методов. Заслуживает внимания определение нитрит-иона и нитрат-редуктазы методом однолазерной термолинзовой спектроскопии (аргоновый лазер, 514.5 нм, 800 мВт) в водной среде с пределом обнаружения $9 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ($9 \cdot 10^{-10} \text{ мас. \%}$).^{43, 449} По сравнению со спектрофотометрией предел обнаружения снижен в 20 раз. Условия термолинзового определения *n*-аминофенола в препаратах парацетамола обеспечивают предел обнаружения $100 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$, что на порядок ниже, чем в большинстве спектрофотометрических и хроматографических методик. Двухлучевые кинетические измерения термолинзового сигнала (индуцирующий аргонный ионный лазер, 514.5 и 457.9 нм, 30 мВт; зондирующий гелий-неоновый лазер) применены для анализа бинарных газовых смесей.⁶¹ Селективность обеспечивали измерением отношения сигналов, полученных на разных длинах волн. В качестве еще одной иллюстрации возможностей термооптической спектроскопии можно привести работу⁴⁴², авторы которой определяли содержания тяжелых металлов в останках древних животных.

Известно, что комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) широко используют как катализатор в колебательной реакции Белоусова – Жаботинского.^{450, 451} В настоящее время для наблюдения за ходом колебательного процесса чаще всего применяют бромид-селективные электроды.^{452, 453} Проведены исследования броматного осциллятора Белоусова – Жаботинского, созданного на основе малоновой кислоты в качестве органического субстрата, и 1,10-фенантролината железа(II) в качестве катализатора и индикатора хода реакции.³⁹¹ Исследованы физико-химические параметры реакции (период колебаний, время жизни системы) в зависимости от исходных концентраций реагентов и влияние на систему добавок ингибирующих ионов. Показано, что в новых условиях за счет увеличения доли ферроина, участвующего в реакции, при общем снижении концентрации железа амплитуда колебаний возрастает по сравнению с амплитудой колебаний в условиях спектрофотометрических исследований, а воспроизводимость периода колебаний улучшается.³⁹¹ С помощью термооптической спектроскопии можно проводить надежное наблюдение за кинетикой реакции Белоусова – Жаботинского при концентрациях железа на уровне $\gamma \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (что невозможно при использовании большинства других методов⁴⁵⁴), причем

период колебаний может служить аналитическим сигналом.³⁹¹

В последнее время появляются работы, посвященные аналитическим приложениям термооптической спектроскопии, связанным с изучением ферментативной кинетики. Так, разработан термооптический биосенсор на пестициды на основе ацетилхолинэстеразы.^{389, 390} В результате, время анализа пестицидов органофосфатного (параоксон, хлоропирифос, диазинон) и карбаматного (карбарил, карбофуран) типов составило 15 мин. Пределы обнаружения пестицидов составляют $\gamma \cdot 10^{-7} \div \gamma \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Показано, что термолинзовый метод определения пестицидов относительно дешев и не требует тщательной пробоподготовки даже для таких сложных объектов, как сельскохозяйственные культуры.³⁹⁰ Авторами работы²⁷³ метод термолинзовой спектроскопии использован в сочетании с ферментативным каталитическим определением допамина при помощи полифенилоксидазы.

В целом приведенные выше примеры свидетельствуют о перспективности сочетания методов термооптической спектроскопии с кинетическими методами анализа. Некоторые из новых методов можно охарактеризовать как «кинетические методы с термооптическим детектированием», в них детектору отводится пассивная роль. В приложениях, не ограниченных термооптическим детектированием поглощения, при сочетании кинетических и термооптических методов выявляются необычные возможности, так как используются сами термооптические эффекты, а не их следствия (измерение оптической плотности). Например, появляются новые сигналы, с помощью которых можно решить задачи, нерешаемые другими методами.

На схеме формирования аналитических сигналов, представленной на рис. 12, можно выделить три группы источников аналитической информации: 1) фотометрические (образование окрашенных продуктов реакции, традиционный наклон (α) начального участка кинетической кривой); 2) термооптические (изменение термооптических характеристик среды, конвекционные колебания, автоускорение коагуляции коллоидных продуктов); 3) непосредственно зависящие от лазерного излучения (температурные эффекты, фотоиндуцированные эффекты и т.п.). Например, от простых фотометрических термооптических измерений, которые можно описать уравнением

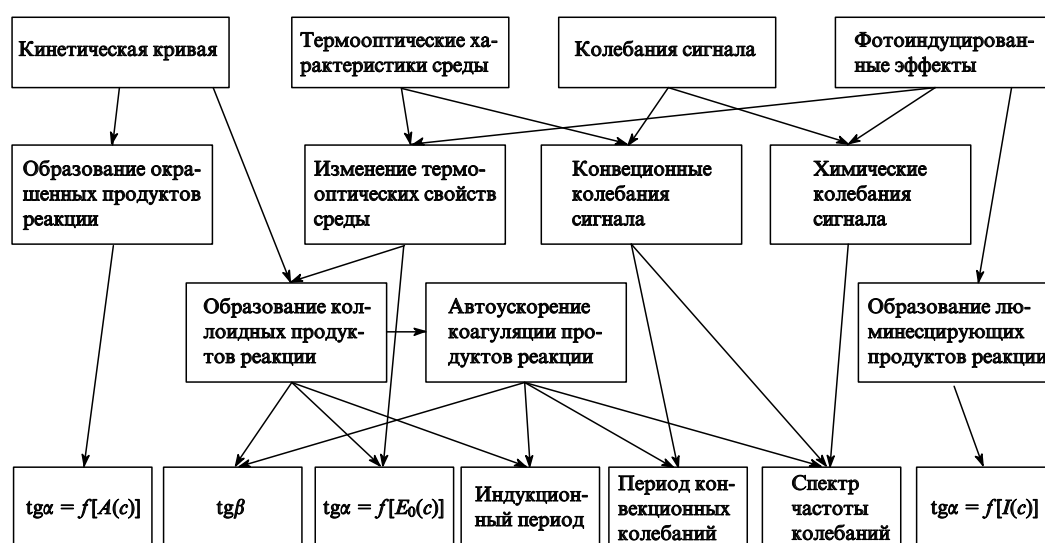


Рис. 12. Схема формирования аналитических сигналов при кинетическом термолинзовом детектировании.

A — оптическая плотность, α , β — углы наклона кинетических кривых.

$\vartheta(c) \propto A(c)$,
мы переходим к случаю

$$\vartheta(c) \propto E_0(c)A(c), \quad (19)$$

где фактор $E_0(c)$ (см. уравнение (9)) отражает зависимость термооптических свойств образца от концентрации продуктов реакции. Таким образом, величина $dE_0(c)/dt$ является новым аналитическим сигналом. В некоторых случаях роль термооптической чувствительности $E_0(c)$ становится главной. В частности, при совместном определении резорцина и пирокатехина по реакции окисления бромат-ионов спектрофотометрическое детектирование не позволяет определять резорцин, так как молярный коэффициент поглощения продуктов его реакции не превышает $500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В тех же условиях термолинзовые кинетические кривые характеризуются хорошей воспроизводимостью, и предел обнаружения резорцина в отсутствие пирокатехина составляет $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Расчеты показали, что основной вклад в увеличение чувствительности при термолинзовых измерениях вносит фактор $E_0(c)$: отношение скоростей $E_0(c)/dt : dA(c)/dt$ составляет 25:1. Таким образом, увеличение чувствительности термолинзовой спектрометрии за счет изменения термооптических свойств среды позволяет определять соединения, которые вообще не удается определить спектрофотометрическими методами.^{283, 398, 399} При чисто термооптическом детектировании кинетическое уравнение приобретает вид

$$\vartheta(c) \propto E_0(c)A, \quad (20)$$

где $A = \text{const}$. Иными словами, уравнение справедливо, если продукты реакции не поглощают при длине волны индуцирующего излучения, а в процессе реакции изменяются только термооптические характеристики образца. Чувствительность термолинзовых измерений в таком случае обеспечивается добавлением инертных поглощающих соединений. При этом можно существенно расширить диапазон соединений, определяемых кинетическими методами.

Показана возможность использования некоторых эффектов (изменение термооптических характеристик, автоускорение коагуляции коллоидных растворов продуктов реакции в области образования термолинзы, изменение периода конвекционных колебаний термолинзового сигнала и др.) для определения компонентов реакций на уровне следовых количеств. При использовании термолинзовой спектрометрии (в отличие от спектрофотометрических методов) можно проводить одновременное определение компонентов смесей за счет появления новых аналитических сигналов. Несмотря на видимое усложнение системы, воспроизводимость при термолинзовых измерениях не ухудшается, а чувствительность возрастает.^{384, 398}

Кинетические термолинзовые измерения используют для получения спектров промежуточных состояний. При помощи термолинзовой спектрометрии определили изменение энталпий кетонной и енольной форм 7-гидроксихинона, причем показано, что в основном состоянии превалирует енольная форма, а в возбужденном синглетном состоянии — кетонная.⁴⁵⁵ Авторы статьи⁴⁵⁶ измеряли квантовый выход образования и время жизни триплетного состояния пиридина в жидкой фазе при двухфотонном возбуждении. В обеих работах информация получена из анализа быстрой и медленной компонент термолинзового сигнала после поглощения лазерного импульса. В работе⁴⁵⁷ также из анализа соотношения этих компонент оценены абсолютный квантовый выход и время жизни синглетного молекулярного кислорода, сенсибилизированного гематопорфирином в этаноле.

При термолинзовых измерениях в системах, включающих окислитель (бромат- или периодат-ионы), органический восстановитель (ароматические амины или фенолы), катали-

затор (ионы ванадия) и активатор (фенолы, оксикислоты), проявляются специфические эффекты, непосредственно связанные с природой термолинзового эффекта, и прежде всего с изменением термооптических и коллоидных свойств среды.⁴⁵⁸

В заключение данного раздела остановимся на кинетических эффектах, проявляющихся только при термолинзовых исследованиях известных аналитических реакций. При исследовании устойчивости комплексов переходных металлов с 1,10-фенантролином с использованием термолинзовой спектрометрии скорость образования комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином при pH 0–2 значительно снижается,³⁹² что не наблюдается при использовании спектрофотометрии.⁴⁵⁹ Еще более значимые отличия от спектрофотометрических экспериментов обнаружены при исследованиях устойчивости трис(1,10-фенантролината) железа(II). Если при спектрофотометрических исследованиях диапазоны pH для образования и разрушения комплекса совпадают, то на уровне концентраций железа $y \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ предварительно синтезированный комплекс при pH 1 распадается только через сутки, что отличается от диссоциации ферроина на уровне $y \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.^{460–462}). Изменение кинетической устойчивости комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином в области низких pH может иметь аналитическое приложение: комплекс железа(III) образуется в более щелочной области,⁴⁶³ поэтому можно определять железо(II) в присутствии железа(III).

5. Применение термооптических методов в проточном анализе, высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярном электрофорезе

Одной из наиболее перспективных и быстро развивающихся областей аналитического применения термооптической спектроскопии является ее использование для детектирования в ВЭЖХ, капиллярном электрофорезе, непрерывном проточном и проточно-инжекционном анализе. Основные преимущества данного подхода заключаются в возможности объединения в одном приборе функций селективного разделения определяемых компонентов и их высокочувствительного неструктурного детектирования.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных сочетанию термолинзовой спектрометрии с ВЭЖХ,^{4, 6, 23, 36–43, 49, 106–111, 178, 377–379, 393, 408, 409, 464–480} капиллярным электрофорезом^{45, 46, 112–116, 310, 311, 380, 381, 481–504} и различными вариантами проточно-инжекционного анализа.^{73, 117, 389, 394, 395, 444, 505–510} Имеется несколько обзоров на эти темы.^{8, 10, 23, 84, 115, 220, 468, 471}

а. Проточный анализ

Проточно-инжекционный анализ — важная сфера применения термолинзовой спектрометрии.^{73, 117, 394, 444, 505, 507–509} Универсального детектора для такого анализа пока не существует, и выбор метода детектирования зависит главным образом от цели использования. В проточно-инжекционных системах скорости потока обычно составляют $1–5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, при этом используют перистальтические насосы, а не плунжерные, как в ВЭЖХ. Поэтому наиболее серьезной проблемой в фототермических детекторах является шум, связанный с пульсациями потока и «маскирующий» термооптический эффект. Тем не менее возможность высокочувствительного детектирования поглощения при автоматизированном анализе растворов позволяет считать термооптическую спектроскопию одним из перспективных методов детектирования в проточно-инжекционном анализе.

Разработаны модели изменения термолинзового сигнала в условиях потока.^{56, 58, 73, 78, 297} Предложен термолинзовый

метод определения в потоке Cu(II), Co(II), Fe(III), Bi(III), Nd(III), Pr(III), Al(III), Cr(III), Mn(II), Zn(II) и Pb(II) по реакции с ксиленоловым оранжевым при pH 4.5 в водных растворах.³⁹⁴ Изучено влияние длины реактора и его температуры на чувствительность и воспроизводимость измерений. Пределы обнаружения составляют $y \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л⁻¹, диапазоны определяемых содержаний ~ 1.5 порядков.^{394, 395} Показано, что, используя двухлучевую схему (индуцирующий аргоновый лазер, 458 нм, 100 мВт), можно измерять оптическую плотность в потоке до $1 \cdot 10^{-6}$ (см.^{58, 59}). При колориметрическом определении железа(II) в виде комплекса с 1,10-фенантролином достигнут предел обнаружения 40 пг железа в 100 мкл образца при скорости потока 0.5 мл $\cdot$ мин⁻¹. При проточно-инжекционном определении органических красителей на уровне $y \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л⁻¹ использован метод фототермической рефрактометрии.

6. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Большая часть комбинированных аналитических приложений посвящена сочетанию термооптических методов и ВЭЖХ. Для детектирования в ВЭЖХ широко используют универсальные спектрофотометрические методы. Чувствительность в этом случае определяется длиной оптического пути в ячейке детектора. При переходе к капиллярным и микроколоночным хроматографическим системам чувствительность таких детекторов сильно снижается, а в условиях, когда капилляр достигает размеров нескольких микрометров, традиционный фотометрический детектор практически перестает работать.

В целом термооптическая спектроскопия хорошо зарекомендовала себя в ВЭЖХ. Ее основные преимущества — высокая чувствительность и малый детектируемый объем — реализованы в большинстве методов жидкостной хроматографии. Применение фототермических детекторов, как правило, позволяет снизить пределы обнаружения на два–три порядка по сравнению с пределами обнаружения аналогичных методов, использующих спектрофотометрическое детектирование.^{11, 16, 58, 297}

В высокоэффективной жидкостной хроматографии успешно применяют двухлучевую оптическую схему термолинзовых измерений с коаксиальным расположением индуцирующего и зондирующего лучей в ячейке детектора. Данным методом определено довольно много органических и неорганических соединений.^{11, 389, 468, 469, 475, 505, 506, 511, 512} Результаты, полученные в случае ионной хроматографии, позволяют повысить чувствительность более чем на три порядка по сравнению с фотометрическим детектированием.^{312, 313}

Предпринята попытка создать не только модель термооптического детектора для ВЭЖХ, но и разработать алгоритмы сбора и обработки данных, специфичные для условий термооптического детектирования в хроматографии.^{312, 313, 393, 397, 513} При оптимизации оптической схемы термолинзового спектрометра использованы экспертные оценки,²⁷⁴ в соответствии с которыми достигается существенный выигрыш в характеристиках чувствительности спектрометра для всех вариантов оптической схемы.

Большинство работ, описывающих сочетание термолинзовой спектроскопии с ВЭЖХ, посвящены анализу органических веществ. При помощи ВЭЖХ с термолинзовым детектированием определены аминокислоты,^{108, 474} нитропроизводные ароматических соединений,^{378, 514, 515} катехоламины,^{478, 479} каротиноиды.^{408, 475, 511} Термолинзовую спектрометрию, фототермическую рефрактометрию и другие термооптические методы используют при создании детекторов для применения в хроматографическом анализе органических веществ. Показано, что термооптическое

детектирование в капиллярах дает лучшие результаты, чем при использовании обычных кювет за счет отсутствия турбулентности жидкости в области детектирования. Применение фототермической рефрактометрии позволяет определять дабсил-производные аминокислот при помощи обращенно-фазовой ВЭЖХ на уровне 10^{-15} моль $\cdot$ л⁻¹. Кроме этого, термооптические детекторы применяют при анализе состава красителей, а также при контроле качества продуктов промышленного органического синтеза.

Работ, посвященных определению неорганических соединений, опубликовано меньше. Катионы кобальта(II), меди(II), марганца(II), никеля(II), железа(III), цинка(II) и свинца(II) после разделения определены методом ионной хроматографии при помощи послеколоночной реакции с 4-(2-пиридилазо)резорцином.⁵¹⁶ Изучено влияние шумов от проточного реактора на флуктуации термолинзового сигнала.⁵¹⁷ Предложен метод определения следовых количеств элементов посредством ВЭЖХ с термолинзовым детектированием. Разработаны методики обнаружения неодима и урана на нанogramмовом уровне.⁵¹⁸ Метод двухлучевой термолинзовой спектроскопии использован для определения хрома(III) и хрома(VI),⁴² при этом была применена предколоночная дериватизация хрома(III) пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой и хрома(VI) дифенилкарбазидом. Пределы обнаружения хрома(III) и хрома(VI) составили 30 и 0.3 нг $\cdot$ мл⁻¹ соответственно.^{42, 512, 519}

Различные варианты термолинзового детектирования используют в сочетании с капиллярной жидкостной хроматографией.^{149–153, 184, 409, 473, 476, 477} Для детектирования в этом варианте ВЭЖХ применяют в основном скрещенно-лучевые термооптические системы (фототермическую рефрактометрию и спектроскопию мираж-эффекта). Использование последних в капиллярной жидкостной хроматографии предопределяется возможностью измерения термооптических характеристик образцов очень малых объемов (до $y \cdot 10^{-9}$ л). Данный метод использован для определения аминокислот в виде дабсил-производных на уровне нескольких фемтомолей (10^{-15} моль).¹⁰⁸ В капиллярной жидкостной хроматографии применяли также и другие методы термооптической спектроскопии. Так, с использованием импульсного фототермического рефрактометра в качестве детектирующей системы определены нитропирен и динитропирены.³⁷⁹

Несмотря на большое число работ по применению термооптической спектроскопии в ВЭЖХ говорить о существовании единого комбинированного метода пока нельзя. Практически отсутствуют исследования, посвященные комплексному и всестороннему изучению возможности сочетания ВЭЖХ и термооптических методов детектирования. Тем не менее с учетом особенностей обоих методов^{112–117, 377, 464–467, 469, 472, 475, 480} можно предположить, что на базе их совместного использования будет разработан новый аналитический метод.

Термооптические методы также применяют для высокочувствительного детектирования в тонкослойной хроматографии.^{33, 500, 520} Описан фототермический детектор для данного варианта хроматографии, основанный на мираж-эффекте под действием излучения импульсного лазера.³³

в. Капиллярный электрофорез

В настоящее время наиболее активно развиваемой областью применения термооптической спектроскопии как метода детектирования является капиллярный электрофорез.^{108, 115, 116, 297, 301, 310, 380, 381, 473, 481–491, 493, 496–500} Широкое распространение этот комбинированный метод получил при определении аминокислот.^{108, 116, 301, 380, 381, 482–488} Описано определение аминокислот в виде их дабсил-производных на

уровне 10^{-12} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.³⁸⁰). В отличие от ВЭЖХ и проточного анализа для данного способа разделения подходят не все методы детектирования. Термооптические методы (термолинзовая спектрометрия, фототермическая рефрактометрия и метод термопризмы) — одни из лучших методов детектирования в капиллярном электрофорезе. После реакции с 4'-(диметиламино)азобензол-4-сульфонилхлоридом проведено определение аминокислот методом капиллярного зонного электрофореза с термооптическим детектированием на уровне нескольких аттомолей.^{381, 501} Описано⁴⁹⁶ определение двадцати аминокислот за 13,5 мин с термооптическим детектированием; пределы обнаружения составили $\sim 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (или 100 фг в инжектированном объеме 0,6 нл). Авторы подчеркнули, что диапазон линейности существенно выше, чем при спектрофотометрическом детектировании и составляет более четырех порядков. Для определения следов аминокислот (триптофана и фенилаланина) авторами статьи⁵²¹ использован метод фототермически индуцированной вибрации капилляра без дериватизации на уровне десятков фемтомоль на длине волны второй гармоники аргонового ионного лазера (257,2 нм, 5 мВт). В той же работе приведены результаты определения витамина В₂: предел обнаружения на длине волны возбуждения (476 нм) составил 80 амоль (оптическая плотность $1,8 \cdot 10^{-7}$), что на три порядка превосходит пределы обнаружения, достигаемые с использованием иных методов измерения поглощения.⁵²¹

Методы термооптической спектроскопии используют также для определения других органических и биологически активных соединений, таких как компоненты пищевых добавок,⁴⁶⁶ белков,⁴⁸⁶ нуклеотидов,⁴⁸⁵ продуктов метаболизма,⁴⁹² пестицидов.²⁴³ Следует отметить также использование термооптической спектроскопии при установлении последовательности аминокислот в ДНК, пептидах и т.п.⁵²² В последнее время появляются работы по определению лекарственных препаратов, прежде всего антидепрессантов.^{310, 523}

Методы термооптической спектроскопии широко используют и в неорганическом анализе, например для одновременного определения катионов и анионов (в составе окрашенных соединений) на уровне 10^{-12} – 10^{-10} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.⁴⁹³). При анализе реальных образцов термолинзовая спектрометрия в ближней зоне использована для определения железа при помощи 1,10-фенантролина³¹¹ и никеля при помощи батофенантролина.⁵²⁴ Для железа достигнут предел обнаружения $4 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.³¹⁰).

Выше было показано, что основные процессы, протекающие при формировании термооптических элементов (теплоперенос и формирование температурного профиля показателя преломления), непосредственно связаны с термооптическими характеристиками среды (теплопроводностью, теплоемкостью, температурным градиентом показателя преломления), за счет изменения последних появляется возможность контролировать величину сигнала. Например, увеличение чувствительности термолинзового детектирования в методе капиллярного электрофореза в случае водно-ацетонитрильной смеси составляет один порядок, а в случае водно-метанольной смеси — половину порядка величины относительно чувствительности с использованием водных буферных растворов. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчетов. В рассмотренных условиях пределы обнаружения ряда органических соединений (производных фенола и анилина) составляют 10^{-8} – 10^{-7} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.³¹⁰).

6. Микроаналитические системы

За последнее время прослеживается четкая тенденция к миниатюризации приборов и средств химического анализа

и интегрированию всех стадий анализа (пробоотбор, пробоподготовка, разделение, концентрирование, проведение аналитической реакции и измерение аналитического сигнала) в одном малом (сверхкомпактном) устройстве. В настоящее время такие устройства (для них используют термины «микроаналитическая система» (micro-Total Analysis System, μ TAS) или «лаборатория на чипе») находят применение при решении разнообразных задач аналитической химии, биохимии, синтетической химии и биотехнологии.^{220, 525} Химические микрочипы обычно создают, используя современные микротехнологии, они часто имеют планарную геометрию. В качестве материала для изготовления микрочипов применяют стекла, кварц, различные пластмассы, а также кремний и (реже) металлы. Схема микрочипа, как правило, включает емкости для реагентов, реакционные спирали или микрососуды, микроколоники или капилляры и соединяющие их коммуникации с линейными размерами $y \cdot 10^{-9}$ – $y \cdot 10^{-4}$ м.^{232, 443–445} Помимо этого в микрочип могут быть интегрированы микронасосы, источники напряжения, электроды.⁵²⁵ В ряде случаев в микрочип интегрируется и детектор, хотя чаще на самом микрочипе имеется только зона детектирования (обычно оптического) и интерфейс с внешним детектором.⁵²⁵

Следствием миниатюризации систем аналитического определения и их интегрирования в одно устройство является снижение объемов пробы (до $y \cdot 10^{-10}$ л), реагентов, растворителей и отходов (до $y \cdot 10^{-6}$ – $y \cdot 10^{-7}$ л), а также продолжительности анализа по сравнению с традиционными аналитическими приборами. Помимо этого принципиальными особенностями химических микрочипов являются иные (по сравнению с макросистемами) условия тепло- и массопереноса, разделения в микроканалах, что позволяет разрабатывать уникальные аналитические приборы и методики.

Стремление сочетать достоинства микрочипов (интегрированность, компактность, возможность использования современных достижений проточно-инжекционного анализа, капиллярного электрофореза, ВЭЖХ и т.п.) и детектирования методами термооптической спектроскопии (чувствительность, локальность, высокая скорость отклика) привело к тому, что среди общего числа публикаций, посвященных микрочипам, весьма велика доля работ с использованием термооптической спектроскопии (рис. 13), а декларируемые пределы обнаружения составляют единицы–десятки молекул.^{219, 224, 325, 376, 377}

Основные области применения интегрированных систем микроанализа следующие: 1) аналитическая химия (иммуноферментные методы, капиллярный электрофорез, проточно-инжекционный анализ, экстракционные процессы, фермента-

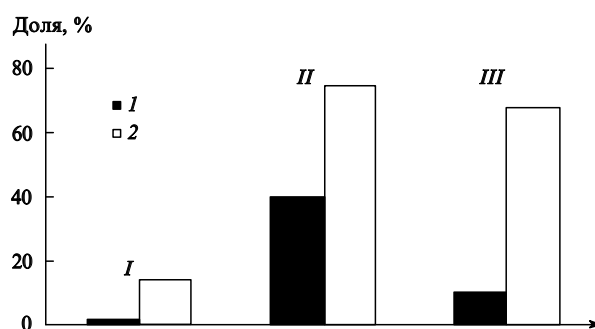


Рис. 13. Распределение исследований в области термооптической спектроскопии с использованием макро- (I) и микросистем (2). I — прикладная спектроскопия, II — аналитическая химия, III — коммерческие разработки.

тивный катализ); 2) синтетическая химия (реакции переноса через поверхность раздела жидкость–жидкость, влияние тепловых, электрических и магнитных полей на реакции в микроканалах, полимеризация); 3) исследования в области биохимии клетки. В области инструментальных подходов доминируют спектроскопия фототермического отклонения, термолинзовая микроскопия и термолинзовая микроскопия с перестраиваемой длиной волны, а основные достижения связаны с детектированием единичных молекул, исследованиями нанопространства и спектроскопией поверхности раздела жидкость–жидкость. Проиллюстрируем сказанное выше характерными примерами.

Методы термолинзовой микроскопии использованы в микроварианте проточно-инжекционного анализа L-аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот по реакции восстановления железа(III) в присутствии 1,10-фенантролина,²²⁸ а также эpineфрина и других катехоламинов по реакции их окисления периодатом натрия.⁵²⁶ Предел обнаружения аскорбиновой кислоты составил $1 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (абсолютное количество определяемого соединения $3 \cdot 10^{-20}$ моль), что как минимум на полтора порядка ниже, чем определение этой кислоты при помощи капиллярного электрофореза с электрохимическим детектированием⁵²⁷ и по чувствительности превосходит существующий фармакопейный метод.⁵²⁸ Методика применена для определения аскорбиновой кислоты в моче и фармацевтических препаратах.²²⁸ В случае определения катехоламинов достигнута чувствительность определения $y \cdot 10^{-6}$ г $\cdot$ л $^{-1}$, что позволяет использовать предлагаемый метод микропроточного анализа с термооптическим детектированием в клиническом анализе. Метод применен для определения эpineфрина, норэpineфрина, допамина и L-допа в препаратах для инъекций.⁵²⁶

Интегрированная система микроанализа с термолинзовым детектором и дополнительным ИК-лазером использована для быстрого мониторинга ферментативных реакций в потоке.⁴⁴⁴ Применение фототермического нагрева потока жидкости в малом объеме (5 нл) позволило добиться скоростей нагрева и охлаждения анализируемого раствора 50–60 град $\cdot$ с $^{-1}$, что в десятки раз превосходит возможности традиционно используемых нагревателей и в 3–6 раз выше скорости нагрева при помощи электротермических микронагревателей. Если проводить ферментативные реакции пероксида водорода с 4-аминоантипирином и *N*-этил-(*N*-окси-3-сульфопропил)-*m*-толуидином в присутствии пероксидазы хрена с использованием термооптического детектирования с временным разрешением 0.6 с, то концентрацию субстратов можно определять на уровне $y \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. При этом образование продуктов реакции полностью зависит от нагрева потока ИК-лазером и определяется с высокой надежностью.⁴⁴⁴ Минимальный реакционный объем и минимально определяемое количество продукта реакции равны соответственно 10 нл и 100 фмоль.⁴⁴⁵

Необходимо отметить разработку микросистемы, включающей сканирующий термолинзовый микроскоп.⁵²⁹ Такую микросистему применяют для исследований процессов в клетке *in vivo*, при этом могут быть использованы нефлуоресцирующие препараты и не требуется маркеров. Пространственное разрешение прибора — до 1 мкм, декларируемое минимальное абсолютное количество определяемого соединения (цитохромов в митохондриях) — 10^{-22} моль.⁵²⁹

Система микроиммуноферментного анализа с термооптическим детектированием применена для определения онкофетального антигена, используемого как маркер при диагностировании рака толстой кишки.²²² Использовали микрочип специального дизайна, частично заполненный полистирольными гранулами, на которых были иммобилизованы антитела к исследуемому антигену. Через микроканал пропускали образец плазмы крови с исследуемым маркером и

раствор, содержащий свободные антитела и антитела, закрепленные на коллоидных частицах золота. В результате взаимодействия образовывались комплексы антигена с тремя антителами, иммобилизованные на поверхности гранул, концентрацию которых измеряли, используя термолинзовый микроскоп. Достигнутый предел обнаружения онкофетального антигена на порядок ниже, чем предел, полученный при иммуноферментном анализе в варианте ELISA.⁵³⁰ Клинические испытания показали хорошее соответствие полученных результатов результатам определения антигена при помощи традиционных методов. Аналогично этому, иммуноферментный анализ в сочетании с термооптическим детектированием в варианте химических микрочипов использовали для определения иммуноглобулина человека в крови⁴⁴⁶ и гамма-интерферона.⁴⁸¹ В этих экспериментах за счет применения микроаналитических систем время анализа снижено вдвое, а при определении онкофетального антигена — с 24 до 1 ч. Во всех случаях определение характеризуется очень простыми методиками, которые в настоящее время проходят клинические испытания.

Также хорошей иллюстрацией возможностей термолинзовой спектроскопии в сочетании с микроаналитическими флюидными устройствами служат исследования молекулярного транспорта в трехфазной проточной системе вода–циклогексан–вода (в микроканале толщина органической фазы, расположенной между двумя водными, составляла 64 мкм).⁵¹⁰ В этих условиях определены параметры распределения метилового красного.⁵¹⁰ Показано, что эксперименты подобного рода могут быть проведены только с использованием интегрированных систем микроанализа (органическая фаза в этих условиях проявляет свойства мембраны), при этом (как и в предыдущем случае) можно работать с нефлуоресцирующими соединениями, что значительно расширяет область применения метода. В частности, предложена⁵³¹ теоретическая модель молекулярного транспорта через жидкую органическую мембрану в условиях микропотока, которая может найти применение в биохимических исследованиях.

В последнее время появляются работы, направленные на создание микроаналитических систем, сочетающих, например, проточно-инжекционный и иммуноферментный анализы,^{222, 481} капиллярный электрофорез и детектирование в микрочипе методами термолинзовой микроскопии,³¹⁵ а также с помощью микросистем на основе интерферометров.⁵³²

Авторы работы³¹⁵ для индуцирования регулярного термооптического эффекта использовали лампы сплошного видимого спектра. В этом случае термооптический элемент формируется не вследствие пространственного распределения интенсивности в падающем луче, а вследствие формирования профиля оттока тепла за счет специально подобранной формы микроканала в микрочипе. В этом случае термооптическое детектирование — единственно возможный способ формирования аналитического сигнала, и термолинзовый детектор полностью интегрирован в систему микроанализа.

Сочетание термооптической спектроскопии и интегральных систем микроанализа используют не только в аналитических и биоаналитических исследованиях, но и для синтеза веществ в микропотоке с термооптическим детектированием образовавшихся продуктов в режиме реального времени.^{218, 219, 223, 316, 317, 533, 534} Эти методы основаны главным образом на использовании двухфазных систем в условиях потока с образованием окрашенных продуктов реакции на границе раздела фаз и термооптическим детектированием образовавшихся соединений в органической фазе. Для этих методов характерны высокая избирательность реакций на границе раздела фаз и высокая чувствительность термооптического детектирования в органических средах. В частности,

предложено использовать рассматриваемую комбинацию методов для изучения реакций азосочетания²¹⁸ и алкилирования.³¹⁷

Среди аналитических приложений в рамках данного подхода можно упомянуть разработку селективного метода определения ионов калия и натрия.²²³ Он основан на создании в микроканале двухфазной системы, при этом водная фаза содержит исследуемые ионы, а органическая составлена из нескольких последовательно введенных растворов ионофоров, селективно взаимодействующих с исследуемыми ионами (в рассматриваемом случае валиномицин с ионами калия и производные дибензо-16-краун-5 с ионами натрия), содержащих липофильный неселективный кислотно-основный индикатор. В результате взаимодействия ионофоров с исследуемыми ионами последние экстрагируются в органическую фазу, что вызывает изменение окраски индикатора и детектируется термолинзовым микроскопом.²¹⁹ Помимо высокой чувствительности определения подобный подход характеризуется высокой скоростью, и это выгодно отличает его от оптодного детектора.⁵³⁵ Термооптическое детектирование в микроканалах характеризуется малыми временами диффузии и быстрым откликом термооптического детектора (общее время анализа 8 с),²¹⁹ а в случае оптода отклик системы оказывается достаточно медленным из-за медленной диффузии определяемых ионов в мембране оптода. Кроме того, микровариант измерений позволяет резко сократить количества дорогостоящих реагентов. В частности, при определении субнанোগраммовых содержаний калия и натрия минимальный объем вводимого органического раствора реагента составляет 0.5 мкл, при этом на одно определение требуется 2 нг ионофоров и 3 нг индикатора. В целом методы термооптического детектирования позволяют повысить чувствительность определения натрия и калия на порядок по сравнению с чувствительностью определения при использовании оптодного детектора.⁵³⁵

7. Специфические области применения термооптических методов

а. Роль растворителя. Нефотометрическая термооптическая спектроскопия

Наибольшая чувствительность, т.е. максимальное значение фактора E_0 (см. уравнение (9)), может быть достигнута при выборе среды с высоким значением температурного показателя преломления и низким значением теплопроводности. В этом отношении водные растворы — не оптимальная среда, а наиболее подходящими для термолинзовых измерений оказались неполярные растворители (бензол, четыреххлористый углерод, насыщенные углеводороды). Например, проведены измерения малых концентраций 9-нитроантрацена в различных растворителях, показавшие, что чувствительность определения в *n*-пентане в два раза выше, чем в метаноле, и в 40 раз выше, чем в воде.⁵³⁶

Однако и вода имеет свои преимущества: она доступна, легко очищается, а также является удобной реакционной средой. Следует учитывать и то, что в водных растворах флуктуации термолинзового сигнала значительно слабее, чем в органических средах.⁹³ В результате пределы обнаружения в водных растворах оказываются ниже, чем в органических растворителях.^{93, 271}

Компромиссным вариантом при выборе растворителей для термооптических измерений могут быть водно-органические смеси: с одной стороны, обеспечиваются удобные условия для проведения пробоподготовки и фотометрической реакции в водной среде, а с другой — высокие значения фактора E_0 ($3-5 \text{ мВт}^{-1}$), характерные для органических жидкостей.^{396, 537} В качестве примера на

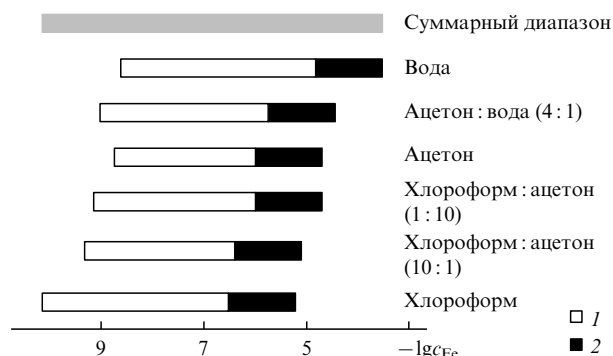


Рис. 14. Диапазоны определяемых содержаний трис(1,10-фенантролина) железа(II) при помощи термолинзовой спектроскопии в различных растворителях при мощности лазерного излучения, индуцирующего термолинзу, 400 (1) и 40 мВт (2).²⁷¹

рис. 14 приведены диапазоны определяемых содержаний одного и того же соединения в водной, органических и водно-органической средах.²⁷¹

Наличие зависимости чувствительности термооптических измерений от характеристик среды позволяет использовать термооптическую спектроскопию для определения таких характеристик среды, как теплопроводность, температурная зависимость показателя преломления, вязкость, плотность.²⁸⁵⁻²⁸⁸ Результаты определения этих характеристик для бензола, толуола, сероуглерода, ацетона, метанола и белого бургундского вина по развитию термолинзового сигнала во времени соответствуют справочным данным.²⁸⁶ Двухлучевую термолинзовую спектроскопию использовали для измерения коэффициентов теплопроводности криптона, углекислого газа, метана, этана, пропана и бутана.²⁸⁸

Показана возможность определения следовых количеств неокрашенных органических соединений в воде с использованием термолинзового сигнала не как аналога оптической плотности, а как функции термооптических характеристик среды (теплопроводности, температурной зависимости показателя преломления, вязкости, плотности и т.п.). Так, пределы обнаружения этанола и ДМСО при таких измерениях равны 0.05 и 0.04 мас. % соответственно.⁵¹³

б. Фотохимическая термооптическая спектроскопия

Высокая мощность и интенсивность лазерного излучения в методах термооптической спектроскопии обуславливают инициирование фотохимических процессов с участием продуктов реакции и реагентов.^{281-284, 411, 430, 440, 538-545} Данные эффекты проявляются весьма часто,^{440, 538-540, 542, 543} однако пристальное внимание им стали уделять только в последние годы. Один из первых циклов исследований посвящен изучению фотовосстановления комплексных гетерополикислот фосфора и кремния в растворах этанола с образованием интенсивно окрашенной восстановленной формы гетерополикислот (пределы обнаружения $y \cdot 10^{-9} \div y \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$, см.^{298, 546}).

Показано, что с помощью термолинзовой спектроскопии можно исследовать особенности кинетики реакций фоторазложения и образования радикалов в различных растворителях. Так, обнаружена фотохимическая реакция с участием 2-нафтилметил-радикала,⁴³⁰ исследовано поведение бензофенона в ацетонитриле и пропан-2-оле.⁵⁴⁵

Фотохимическую термооптическую спектроскопию используют для определения термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и свободной энергии) химических процессов, а также для контроля параметров химических

реакций за счет варьирования интенсивности индуцирующего лазерного излучения.^{455, 538, 541, 547} К данному варианту термооптических измерений близки методики, сочетающие термооптическое детектирование с фотоиндуцированным концентрированием анализируемого компонента в лазерном луче,⁵⁴⁸ фотокатализом и фотокоагуляцией.^{398, 399, 549}

в. Термооптическая цитометрия

Авторами исследований^{550, 551} заложены основы термооптической цитометрии. Метод заключается в измерении отклика живой клетки на кратковременный нагрев, вызванный лазерным импульсом. Разработаны элементы теории термооптической микроскопии в импульсном варианте работы индуцирующего лазера. Метод использован для неразрушающего контроля живых клеток,^{552–554} управления селективным фототермоллизом, в исследованиях ДНК, а также при изучении дефектов и загрязнений в сверхчистой оптике и полупроводниках. Показано, что данный метод может быть реализован в вариантах термолинзовой спектроскопии, спектроскопии фототермического отклонения, а также фототермической радиометрии.

8. Коллоидные системы

а. Грубодисперсные коллоидные системы[†]

Для термооптических измерений чаще всего применяют грубодисперсные системы — грубые взвеси, суспензии или эмульсии.^{4, 18, 37, 38} Исследования^{54, 295, 529, 555, 556} связаны с изучением термооптического отклонения зондирующего лазерного луча от отражающей поверхности, созданной крупными частицами суспензий. В случае самопроизвольного образования грубодисперсных систем эффективная мощность индуцирующего луча снижается пропорционально числу отражающих частиц, следовательно, падает и чувствительность измерения, что ограничивает использование данных систем в аналитической практике.^{398, 399}

б. Тонкодисперсные коллоидные системы

Тонкодисперсные системы с размером частиц $y \cdot 10^{-7}$ – $y \cdot 10^{-9}$ м также влияют на чувствительность термооптических измерений. Большой интерес в этом отношении представляют ПАВ.^{4, 18, 47, 397, 410, 536, 537, 557} Мицеллярный механизм модификации термооптических свойств среды заключается в увеличении температурного градиента показателя преломления и в уменьшении коэффициента теплопроводности вследствие нарушения жесткой структуры воды.⁵⁵⁸

Для определения концентрации гидрофильной соли TbCl авторы статьи⁵⁵⁷ использовали ПАВ, образующее мицеллы с определяемым соединением в неполярных растворителях. Регистрировали термолинзовый сигнал, соответствующий оптической плотности $1 \cdot 10^{-7}$. Одновременное определение с использованием флуоресцентного и термолинзового методов показало, что в присутствии Triton X-100 пределы обнаружения тетрациклина в три раза ниже, чем без ПАВ.⁴¹⁰ На примере определения 9-нитроантрацена изучали мицеллярный эффект в водных растворах.⁵³⁶ Поскольку это соединение одинаково хорошо растворимо в полярных и неполярных растворителях при концентрациях ниже $y \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, оно выбрано для проверки предположе-

ния о том, что изменение термолинзового сигнала зависит только от термооптических характеристик среды. Объяснен механизм его взаимодействия с ПАВ различной природы и указано, что величина термолинзового сигнала пропорциональна степени гидрофобности окружения молекулы.⁵³⁶ Это подтвердили данные, полученные при исследовании производных 9-нитроантрацена: наличие длинных углеводородных цепей способствует более глубокой сольбилизации, что максимально увеличивает сигнал.⁵³⁶

В работе⁴⁷ показана возможность изучения микроэмульсий при помощи термолинзовой спектроскопии. Микроэмульсии по-разному заряженных частиц изучены выше и ниже порога их перколяции. Найдено, что микроэмульсии отрицательно заряженных частиц подвергаются перколяции при сравнительно высоких концентрациях ПАВ (30%) и термолинзовый сигнал не зависит от содержания воды. Повидимому, в этом случае микроэмульсии состоят из маленьких обратных мицелл и такая структура существует как выше, так и ниже порога перколяции. Для микроэмульсий положительно заряженных частиц, напротив, перколяция имеет место при сравнительно низких концентрациях ПАВ (10%), а термолинзовый сигнал зависит от концентрации воды в системе.⁴⁷ Значит, структура этих микроэмульсий изменяется при перколяции, и выше ее порога эти микроэмульсии состоят из больших связанных агрегатов или двумерных структур.⁴⁷

В работе⁵⁵⁷ доказано, что усиление термолинзового сигнала при добавлении ПАВ происходит в основном вследствие увеличения dn/dT раствора. Влияние ПАВ и различных растворенных веществ на структуру воды может быть охарактеризовано двумя параметрами — температурой, при которой $dn/dT = 0$, и температурной зависимостью d^2n/dT^2 . При введении веществ-разрушителей структуры воды, например мочевины, эти параметры понижаются, а при введении, например, *трет*-бутилового спирта они увеличиваются.^{47, 557} Молекулярная структура ПАВ играет важную роль в наблюдаемом эффекте. Установлено, что снижение структурированности воды более эффективно, если ПАВ находятся в мицеллярной, а не в мономерной форме.⁵⁵⁷ При разрушении структуры воды под действием таких ПАВ, как лауриловый эфир полиоксиэтилена (1), гексадецилтриметилбромид аммония (2), 3-(*N*-додецил-*N,N*-диметиламмоний)-пропан-1-сульфокислота (3), додецилсульфат натрия (4), установлено следующее. Если концентрация ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования, то рассматриваемый эффект снижается в ряду $1 > 2 > 3 > 4$; для мицеллярных растворов $1 > 2 = 3 = 4$.

Экспериментально изучены особенности термооптической нелинейности в вытянутых пленках нематических жидких кристаллов, капсулированных полимером. Исследована динамика изменения светопропускания пленки при нагреве капель жидкого кристалла импульсом лазерного излучения.⁵⁵⁹

IV. Изучение поверхностей раздела в конденсированных системах

Исследования поверхностей раздела в конденсированных гетерогенных системах — одна из наиболее важных областей применения фототермических методов.¹⁷⁶ Это практически единственные методы, пригодные для бесконтактных исследований тепловых и оптических свойств конденсированных фаз. Применение фототермических методов в исследованиях поверхностей раздела фаз обусловлено прежде всего необходимостью решения ряда важных вопросов,^{158, 173, 560–563} связанных с планированием эксперимента. В таких специфических исследованиях, как изучение динамики адсорбционных процессов^{119, 183, 564–577} и экстракционного равновесия в

[†] В данном разделе рассмотрены коллоидные системы, в которых дисперсионной средой служат жидкости. В случае коллоидных систем в термооптической спектроскопии речь идет об изменениях макросвойств растворов, вызванных изменением числа и размеров коллоидных частиц.⁴

микропространстве,^{219, 223, 531} эффективно используют особенности фототермических методов. В круг объектов исследования входят также непрозрачные твердые образцы с гладкими и грубыми поверхностями,^{158, 172, 173, 212, 563, 578 – 586} прозрачные тела, в том числе и прозрачные пленки.^{174, 562, 587 – 594} Современная аппаратура позволяет получать двух- и даже трехмерные картины поверхностей.^{174, 579, 583, 593}

1. Физические модели

Наилучшие результаты получают при моделировании эксперимента с учетом всех особенностей исследуемой системы и аппаратуры. Основные результаты в данной области касаются поверхностей раздела твердое тело – газ (воздух). В работе¹⁵⁸ с использованием мираж-эффекта исследовано влияние формы профиля энергии в импульсе на тепловой отклик образца и проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных, полученных с учетом этой формы и без нее. При исследовании покрытия золота (1.5 мкм)/тетраэдрический аморфный углерод (80 нм) на кремниевой подложке показано, что тепловые свойства углерода практически не зависят от формы импульса, а чтобы корректно охарактеризовать тепловые свойства золота, необходимо учитывать форму импульса падающего лазерного излучения. Подобный подход позволил упростить математический аппарат, описывающий многослойную структуру полупроводниковых изделий.^{560, 561}

В исследовании⁵⁶² рассмотрена модель для расчета фототермического отклонения луча (в случае перпендикулярной скрещенно-лучевой конфигурации прибора) в образцах, включая слабо поглощающие тонкие пленки на подложках, обладающих существенным светопоглощением. Модель применена для определения теплопроводности тонких пленок на подложках. Обсуждено влияние таких параметров, как угол пересечения индуцирующего и зондирующего лучей на образце, частота модуляции индуцирующего луча, толщина и поглощение тонкой пленки и тепловые свойства подложки, на изменение теплопроводности тонких пленок. Показано, что данный метод пригоден для измерения теплопроводности тонких пленок с высокой теплопроводностью, например алмазных и алмазоподобных углеродных пленок, нанесенных на подложки с относительно низкой теплопроводностью при низкой частоте модуляции.

Исследована¹⁷³ скрещенно-лучевая конфигурация оптической схемы фототермического отклонения. Выведены уравнения, описывающие отклонение зондирующего луча. В частности, показано, что роль угла падения зондирующего луча (см. уравнение (16)) аналогична роли высоты прохождения этого луча над исследуемой поверхностью для фототермического отклонения при параллельном прохождении зондирующего луча (см. уравнение (15)). Аналогия между этими двумя конфигурациями найдена при сравнении зависимостей сигналов от угла падения и высоты прохождения зондирующего луча. Для подтверждения теоретических расчетов проведены измерения фототермического отклонения на образцах инвара (это вещество имеет небольшой коэффициент теплового расширения, поэтому можно пренебречь термически индуцированным смещением поверхности в ограниченном диапазоне углов падения).

Разработана новая модель термолинзы индуцированной лазерным излучением на поверхности полупроводниковых материалов.⁵⁶³ В основу модели положены теория дифракции Френеля и некоторые другие фототермические эффекты, а именно фототермическое отклонение, термолинзовый эффект и эффект фотоотражения. В соответствии с этой моделью эффект фототермического отражения доминирует в детектируемом сигнале и в дифракционной картине, но

воздушно-термолинзовый эффект при низких частотах модуляции и эффект фототермического отражения при высоких частотах также значительны. Показано, что для повышения чувствительности можно найти оптимальное положение образца, которое зависит от частоты модуляции.

2. Адсорбция

Авторами работы⁵⁶⁴ для исследования поверхности золотого пленочного электрода (поликристаллическая пленка золота толщиной 1 мкм на полимерной подложке) использован метод термодифракционной спектроскопии. При циклическом сканировании потенциала в 0.05 – 0.1 М растворах кислот (HCl, HClO) зафиксирован тепловой отклик и на образование двойного слоя, и на окисление в области анодных потенциалов свыше +1 В, а также акустический отклик только на образование пленки оксида. Толщина последней составляла от одного до нескольких монослоев. Показано, что метод термодифракционной спектроскопии более чувствителен, чем другие фототермические и фотоакустические методы. Однако в рамках простой модели, основанной на усилении адсорбции кислорода в анодной области, не удалось дать полного описания наблюдаемых явлений.

В исследовании⁵⁶⁵ рассмотрен высокочувствительный метод детектирования антигенов на поверхности клеток крови с помощью термолинзовой микроскопии. Коллоидное золото, покрытое антителами, было использовано для окрашивания антигена мембраны лейкоцитов. Антигены лейкоцитов человека на лимфоцитах и моноядерных лейкоцитах наблюдали с использованием метода термолинзовой микроскопии. Антигены некоторых хромосом на лимфоцитах детектировали и определяли для единственной клетки. Получена карта расположения антигенов на моноядерном лейкоците. Применение термолинзовой микроскопии позволяет проводить неразрушающие биохимические исследования непосредственно на мембранах живых клеток.

На примере сорбции модельных соединений различных классов на ряде сорбентов показано, что термолинзовая спектроскопия может быть использована для исследования адсорбции нанogramмовых количеств этих соединений по измерениям их остаточных концентраций в растворе. Изучена кинетика сорбции, построены и охарактеризованы изотермы адсорбции, определены значения максимальной адсорбции и условной константы адсорбции.⁵⁶⁶

Показаны возможности термолинзовой спектроскопии при исследовании адсорбции на сорбентах с малой емкостью (стекло марки ХС и кварц). Термолинзовая спектроскопия применена для прямого определения концентрации трис(1,10-фенантролината) железа(II) на поверхности кварца при его адсорбции из водных растворов. Количественные измерения возможны вплоть до концентраций порядка $\mu\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (~ 0.01 монослоя для случая адсорбции трис(1,10-фенантролината) железа(II) на кварцевом стекле) и абсолютных количеств порядка десятков аттомолей.^{566, 570} Предельная чувствительность термолинзовых измерений в ~ 100 раз выше, чем измерений диффузного отражения в тех же условиях. Установлены характеристики адсорбции трис(1,10-фенантролината) железа(II) и диметилглиоксимата никеля(II) из водных и водно-этанольных растворов на лабораторном стекле на уровне нанogramмовых содержаний сорбата в растворе, оценена поверхностная концентрация необратимых и обратимых центров сорбции.^{407, 570} Показано, что процесс наиболее близко описывается уравнением Фрейндлиха для мономолекулярной адсорбции.⁵⁶⁸

Показана возможность применения термолинзовой спектроскопии для исследования сплошности и поверхностной концентрации молекулярных слоев, привитых к поверхности кварцевого стекла,^{567, 569, 595, 596} а также для прямого

детектирования красителя активного ярко-красного 5СХ на поверхности стекла.⁵⁶⁷ Метод позволяет проводить количественные измерения вплоть до монослоя привитого красителя. Впервые обнаружена быстрая (за ~5 мин) фотодеструкция привитого красителя под действием лазерного излучения.⁵⁶⁷

Исследование адсорбции красителя акридинового оранжевого на поверхности раздела кварцевое стекло–вода с помощью термолинзовой спектроскопии при полном внутреннем отражении индуцирующего луча показало,¹¹⁹ что термолинзовый эффект индуцируется только проникающей волной. Установлена возможность получения профиля поглощения по глубине. Предел обнаружения красителя Судан II в ацетоне составил $3.0 \cdot 10^{-5}$ единиц оптической плотности ($2s$ -критерий, концентрация красителя $3.8 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), что в сотни раз ниже, чем при использовании метода затухающего полного отражения. В указанных экспериментальных условиях удалось наблюдать адсорбцию красителя акридинового оранжевого на силикатных группах стекла. Изотерма адсорбции согласуется с моделью Ленгмюра.

В работе⁵⁷¹ исследована адсорбция дифильных ПАВ на границе раздела вода–гексан с помощью поверхностной термолинзовой спектроскопии. Авторы наблюдали тонкую термолинзу для дифильных молекул 10-(1-пирен)декановой и 4-(1-пирен)бутановой кислот, находящихся на поверхности раздела гексан–фосфатный буферный раствор. В использованном методе получают линейный отклик на количество молекул, предел обнаружения соответствует ~0.01 монослоя.

Авторами статьи⁵⁷² предложен способ исследования поверхности раздела жидкость–жидкость, названный ими оптическое отклонение луча при полном внутреннем отражении (ООЛ). Сравнение с термолинзовой спектроскопией при полном внутреннем отражении индуцирующего луча⁵⁷¹ показало, что при использовании ООЛ фоновый шум значительно ниже. Дело в том, что в соответствии с термолинзовой методикой зондирующий луч должен быть точно сфокусирован в центр области возбуждения на границе раздела фаз, при этом даже малые колебания условий влияют на фоновый сигнал. В случае ООЛ зондирующий луч проходит на некотором расстоянии от границы раздела фаз в изотропной среде, поэтому меньше зависит от точности юстировки и внешних условий. Максимальная чувствительность достигается при прохождении зондирующего луча в додекане вблизи межфазной поверхности раздела (за счет более высокого значения фактора повышения чувствительности для додекана по сравнению с водой). Метод применен для исследования комплексообразования железа(II) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином при контакте водного раствора железа и додеканового раствора лиганда. Предел обнаружения ($3s$ -критерий), составивший 750 молекул на 1 мкм 2 или $2.8 \cdot 10^{-6}$ единиц оптической плотности, на ~3 порядка ниже, чем предел обнаружения при использовании термолинзовой спектроскопии при полном внутреннем отражении индуцирующего луча.

В работах^{573, 574} исследована адсорбция асфальтенов на стекле с помощью вариантов спектроскопии фототермического отклонения и перемещения. Изотермы адсорбции для асфальтенов получены при комнатной температуре в толуоле на стеклянной подложке.^{573, 574} Многослойная адсорбция установлена в трех исследованных случаях при времени контакта > 3 сут. Изотермы, полученные за короткие промежутки времени, показали линейную зависимость адсорбции от концентрации.⁵⁷³ При подходящем соотношении радиусов индуцирующего и зондирующего лучей на поверхности образца можно измерить аналитический сигнал с помощью единичного фотодиода.⁵⁷⁴

Цикл работ японских исследователей посвящен изучению динамики диффузии и изомеризации окрашенных соединений: *N*-(4-метоксибензилиден)-4-*n*-бутиланилина (МББА) в этаноле^{575, 576} и других органических растворителях⁵⁷⁶ при полном внутреннем отражении зондирующего луча и вертикальном направлении индуцирующего луча, а также спиропирана на поверхностях раздела вода–воздух⁵⁷⁷ и твердое тело–жидкость⁵⁷⁶ с помощью термодифракционной спектроскопии. Исследованы поверхности чистого и покрытого полистиролом сапфира^{575, 576} и пористого стекла.⁵⁷⁶ Показано, что в случае молекулярного слоя спиропирана на границе вода–воздух происходит диффузия молекул и их агрегатов (быстрая и медленная компоненты биэкспоненциального снижения сигнала).⁵⁷⁷ При исследованиях с МББА найдено, что поверхность сильно катализирует изомеризацию. Данный факт подтвержден измерениями в пористом стекле.^{575, 576}

В работе¹⁸³ исследованы возможности спектроскопии фототермического отклонения и фототермической радиометрии для характеристики пластин, используемых в тонкослойной хроматографии при определении поверхностного и глубинного распределений различных соединений на сорбенте. Методы фототермической радиометрии оказались малоприменимыми для характеристики тонкослойных хроматограмм. Наблюдаемая низкая воспроизводимость измерений предположительно обусловлена плохой воспроизводимостью условий разделения и неомогенностью разных хроматографических пластин.

3. Полупроводники

Для исследований полупроводниковых материалов наиболее часто применяют методы фототермического отклонения (мираж-эффект)^{578–580} и фототермической радиометрии.^{212, 581, 582} Также используют микроскопию фототермического отражения⁵⁸³ и поверхностную термолинзовую спектроскопию.⁵⁶³

В работе⁵⁷⁸ исследована природа дефектов поверхности пленок изолятора, а также дефекты между *a*-Si:H и слоями изоляции с помощью метод ЭПР и спектроскопии фототермического отклонения. Поверхностная плотность дефектов для *a*-Si:H, *a*-SiN $_{1.7}$:H и *a*-SiO $_2$ оценена по зависимости интенсивности сигнала ЭПР от толщины. Поверхностную плотность состояний в *a*-SiN $_{1.7}$:H/*a*-Si:H и *a*-SiO $_2$ /*a*-Si:H оценили с помощью анализа слоистой структуры тонких слоев. Для пленки *a*-Si:H результаты ЭПР и фототермического отклонения хорошо согласуются. Однако дефекты в пленках *a*-SiN $_{1.7}$:H и *a*-SiO $_2$ методом фототермического отклонения наблюдать не удалось, хотя их концентрация была практически такой же, как и в пленках *a*-Si:H. Причина этого — несоответствие спектрального диапазона возбуждения фототермического спектрометра и области поглощения дефектов пленок *a*-SiN $_{1.7}$:H и *a*-SiO $_2$. Показано, что дефекты этих структур появляются в процессе плазменной поверхностной реакции и находятся на *a*-Si:H-стороне поверхности раздела. Перспективным подходом оказалось сочетание данных методов: с помощью метода фототермического отклонения можно изучать распределение дефектов по энергиям, а ЭПР позволяет выявить их химическое окружение. Таким образом, данные методы дополняют друг друга.

Авторами работы⁵⁷⁹ проведено бесконтактное отображение скрытых структур на воздухе с помощью фототермического отклонения. Метод применен для анализа слоистых образцов CdTe (50 нм)/стекло (0.15 мм)/сажа (10 мкм). Получены фототермические амплитудные и фазовые изображения оптически непрозрачных скрытых структур, фазовые изображения представлены более гладкими и правильными. С использованием фазового и амплитудного параметров

фототермического изображения рассчитаны температуропроводность и коэффициент оптического поглощения материала. Используя данные о фототермическом отклонении с двумя разными частотами модуляции, можно определить (недеструктивно) температуропроводность скрытых структур.

В работе⁵⁸⁰ исследованы теплопроводность, адгезия и механическое напряжение в алмазных пленках, синтезированных на подложке из керамического нитрида алюминия. Теплопроводность такого композита исследована методом фототермического отклонения. Найдено, что значение этого параметра на 73% больше теплопроводности чистого нитрида алюминия. С учетом результатов сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния показано влияние алмазной пленки на теплопроводность образцов. Необычная стабильность и очень хорошая адгезия алмазной пленки к алюмонитридной подложке обусловлены образованием подслоя карбида алюминия при синтезе алмазной пленки. Отмечено, что подложки из нитрида алюминия с алмазным покрытием являются перспективным материалом для отвода тепла от полупроводниковых электронных устройств.

В работе²¹² показана применимость фототермической радиометрии для бесконтактного измерения температуры полупроводников. С помощью данного метода можно определять температуру высоколегированных образцов кремния, но при этом необходимо подобрать экспериментальные условия для минимизации эффекта образования электронно-дырочных пар (например, использовать низкую частоту модуляции индуцирующего лазера). Последнего эффекта можно избежать, если использовать лазер, длина волны которого меньше, чем ширина запрещенной зоны полупроводника. Для полупроводников с очень малым временем существования электронно-дырочных пар этот эффект минимален и практически не влияет на измерения.

Авторами статьи⁵⁸¹ для неконтактной диагностики поверхности раздела SiO_2/Si применен метод фототермической радиометрии. Две кремниевые пластины, содержащие алюминиевые и кремниевые вентильные металл-оксид-полупроводниковые структуры, анализировали при помощи фототермической радиометрии. Были изучены диффузия носителей заряда, время их жизни и скорость поверхностной рекомбинации. Найденные энергии активации, измеренные двумя фототермическими методами, близки: 0.15–0.17 и 0.21 эВ ниже нижней границы зоны проводимости для пластин с алюминиевыми и кремниевыми вентильными элементами соответственно.

Для бесконтактного неразрушающего исследования электронного переноса в интегральных схемах в литографированных кремниевых пластинах использован⁵⁸² метод трехмерной фототермической радиометрической микроскопии. Поверхностное разрешение составило 20 мкм. Показано, что метод фототермического зондирования дорожек можно эффективно использовать для бесконтактного мониторинга локальных изменений времени жизни носителей заряда, а с их помощью определять загрязнения и повреждения пластин в процессе производства интегральных устройств.

Авторы работы⁵⁸³ при исследовании структуры затвора полевого металл-оксид-полупроводникового транзистора использовали микроскопию отражения. В оптическом диапазоне для зондирования поверхности вентилля было достигнуто разрешение ~ 1 мкм, и в сигнале обнаружены составляющие электро- и термоотражения. В зависимости от конфигурации затвора вентилля можно получить шесть разных типов изображений с разной четкостью. Также продемонстрированы возможности метода для детектирования подповерхностных эффектов.

4. Непрозрачные пленки

В работе⁵⁸⁴ представлены результаты исследования свойств электронных переходов в C_{60} под влиянием кислорода. Показано, что темновая и фотоэлектропроводность пленок C_{60} ухудшаются при поглощении кислорода из воздуха. Методом фототермического отклонения измеряли оптическое поглощение при 300 и 77 К. Авторами предложен новый метод — фототермическое изгибание. При поглощении индуцирующего лазерного излучения, падающего перпендикулярно поверхности пленки, происходит расширение внешнего поглотившего слоя образца, закрепленного за один конец. При этом образец искривляется. Искривление сопровождается изменением угла отражения зондирующего лазерного луча. Данный метод можно применять в вакууме (что очень важно при исследовании материалов, чувствительных к окружающей среде), он также чувствителен к изменению температуры, однако применим лишь для образцов малой толщины.

В работе⁵⁸⁵ использованы две схемы фототермического отклонения для исследования непрозрачной пленки, нанесенной на стекло марки Corning 7059. Показано, что при низкой частоте модуляции оба варианта дают близкие результаты и детектирование сдвига фазы предпочтительно, поскольку оно менее подвержено влиянию тепловой толщины образца.

В работе¹⁷² метод фототермического отклонения применен для недеструктивного бесконтактного исследования искусственной и естественной патины на меди. Данный подход используют для неразрушающего анализа старинных медных изделий.

Фототермическая радиометрия использована для характеристики солнечных батарей из оксида алюминия, пигментированного никелем.⁵⁸⁶ Эмиссия теплового излучения после нагрева образца модулированным лучом лазера измерена как зависимость от частоты модуляции в диапазоне от 10 Гц до 10 кГц. Для описания экспериментальных результатов использована простая одномерная модель, с помощью которой получены некоторые тепловые параметры светопоглощающих покрытий. Проведено сравнение излучательной способности, измеренной традиционными методами и с помощью фототермической радиометрии.

5. Слабо поглощающие пленки

Работы^{587, 588} посвящены исследованию оптических и тепловых свойств дефектных поликристаллических алмазных пленок, легированных бором. Коэффициенты поглощения тонких (толщиной < 10 мкм) алмазных пленок нельзя определить с использованием традиционных методов. Это обусловлено как малой толщиной пленок, так и очень большим рассеянием вследствие шероховатости их поверхности. Обе проблемы можно преодолеть, если коэффициент поглощения найти по данным измерений теплоты, поглощенной поверхностью, с помощью спектроскопии фототермического отклонения. Метод применен при изучении дефектов и примесей в поликристаллическом алмазе. Впервые указано на поглощение, вызванное локальными структурами, возникшими при имплантации поликристаллических алмазных пленок, и восстановление после отжига.

Метод поверхностной термолинзовой спектроскопии для исследования слабопоглощающих пленок предложен в работе⁵⁷⁹. Проведено сравнение с фототермическим отклонением. Деформация, индуцированная лазерным излучением, рассматривается как кривое зеркало, фокусирующее или дефокусирующее зондирующий луч в зависимости от использованной геометрии. Показано, что поверхностная термолинзовая спектроскопия не требует точной юстировки зондирующего луча, но при этом имеет такую же высокую

чувствительность как и спектроскопия фототермического отклонения. При использовании CCD-камеры можно наблюдать точный размер и форму участка, деформированного при возбуждении, что очень важно для измерения теплового расширения и оптического поглощения. Воспроизводимость измерений повышается в ~ 5 раз. Пространственное разрешение зависит только от размера индуцирующего луча, который может быть сфокусирован до субмикрометрового размера с использованием фототермической микроскопии в ближнем поле. Описанные преимущества проиллюстрированы при исследовании поглощения и характеристик дефектов слабопоглощающих тонких пленок оксидов титана(IV), тантала(V), циркония(IV) и кремния(IV) на поверхности стекла марки ВК7. Точность сохраняется при детектировании оптической плотности вплоть до $2.6 \cdot 10^{-6}$.

Для исследования дефектов и возникающих из-за них повреждений покрытий оптических элементов под действием импульсного лазерного излучения высокой мощности, например в фотолитографических установках, применена спектроскопия фототермического перемещения.⁵⁹⁰ Исследованы многослойные покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на кварцевом стекле, сильно отражающие в области 248 нм.

Спектроскопия фототермического отклонения использована для исследования прозрачных пленок аморфного алмазоподобного графита, высаженных на поверхность кварца.⁵⁹¹ Данные пленки устойчивы к повреждениям и прозрачны в видимом диапазоне.

Цикл работ^{174, 592, 593} посвящен изучению свойств полимерных материалов для волноводов. В исследовании⁵⁹² получены спектры фототермического отклонения неокисленных полиалкилтиофенов с разной длиной боковых алкильных цепей в ближней ИК-области. Эта область используется в нелинейных оптических волноводах. Показано, что фторирование полиалкилтиофенов не приводит к значительному улучшению свойств волновода (например, в диапазоне 1700–1800 нм), и требуется очистка от примесей трихлорида железа, иначе исследованные материалы малоприспособны для изготовления нелинейных оптических устройств. Наилучший диапазон длин волн для материала волновода находится около 1300 нм.

Авторы работ^{174, 593} представили результаты измерения фототермического отклонения для отображения структуры показателя преломления. Исследованы полиметилметакрилат (ПММА) и политиофен с растворенным красителем Disperse Red 1. В работе⁵⁹³ смесь ПММА с красителем анализировали с помощью метода лазерного фоторазложения. Определили распределение показателя преломления в полимере. Суть метода состоит в наблюдении изменения спектра поглощения при разложении и последующем обращении контраста изображения при соответствующем изменении длины волны индуцирующего луча. Изображения интегрированных волноводных устройств, изготовленных из ПММА и политиофена, получены с помощью фоторазложения и фототермического отклонения в фотолитографической установке. Достигнуто разрешение структур размером > 50 мкм. Структуры размером < 30 мкм не удалось отобразить методом фототермического отклонения. Предполагается, что метод фототермического перемещения позволит преодолеть данное ограничение.

В исследовании¹⁷⁴ проведено сравнение сканированного фототермического отклонения и сканированного фототермического перемещения. Исследован 20%-ный раствор красителя Disperse Red 1 в ПММА. Найдено, что глубинное разрешение методов близко. Интерпретация данных по фототермическому отклонению относительно несложная вследствие простой связи между сигналом и мощностью источника возбуждения. Благодаря усилению сигнала вспомогательной жидкостью даже при малой возбуждающей

мощности можно получать изображения с приемлемым соотношением сигнал/шум. Однако погружение образца во вспомогательную жидкость может оказаться недостатком, если ее нельзя удалить после эксперимента. К тому же из-за сравнительно низкой частоты прерывания накопление сигнала происходит медленно.

Для интерпретации данных фототермического перемещения следует учитывать множество факторов. Теория образования выпуклостей сложна и дополнительно усложняется при возбуждении сфокусированным лучом. Для тонких образцов выпуклость образуется в основном в субстрате, поэтому необходимо знать распределение тепловых и оптических свойств субстрата. Преимуществами являются высокая скорость накопления сигнала (из-за высокой частоты прерывания), а также проведение анализа на воздухе. С учетом этого сделан вывод: метод фототермического отклонения более удобен для исследования полимерных пленок (благодаря более высокой воспроизводимости результатов) по сравнению с методом фототермического перемещения.¹⁷⁴

Работа⁵⁹⁴ посвящена анализу аморфных графитовых пленок, полученных на полистироле при его облучении ионами He^+ и H^+ . Такие пленки применяют в некоторых типах защитных покрытий. Метод фототермического отклонения использован для регистрации спектра поглощения в диапазоне длин волн от 1.2 до 2.0 мкм. Механические, электрические и оптические свойства таких пленок зависят от соотношения содержаний sp^2 - и sp^3 -углерода в них. Изменения, происходящие в пленке, легко проследить по эволюции некоторых обертонов спектра поглощения в указанном диапазоне.

V. Заключение

Говоря о развитии аналитической термооптической спектроскопии, нельзя не отметить вклад научного коллектива под руководством профессоров В.И.Гришко и И.Г.Юделевича (Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск), работы которого заложили основы аналитических исследований в области термолинзовой спектроскопии. Впервые методы термооптической спектроскопии были применены к изучению химических взаимодействий при малом содержании реагирующих веществ, проведена всесторонняя оценка метрологических характеристик метода, оценены его возможности при определении следов органических и неорганических веществ.^{82, 86, 87, 106, 298, 353, 541, 546} Кроме того, участники группы выпустили единственную монографию на русском языке² (и первую в мире по времени публикации), полностью посвященную не только физике термооптических явлений, но и инструментальным возможностям термолинзовой спектроскопии, а главное, ее аналитическим приложениям. Объем работ, проведенных этой группой исследователей в области термооптической спектроскопии, настолько велик, что и до сих пор (спустя десять лет после окончания деятельности) публикации ее участников продолжают выходить из печати.³⁵⁹

В настоящее время термооптические методы анализа развиваются и используются в таких ведущих научных центрах России и СНГ, как Московский государственный университет,^{313, 401, 402, 548, 595–600} Санкт-Петербургский государственный университет,^{218, 229, 232, 443–445, 510, 531} Институт физики микроструктур РАН (Нижний Новгород),^{239, 240, 248–251, 313} Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова (Минск, Белоруссия),^{552–554} Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана,^{5, 552, 554} Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН (Красноярск),⁵⁵⁹ Днепротровский государственный университет (Украина).⁶⁰¹ В результате накоплен значительный опыт в области термооптической спектроскопии, опубликовано большое число

работ, многие из которых внесли значительный вклад в теорию и практику термооптических исследований и обсуждены в настоящем обзоре.

Раздел «Термооптические методы» включен в учебник «Аналитическая химия» (под ред. Ю.А.Золотова, Наука, Москва, 1998, 2-е издание). Это единственный пример помещения информации обзорного характера о термооптических методах в учебник для студентов университетов. В настоящее время основы термооптической спектроскопии включены в учебные программы физического⁶⁰² и химического (кафедра аналитической химии, курс «Аналитическая химия»⁶⁰³ и кафедра лазерной химии, курс «Введение в лазерную химию»⁶⁰⁴) факультетов Московского государственного университета, Санкт-Петербургского государственного университета (курс «Физические основы оптических методов анализа веществ и материалов»)⁶⁰⁵ и Красноярского государственного университета (кафедра физической химии, курсы «Материаловедение и технология новых материалов», «Современные методы анализа»)⁶⁰⁶.

Суммируя сказанное выше, необходимо отметить, что, помимо высокой чувствительности измерений, методы термооптической спектроскопии дают существенно больший объем информации, чем спектрофотометрические методы. Это позволяет принципиально расширить диапазон решаемых задач. По всей видимости, основные достоинства термооптических методов (возможность одновременного детектирования нескольких аналитических сигналов и использование специфических эффектов не как пассивного способа детектирования, но как активной составной части разрабатываемого аналитического метода) будут способствовать развитию аналитической термооптической спектроскопии.

Литература

1. J.M.Harris, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **51**, 728 (1979)
2. В.И.Гришко, В.П.Гришко, И.Г.Юделевич. *Лазерная аналитическая термооптическая спектрометрия*. ИХ СО РАН, Новосибирск, 1992
3. *Сверхчувствительная лазерная спектроскопия*. (Под ред. Д.Клайджера). Мир, Москва, 1986
4. S.E.Bialkowski. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. New York, Wiley, 1996
5. В.П.Жаров, В.С.Летохов. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия*. Наука, Москва, 1984
6. R.D.Snook, R.D.Lowe. *Analyst*, **120**, 2051 (1995)
7. N.J.Dovich. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **17**, 357 (1987)
8. N.J.Dovich. *Prog. Anal. Spectrosc.*, **11**, 179 (1988)
9. J.Georges. *Talanta*, **48**, 501 (1999)
10. M.J.Navas, A.M.Jimenez. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **33**, 77 (2003)
11. M.Franko. *Talanta*, **54**, 1 (2001)
12. K.Swinney, D.Bornhop. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **30**, 1 (2000)
13. K.Uchiyama. *Bunseki Kagaku*, **48**, 737 (1999)
14. A.Mandelis. *Anal. Sci.*, **6**, 491 (1990)
15. F.A.McDonald. *Can. J. Phys.*, **64**, 1023 (1986)
16. T.de Beer, N.H.Velthorst, U.A.T.Brinkman. *J. Chromatogr. A*, **971**, 1 (2002)
17. S.M.Lima, J.A.Sampaio, T.Catunda, A.C.Bento, L.C.M.Miranda, M.L.Baesso. *J. Non-Cryst. Solids*, **273**, 215 (2000)
18. М.А.Проскурнин, В.В.Черныш. *Журн. аналит. химии*, **55**, 1049 (2000)
19. S.J.Sheldon, L.V.Knight, J.M.Thorne. *Appl. Opt.*, **21**, 1663 (1982)
20. R.D.Snook, R.D.Lowe, M.L.Baesso. *Analyst*, **123**, 587 (1998)
21. K.Fujiwara, W.Lei, H.Uchiki. *Anal. Chem.*, **54**, 2026 (1982)
22. R.A.Leach, J.M.Harris. *Anal. Chim. Acta*, **164**, 91 (1984)
23. *Detectors for Liquid Chromatography*. (Ed. E.S.Yeung). New York, Wiley, 1986
24. G.Bidoglio, G.Tanet, P.Cavalli, N.Omenetto. *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 293 (1987)
25. J.R.Guckert, R.W.Carr. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4286 (1986)
26. T.Higashi, T.Imasaka, N.Ishibashi. *Anal. Chem.*, **55**, 1907 (1983)
27. А.Г.Аброскин, С.И.Артемова, Т.В.Беляева, Е.К.Иванова, М.А.Проскурнин. *Журн. аналит. химии*, **47**, 545 (1992)
28. М.А.Проскурнин, А.Г.Аброскин, И.В.Головко, Е.К.Иванова. *Журн. аналит. химии*, **49**, 263 (1994)
29. D.K.Sharma, F.Villamagna, C.H.Langford. *Can. J. Spectrosc.*, **28**, 181 (1983)
30. T.Berthoud, N.Delorme. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 15 (1987)
31. C.D.Tran, W.Zhang. *Anal. Chem.*, **62**, 830 (1990)
32. T.Masujima, A.Sharda, L.B.Lloyd, J.M.Harris, E.M.Eyring. *Anal. Chem.*, **56**, 2975 (1984)
33. F.K.Fotiou, M.D.Morris. *Appl. Spectrosc.*, **40**, 700 (1986)
34. J.F.Power, C.H.Langford. *Anal. Chem.*, **60**, 842 (1988)
35. T.I.Chen, M.D.Morris. *Anal. Chem.*, **56**, 19 (1984)
36. K.Mori, T.Imasaka, N.Ishibashi. *Anal. Chem.*, **55**, 1075 (1983)
37. C.M.Phillips, S.R.Crouch, G.E.Leroi. *Anal. Chem.*, **58**, 1710 (1986)
38. C.D.Tran. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 512 (1987)
39. S.E.Bialkowski. *Anal. Chem.*, **58**, 1704 (1986)
40. J.Pawliszyn. *Anal. Chem.*, **58**, 243 (1986)
41. Y.Martin-Biosca, J.J.B.Baeza, G.Ramis-Ramos. *Chromatographia*, **44**, 145 (1997)
42. M.Sicovec, M.Novi, M.Franko. *J. Chromatogr. A*, **739**, 111 (1996)
43. K.Fujiwara, H.Uchiki, F.Shimokoshi, K.I.Tsunoda, K.Fuwa, T.Kobayashi. *Appl. Spectrosc.*, **36**, 157 (1982)
44. H.T.Yan, S.K.Yang. *Chin. Chem. Lett.*, **7**, 773 (1996)
45. B.S.Seidel, E.Steinle, W.Faubel, H.J.Ache. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **2836**, 283 (1986)
46. B.S.Seidel, W.Faubel, H.J.Ache. *J. Biomed. Opt.*, **2**, 326 (1997)
47. M.S.Baptista, C.D.Tran. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4209 (1997)
48. J.Pawliszyn, M.F.Weber, M.J.Gignam, A.Mandelis, R.D.Venter, S.M.Park. *Anal. Chem.*, **58**, 236 (1986)
49. J.A.Sell, R.J.Cattolica. *Appl. Opt.*, **25**, 1420 (1986)
50. J.H.Rohling, J.Mura, J.R.D.Pereira, A.J.Palangana, A.N.Medina, A.C.Bento, M.L.Baesso, L.C.M.Miranda. *Braz. J. Phys.*, **32**, 575 (2002)
51. J.H.Zhao, J.Shen, C.Hu. *Opt. Lett.*, **27**, 1755 (2002)
52. T.Toyoda, M.Hayashi, J.Sato, Q.Shen. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **69**, 1037 (2002)
53. E.Demirbas, R.Devonshire. *Spectrosc. Lett.*, **35**, 603 (2002)
54. Y.Martin-Biosca, M.C.Garcia-Alvares-Coque, G.Ramis-Ramos. *Trends Anal. Chem.*, **16**, 342 (1997)
55. J.Shen, R.D.Lowe, R.D.Snook. *Chem. Phys.*, **165**, 385 (1992)
56. J.Shen, A.J.Soroka, R.D.Snook. *J. Appl. Phys.*, **78**, 700 (1995)
57. M.Fischer, J.Georges. *Anal. Chim. Acta*, **332**, 117 (1996)
58. М.А.Проскурнин, А.Г.Аброскин, Д.Ю.Радужкевич. *Журн. аналит. химии*, **54**, 101 (1999)
59. М.А.Проскурнин, А.Г.Аброскин. *Журн. аналит. химии*, **54**, 460 (1999)
60. S.E.Bialkowski. *Appl. Opt.*, **24**, 2792 (1985)
61. C.D.Tran, M.Franko. *J. Phys. E*, **22**, 586 (1989)
62. M.Franko, C.D.Tran. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 661 (1989)
63. W.A.Weimer, N.J.Dovich. *J. Appl. Phys.*, **59**, 225 (1986)
64. M.C.Gupta, S.D.Hong, A.Gupta, J.Moacanin. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 505 (1980)
65. H.L.Fang, R.L.Swofford. *J. Appl. Phys.*, **50**, 6609 (1979)
66. J.P.Haushalter, M.D.Morris. *Appl. Spectrosc.*, **34**, 445 (1980)
67. D.S.Kliger. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 129 (1980)
68. N.J.Dovich, J.M.Harris. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **228**, 372 (1980)
69. C.E.Buffet, M.D.Morris. *Anal. Chem.*, **54**, 1824 (1982)
70. J.V.Beitz, J.P.Hessler. *Nucl. Technol.*, **51**, 169 (1980)
71. T.W.Colette, N.J.Parekh, J.H.Griffin, L.A.Carreira, L.B.Rogers. *Appl. Spectrosc.*, **40**, 164 (1986)
72. S.Wu, N.J.Dovich. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1170 (1990)
73. N.J.Dovich, J.M.Harris. *Anal. Chem.*, **52**, 2338 (1980)
74. T.Imasaka, K.Nakanishi, N.Ishibashi. *Anal. Chem.*, **59**, 1554 (1987)
75. K.Miyaishi, T.Imasaka, N.Ishibashi. *Anal. Chem.*, **54**, 2039 (1982)
76. Y.Yang, S.C.Hall. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 72 (1988)
77. Y.Deng, R.Sheng, M.Wang. *J. Phys. Colloq. (France)*, **44**, 565 (1983)

78. W.A.Weimer, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **57**, 2436 (1985)
79. A.Uejima, M.Habiro, F.Itoga. *Anal. Sci.*, **2**, 389 (1986)
80. T.Berthoud, P.Mauchien, N.Omenetto, G.Rossi. *Anal. Chim. Acta*, **153**, 265 (1983)
81. M.Franko, C.D.Tran. *Anal. Chem.*, **60**, 1925 (1988)
82. В.И.Гришко, И.Г.Юделевич, В.П.Гришко. В кн. *Тезисы докладов XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии*. Томск, 1983, С. 23
83. M.D.Morris, K.Peck. *J. Chromatogr.*, **448**, 193 (1988)
84. E.S.Yeung. *J. Chromatogr. Libr.*, **30**, 135 (1985)
85. K.Nakanishi, T.Imasaka, N.Ishibashi. *Anal. Chem.*, **57**, 1219 (1985)
86. В.И.Гришко, И.Г.Юделевич, В.П.Гришко. *Журн. аналит. химии*, **39**, 1219 (1984)
87. V.I.Grishko, I.G.Yudelevich, V.P.Grishko. *Anal. Chim. Acta*, **160**, 159 (1984)
88. А.Г.Аброскин, Т.В.Беляева, Е.К.Иванова, С.Г.Маякова, М.А.Проскурнин. *Журн. аналит. химии*, **46**, 1199 (1991)
89. А.Г.Аброскин, Ю.А.Барбалат, Т.В.Беляева, Е.К.Иванова, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина, В.А.Филичкина. *Mendeleev Commun.*, **1**, 57 (1991)
90. В.А.Филичкина, А.Г.Аброскин, Ю.А.Барбалат, Т.В.Беляева, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина. *Журн. аналит. химии*, **47**, 503 (1992)
91. В.А.Филичкина, А.Г.Аброскин, О.М.Жарикова, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина. *Журн. аналит. химии*, **47**, 660 (1992)
92. В.А.Филичкина, А.Г.Аброскин, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина. *Журн. аналит. химии*, **47**, 1417 (1992)
93. А.Г.Аброскин, Т.В.Беляева, В.А.Филичкина, Е.К.Иванова, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина, Ю.А.Барбалат. *Analyst*, **117**, 1957 (1992)
94. M.Giglio, A.Vendramini. *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 555 (1974)
95. J.Pawliszyn. *Anal. Chem.*, **60**, 766–773 (1988)
96. G.Eden, W.Schroer, W.Staude. *Opt. Commun.*, **63**, 135 (1987)
97. S.L.Nickolaissen, S.E.Bialkowski. *Anal. Chem.*, **58**, 215 (1986)
98. W.A.Weimer, N.J.Dovich. *Appl. Opt.*, **24**, 2981 (1985)
99. М.А.Проскурнин, М.Е.Волков. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 182 (2000)
100. H.Chen, J.Du, E.Wang. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **12**, 117 (1992)
101. S.R.Erskine, D.R.Bobbitt. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 668 (1989)
102. M.Franko, D.Bicanic. *Israel J. Chem.*, **38**, 175 (1998)
103. V.P.Kozich, A.Marcano, F.E.Hernandez, J.Castillo. *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1419 (1994)
104. T.K.J.Pang, M.D.Morris. *Anal. Chem.*, **27**, 1253 (1985)
105. S.R.Erskine, D.R.Bobbitt. *Anal. Chem.*, **61**, 910 (1989)
106. В.И.Гришко, И.Г.Юделевич. *Журн. аналит. химии*, **44**, 1753 (1989)
107. M.J.Pelletier, J.M.Harris. *Anal. Chem.*, **55**, 1537 (1983)
108. T.G.Nolan, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **59**, 2803 (1987)
109. C.D.Tran. *Appl. Spectrosc.*, **40**, 1108 (1986)
110. G.R.Long, S.E.Bialkowski. *Anal. Chem.*, **57**, 1079 (1985)
111. S.E.Bialkowski, G.R.Long. *Anal. Chem.*, **59**, 873 (1987)
112. E.Steinle, W.Faubel, H.J.Ache. *Anal. Chim. Acta*, **353**, 207 (1997)
113. B.S.Seidel, W.Faubel. *Opt. Eng.*, **36**, 469 (1997)
114. B.S.Seidel, W.Faubel. *J. Chromatogr. A*, **817**, 223 (1998)
115. A.K.Malik, W.Faubel. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 275 (2000)
116. J.M.Saz, J.C.Diez-Masa. *J. Liq. Chromatogr.*, **17**, 499 (1994)
117. G.Ramirez-Ramos. *Anal. Chim. Acta*, **283**, 623 (1993)
118. T.G.Nolan, W.A.Weimer, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **56**, 1700 (1984)
119. T.Shimosaka, T.Sugil, T.Hobo, J.B.Alexander Ross, K.Uchiyama. *Anal. Chem.*, **72**, 3532 (2000)
120. T.Shimosaka, T.Sugil, K.Uchiyama, T.Hobo. *Bunseki Kagaku*, **47**, 1099 (1998)
121. H.Minato, Y.Ishido. *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 2889 (2001)
122. B.C.Li, R.Gupta. *Appl. Opt.*, **40**, 1563 (2001)
123. K.Chew, Rusli, S.F.Yoon, J.Ahn, Q.Zhang, V.Ligachev, E.J.Teo, T.Osipowicz, F.Watt. *Appl. Phys.*, **91**, 4319 (2002)
124. K.H.Jun, R.Carius, H.Stiebig. *Phys. Rev. B*, **66**, (2002)
125. Z.Remez, M.Nesladek, C.S.J.Pickles. *Phys. Status Solidi A*, **186**, 297 (2001)
126. T.Hoshimiya, K.Miyamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3591 (2001)
127. C.Eisele, C.E.Nebel, M.Stutzmann. *Solid State Phenomena*, **80–81**, 205 (2001)
128. N.A.George, C.P.G.Vallablan, V.P.N.Nampoori, P.Radhakrishnan. *Appl. Opt.*, **41**, 5179 (2002)
129. E.Corona-Organishe, E.Lopez-Cruz. *Mod. Phys. Lett. B*, **15**, 613 (2001)
130. L.M.Wu, A.Knoesen. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 2717 (2001)
131. F.Charbonnier, D.Fournier. *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1126 (1986)
132. P.K.Kuo, M.J.Lin, C.B.Reyes, L.D.Favro, R.L.Thomas, D.S.Kim, S.Y.Zhang, L.J.Inglehart, D.Fournier, A.C.Boccara, N.Yacoubi. *Can. J. Phys.*, **64**, 1165 (1986)
133. J.P.Roger, F.Lepoutre, D.Fournier, A.C.Boccara. *Thin Solid Films*, **155**, 165 (1987)
134. J.P.Roger, D.Fournier, A.C.Boccara, F.Lepoutre. *J. Phys. (France)*, **50**, 295 (1989)
135. D.Fournier, B.C.Forget. *J. Phys. IV*, **1**, 241 (1991)
136. G.Savignat, P.Bosh, L.Pottier, D.Vandembroucq, D.Fournier. *J. Phys. IV*, **3**, 1267 (1993)
137. G.C.Pandey, C.Boue, D.Fournier, A.C.Boccara. *J. Phys. IV*, **4**, 279 (1994)
138. J.P.Roger, P.Gleyzes, H.Elrhaleb, D.Fournier, A.C.Boccara. *Thin Solid Films*, **261**, 132 (1995)
139. A.Salazar, A.Sanchezlavega, A.Ocariz, J.Guitonny, J.C.Pandey, D.Fournier, A.C.Boccara. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 626 (1995)
140. E.Anger, A.Gicquel, M.F.Ravet, Z.Z.Whang, F.Rousseaux, J.Perriere, F.Rossi, D.Fournier, K.Plamann. *Vide, Couches Minces*, **51**, 139 (1995)
141. K.Plamann, D.Fournier. *Phys. Status Solidi A*, **154**, 351 (1999)
142. A.Salazar, A.Sanchezlavega, A.Ocariz, J.Guitonny, J.C.Pandey, D.Fournier, A.C.Boccara. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3984 (1996)
143. A.Ocariz, A.Sanchezlavega, A.Salazar, D.Fournier, A.C.Boccara. *J. Appl. Phys.*, **80**, 2968 (1996)
144. I.Barbureau, B.C.Forget, D.Fournier. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S503 (1996)
145. R.A.Palmer, A.C.Boccara, D.Fournier. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S3 (1996)
146. J.Fantini, D.Fournier, A.C.Boccara, V.Plichon. *Electrochim. Acta*, **42**, 937 (1997)
147. A.C.Boccara, D.Fournier, A.Kumar, G.C.Pandey. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1785 (1997)
148. S.Tuli, A.B.Bhattacharyya, B.C.Forget, D.Fournier. *Sens. Actuators, A*, **64**, 203 (1998)
149. J.F.Bisson, D.Fournier. *J. Appl. Phys.*, **83**, 1036 (1998)
150. G.C.Pandey, A.Kumar, A.C.Boccara, D.Fournier. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1249 (1998)
151. J.F.Bisson, D.Fournier. *J. Appl. Phys.*, **84**, 38 (1998)
152. G.C.Pandey, A.Kumar, A.C.Boccara, D.Fournier. *Process Control Qual.*, **11**, 129 (1998)
153. D.Fournier, W.Coatesworth, J.P.Roger. *Anal. Sci.*, **17**, S490 (2001)
154. B.C.Li, L.Plottier, J.P.Roger, D.Fournier, K.Watari, K.Hirao. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1631 (1999)
155. J.A.Batista, D.Takeuti, A.M.Mansanares, E.C.Da Silva. *Anal. Sci.*, **17**, S73 (2001)
156. A.Salazar, A.Sanchez-Lavega, J.M.Terron, M.Gateshki. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **39**, 584 (2000)
157. G.Chen, P.Hui, S.Xu. *Thin Solid Films*, **366**, 95 (2000)
158. G.Chen, P.Hui. *Thin Solid Films*, **339**, 58 (1999)
159. K.Kurabayashi, K.E.Goodson. *IEEE Compon. Pack A*, **21**, 506 (1998)
160. K.L.Muratikov, I.O.Usov, H.G.Walther, H.Karge, A.V.Suvorov. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3001 (1997)
161. T.Tanaka, A.Harata, T.Sawada. *J. Appl. Phys.*, **82**, 4033 (1997)
162. M.Nestoros, B.C.Forget, A.Seas, C.Cristofides. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S507 (1996)
163. A.M.Masanares, T.Velinov, Z.Bozoki, D.Fournier, A.C.Boccara. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3344 (1994)
164. G.Chen, C.L.Tien. *J. Appl. Phys.*, **73**, 3461 (1993)
165. V.A.Sablikov. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1084 (1991)

166. A.Mandelis, A.A.Waard, K.T.Lee. *J. Appl. Phys.*, **7**, 1086 (1991)
167. A.Seas, C.Cristofides. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3346 (1995)
168. G.Amato, L.Boarino, G.Benedetto, R.Spagnolo. *Thin Solid Films*, **255**, 111 (1995)
169. G.Benedetto, L.Boarino, R.Spagnolo. *Phys. Status Solidi A*, **146**, 777 (1994)
170. L.Fabbri, D.Fournier, L.Pottier, L.Esposito. *J. Mater. Sci.*, **31**, 5429 (1996)
171. T.Ikari, J.P.Roger, D.Fournier. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 553 (2003)
172. S.Janssen, G.R.Hofmann, W.Faubel, H.J.Ache. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 788 (1998)
173. M.Bertolotti, G.L.Liakhou, R.Li Voti, S.Paoloni, C.Sibilia. *Appl. Phys. B*, **67**, 641 (1998)
174. M.J.S.Kreiter, S.S.Mittler-Neher. *Thin Solid Films*, **342**, 244 (1999)
175. K.Plamann, D.Fournier, B.C.Forget, A.C.Boccara. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 699 (1996)
176. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, A13 (2003)
177. M.Harada, S.Obata, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Chem.*, **65**, 2181 (1993)
178. M.Harada, K.Iwamoto, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Chem.*, **65**, 2938 (1993)
179. H.Kimura, S.Matsuzawa, C.-Y.Tu, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Chem.*, **68**, 3063 (1996)
180. F.K.Fotiou, M.D.Morris. *Anal. Chem.*, **59**, 185 (1987)
181. F.K.Fotiou, M.D.Morris. *Anal. Chem.*, **59**, 1146 (1987)
182. P.J.Treado, M.D.Morris. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 1487 (1988)
183. J.Gibkes, I.Vovk, J. Bolte, D.Bicanic, B.Bein, M.Franko. *J. Chromatogr. A*, **786**, 163 (1997)
184. T.G.Nolan, D.J.Bornhop, N.J.Dovich. *J. Chromatogr.*, **384**, 189 (1987)
185. J.G.Laufer, P.C.Beard, T.N.Mills. *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 3345 (2002)
186. H.G.Walther. *Appl. Surf. Sci.*, **193**, 156 (2002)
187. B.Choi, B.Majaron, J.S.Nelson. *Laser Surg. Med.*, **79**, 14 (2002)
188. Y.Nagasaka, T.Sato, T.Ushiki. *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 2081 (2001)
189. J.H.Gu. *Prog. Natl. Sci.*, **11**, S210 (2001)
190. A.Mandelis. *NDT & E Int.*, **34**, 277 (2001)
191. L.Nikolaides, A.Mandelis, C.J.Beingessner. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7879 (2001)
192. C.Martinsons, A.Levick, G.Edwards. *Anal. Sci.*, **17**, S114 (2001)
193. P.Xiao, J.A.Cowen, R.E.Imhof. *Anal. Sci.*, **17**, S349 (2001)
194. J.C.Krapez, R.Li Voti. *Anal. Sci.*, **17**, S417 (2001)
195. A.Levick, G.Edwards. *Anal. Sci.*, **17**, S438 (2001)
196. T.Zweschper, A.Dillenz, G.Busse. *Insight*, **43**, 173 (2001)
197. M.K.Loze, C.D.Wright. *J. Biomed. Opt.*, **6**, 74 (2001)
198. J.S.Nelson, B.Majaron, K.M.Kelly. *Semin. Cutan. Med. Surg.*, **19**, 253 (2000)
199. A.Mandelis, Y.Riopel. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 705 (2000)
200. L.Nikolaides, A.Mandelis, S.H.Abrams. *J. Biomed. Opt.*, **5**, 31 (2000)
201. A.Mandelis, M.Munidas, L.Nicolaides. *NDT & E Int.*, **32**, 437 (1999)
202. W.Karpen, D.Wu, G.Busse. *Res. Nondestruct. Eval.*, **11**, 179 (1999)
203. E.M.Abdulwafa. *J. Phys. D*, **32**, 1626 (1999)
204. L.Fabbri, M.Oksanen. *J. Therm. Spray Technol.*, **8**, 263 (1999)
205. T.Ikari, A.Salnick, A.Mandelis. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7392 (1999)
206. L.Kehoe, P.V.Kelly, G.M.Crean. *Microsyst. Technol.*, **5**, 18 (1998)
207. V.Scharf, O.Eyal, A.Katzir. *Opt. Eng.*, **37**, 2784 (1998)
208. D.T.Wu, G.Busse. *Rev. Gen. Therm.*, **37**, 693 (1998)
209. O.Eyal, V.Scharf, A.Katzir. *Appl. Opt.*, **37**, 5945 (1998)
210. A.Feldman, N.M.Bazaretti. *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2576 (1998)
211. N.Hmina, Y.Scudeller. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **41**, 2781 (1998)
212. G.Chen, T.Borca-Tascuic. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **41**, 2279 (1998)
213. M.Munidas, F.Funak, A.Mandelis. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3495 (1998)
214. L.Nicolaides, M.Munidas, A.Mandelis. *Inverse Probl.*, **13**, 1413 (1997)
215. T.Kitamori, T.Matsui, M.Sakagami, T.Sawada. *Chem. Lett.*, **4**, 2205 (1989)
216. M.Tokeshi, T.Minagawa, K.Uchiyama, A.Hibara, K.Sato, H.Hisamoto, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **74**, 1565 (2002)
217. A.Hibara, M.Nonaka, H.Hisamoto, K.Uchiyama, Y.Kikutani, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **74**, 1724 (2002)
218. A.Hibara, K.Sato, H.Hisamoto, K.Uchiyama, M.N.Slyadnev, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Prog. Nat. Sci.*, **11**, S237 (2001)
219. H.Hisamoto, T.Horiuchi, K.Uchiyama, M.Tokeshi, A.Hibara, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **73**, 5551 (2001)
220. T.Kitamori. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **371**, 89 (2001)
221. M.Tokeshi, M.Uchida, A.Hibara, T.Sawada, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **73**, 2112 (2001)
222. K.Sato, M.Tokeshi, H.Kimura, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **73**, 1213 (2001)
223. H.Hisamoto, T.Horiuchi, M.Tokeshi, A.Hibara, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **73**, 1382 (2001)
224. A.Hibara, M.Tokeshi, K.Uchiyama, H.Hisamoto, T.Kitamori. *Anal. Sci.*, **17**, 89 (2001)
225. Z.H.Zhang, T.Kitamori, T.Sawada, I.Tsuyumoto. *Anal. Sci.*, **16**, 1199 (2000)
226. M.Tokeshi, T.Minagawa, T.Kitamori. *J. Chromatogr. A*, **894**, 19 (2000)
227. K.Uchiyama, T.Kitamori, T.Sawada, I.Tsuyumoto. *Langmuir*, **16**, 6597 (2000)
228. H.M.Sorouraddin, A.Hibara, M.A.Proskurnin, T.Kitamori. *Anal. Sci.*, **16**, 1033 (2000)
229. M.A.Proskurnin, M.Tokeshi, M.N.Slyadnev, T.Kitamori. *Anal. Sci.*, **17**, S454 (2001)
230. M.Tokeshi, T.Minagawa, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **72**, 1711 (2000)
231. K.Sato, M.Tokeshi, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Sci.*, **15**, 641 (1999)
232. M.N.Slyadnev, M.A.Proskurnin, K.Sato, M.Tokeshi, T.Kitamori, Y.Tanaka. *Bunseki Kagaku Toronkai Koen Yoshishu*, **61**, 55 (2001)
233. R.S.Schley, K.L.Telschow. *Opt. Eng.*, **41**, 1688 (2002)
234. D.Pogany, N.Seliger, E.Gornik, M.Stoisiek, T.Lalinsky. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4495 (1998)
235. Z.Sodnik, H.J.Tiziani. *Opt. Commun.*, **58**, 295 (1986)
236. B.C.Li, Y.Z.Deng, J.K.Cheng. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3649 (1996)
237. B.C.Li, Y.Z.Deng, J.K.Cheng. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S657 (1996)
238. M.A.Owens, C.C.Davis, R.R.Dickerson. *Anal. Chem.*, **71**, 1391 (1999)
239. А.Ю.Лукьянов, М.А.Новиков. *Журн. тех. физики*, **70**, 99 (2000)
240. А.Ю.Лукьянов. *Письма в ЖТФ*, **26**, 43 (2000)
241. B.S.Seidel, W.Faubel, J.Henningsen, H.J.Ache. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S614 (1996)
242. W.Faubel, B.S.Seidel, H.J.Ache. *Opt. Eng.*, **35**, 3555 (1996)
243. B.S.Seidel, O.Dübel, W.Faubel, H.J.Ache. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354**, 900 (1996)
244. K.Haupt, D.Bicanic, E.Gerkema, A.Frandas. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **59**, 1044 (1995)
245. M.Soltanolkotabi, R.Gupta. *Appl. Opt.*, **37**, 7137 (1998)
246. X.Zhao, T.Suzuki, O.Sasaki. *Opt. Rev.*, **9**, 13 (2002)
247. M.A.Owens, C.C.Davis, R.R.Dickerson. In *Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting. (LEOS'94)*. Boston, 1994
248. А.Ю.Лукьянов, Г.Б.Владыкин, М.А.Новиков, Я.И.Яшин. *Журн. аналит. химии*, **54**, 718 (1999)
249. В.В.Иванов, М.А.Новиков, В.М.Геликонов. *Письма в ЖТФ*, **25**, 34 (1999)
250. А.Ю.Лукьянов, Г.Б.Владыкин, А.А.Аратскова, М.А.Новиков, Я.И.Яшин. *Журн. физ. химии*, **71**, 1497 (1997)
251. А.Ю.Лукьянов, М.А.Новиков, Г.Б.Владыкин, Я.И.Яшин. *Оптика и спектроскопия*, **79**, 348 (1995)
252. Y.Han, Z.L.Wu, J.S.Rosenshein, M.Thomsen, Q.Zhao, K.Moncur. *Opt. Eng.*, **38**, 2122 (1999)
253. J.F.Power, M.A.Schweitzer. *Opt. Eng.*, **36**, 512 (1997)
254. X.R.Zhu, J.M.Harris. *Chem. Phys.*, **157**, 409 (1991)
255. R.T.Cambron, J.M.Harris. *J. Phys. Chem.*, **99**, 695 (1995)
256. R.T.Cambron, J.M.Harris. *Anal. Chem.*, **67**, 365 (1995)
257. X.R.Zhu, J.M.Harris. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6650 (1993)
258. X.R.Zhu, J.M.Harris. *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 183 (1991)
259. K.Tanzawa, N.Hirota, M.Terazima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2935 (1997)
260. R.Miyata, M.Terazima. *Anal. Sci.*, **17**, S231 (2001)
261. E.Vauthey. *J. Photochem. Photobiol. A*, **109**, 195 (1997)

262. A.Hammiche, L.Bozec, M.J.German, J.M.Chalmers, N.J.Everall, G.Poultier, M.Reading, D.B.Grandy, F.L.Martin, H.M.Pollock. *Spectroscopy*, **19**, 20 (2004)
263. J.D.Rudnitski, F.R.McLarnon, E.J.Cairns. In *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. (Eds R.Varna, J.R.Selman). Wiley, New York, 1991. P. 127
264. J.D.Rudnitski, G.M.Brisard, H.A.Gasteiger, R.E.Russo, F.R.McLarnon, E.J.Cairns. *J. Electroanal. Chem.*, **362**, 55 (1993)
265. O.Haas, J.Rudnitski, F.R.McLarnon, E.J.Cairns. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 939 (1991)
266. <http://eetd.lbl.gov/BERC/Page1.html>
267. L.Bozec, A.Hammiche, H.M.Pollock, M.Conroy, J.M.Chalmers, N.J.Everall, L.Turin. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5159 (2001)
268. A.Hammiche, H.M.Pollock, M.Reading, M.Claybourn, P.Turner, K.Jewkes. *Appl. Spectrosc.*, **53**, 810 (1999)
269. A.Majumdar. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 505 (1999)
270. R.B.Dinwiddie, R.J.Pylkki, P.E.West. In *Thermal Conductivity 22*. (Ed. T.W.Tong). Technomics, Lancaster, 1994. P. 668
271. В.А.Филичкина. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1993
272. J.M.Harris, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **52**, 695A (1980)
273. T.Imasaka, K.Miyaishi, N.Ishibashi. *Anal. Chim. Acta*, **115**, 407 (1980)
274. M.A.Proskurnin, V.V.Kuznetsova. *Anal. Chim. Acta*, **418**, 101 (2000)
275. J.Shen, R.D.Snook. *J. Appl. Phys.*, **73**, 5286 (1993)
276. M.A.Proskurnin, V.V.Kuznetsova, M.E.Volkov, V.V.Chernysh. In *The 12th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. (Book of Abstracts)*. Toronto, Canada, 2002. P. 173
277. A.Eickmeier, T.Bahnes, E.Schollmeyer. *Angew. Macromol. Chem.*, **185**, 239 (1991)
278. S.E.Bialkowski. *Trends Anal. Chem.*, **17**, 520 (1998)
279. R.D.Snook. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 319 (1997)
280. B.B.Radak, S.S.Miljanic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **51**, 37 (1986)
281. Y.Inoue, H.Hori, T.Sakurai, Y.Tokimoto, J. Saito, T.Misonou. *Opt. Rev.*, **9**, 75 (2002)
282. D.J.Qian, A.Planner, J.Miyake, D.Frackowiak. *J. Photochem. Photobiol. A*, **144**, 93 (2001)
283. M.A.Proskurnin, N.V.Osipova, V.V.Kuznetsova, E.K.Ivanova, A.G.Abroskin. *Analyst*, **121**, 419 (1996)
284. A.Driesenaar, U.Schreiber, S.Malkin. *Photosynth. Res.*, **40**, 45 (1994)
285. S.E.Bialkowski. *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 448 (1984)
286. P.Calmettes, C.Laj. *Colloq. Int. CNRS*, **202**, C1 (1972)
287. R.T.Bailey, F.R.Cruickshank, D.Pugh, A.McLeod, W.Johnstone. *Chem. Phys.*, **68**, 351 (1982)
288. Е.З.Грибова, Ю.М.Сорокин. *Квант. электроника*, **17**, 488 (1990)
289. А.Д.Бишигаев, С.М.Буркитбаев, Э.А.Манькин, А.Э.Никитин, П.П.Полужков. *Квант. электроника*, **16**, 2153 (1989)
290. Н.М.Даниленко, В.И.Романенко, Л.П.Яценко. *Докл. АН УССР. Геол., хим. и биол. науки*, **3**, 59 (1989)
291. Л.С.Асланян, М.А.Хуршудян. *Оптика и спектроскопия*, **70**, 188 (1991)
292. С.Е.Buffett, M.D.Morris. *Appl. Spectrosc.*, **37**, 455 (1983)
293. W.Bai, B.S.Wong. *J. Appl. Phys.*, **89**, 3275 (2001)
294. C.Gruss, U.Katscher, B.K.Bein, J.Pelzl. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S305 (1996)
295. A.Chartier, S.E.Bialkowski. *Opt. Eng.*, **36**, 303 (1997)
296. K.Uchiyama, A.Hibara, H.Kimura, T.Sawada, T.Kitamori. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5316 (2000)
297. *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology. Vol. 3*. (Eds A.Mandelis, P.Hess). Optical Engineering Press, Washington, DC, 1997
298. В.П.Гришко, В.И.Гришко, В.М.Моралев. В кн. *Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по новым методам спектрального анализа*. Запорожье, 1983. С. 55
299. M.D.Morris. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **426**, 116 (1983)
300. N.M.Amer. *J. Phys. Colloq. (France)*, **44**, 185 (1983)
301. N.Teramae, J.D.Winefordner. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 164 (1987)
302. D.S.Burgi, N.J.Dovich. *Appl. Opt.*, **26**, 4665 (1987)
303. H.M.Chen, Z.A.Schelly. *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 102 (1988)
304. K.Peck, T.Demana, M.D.Morris. *Appl. Theor. Electrophores.*, **1**, 41 (1988)
305. K.Peck, M.D.Morris. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 513 (1988)
306. C.N.Renn, R.C.Synovec. *Anal. Chem.*, **60**, 1188 (1988)
307. M.J.Pelletier, H.R.Thorshelm, J.M.Harris. *Anal. Chem.*, **54**, 239 (1982)
308. R.T.Bailey, F.R.Cruickshank, D.Pugh. *Chem. Br.*, **25**, 39 (1989)
309. R.L.Swofford, J.A.Morell. *J. Appl. Phys.*, **49**, 3667 (1978)
310. N.Ragozina, S.Heissler, W.Faubel, U.Pyell. *Anal. Chem.*, **74**, 4480 (2002)
311. B.S.Seidel, W.Faubel. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 795 (1998)
312. A.Yu.Lukyanov, M.A.Proskurnin, A.A.Bendryshev, A.I.Elefterov, O.A.Shipigun. In *ICAS 2001. IUPAC International Congress Analytical Sciences. (Program and Abstracts)*. Tokyo, 2001. P. 280
313. A.Yu.Luk'yanov, S.N.Bendrysheva, M.A.Proskurnin, A.A.Bendryshev, A.I.Elefterov, O.A.Shipigun. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 656 (2003)
314. <http://www1.odn.ne.jp/imt/english/09.html>
315. E.Tamaki, A.Hibara, M.Tokeshi, T.Kitamori. *J. Chromatogr. A*, **987**, 197 (2003)
316. H.Hisamoto, Y.Shimizu, K.Uchiyama, M.Tokeshi, Y.Kikutani, A.Hibara, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **75**, 350 (2003)
317. M.Ueno, H.Hisamoto, T.Kitamori, S.Kobayashi. *Chem. Commun.*, 936 (2003)
318. M.A.Proskurnin, M.N.Slyadnev, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Anal. Chim. Acta*, **480**, 79 (2003)
319. K.Uchiyama, A.Hibara, K.Sato, H.Hisamoto, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Electrophoresis*, **24**, 179 (2003)
320. J.R.D.Pereira, A.M.Masanares, A.J.Palangana, M.L.Baesso. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **332**, 3079 (1999)
321. R.D.Snook. *Analyst*, **125**, 45 (2000)
322. G.J.Blanchard. *Appl. Spectrosc.*, **55**, 110a (2001)
323. I.G.Calasso, M.Chirtoc, M.W.Sigrist. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S618 (1996)
324. H.S.M.Devries, M.R.Vanlieshout, F.J.M.Harren, J.Reuss. *Infrared Phys. Technol.*, **36**, 483 (1995)
325. D.Y.Chen, N.J.Dovich. *J. Chromatogr. B*, **657**, 265 (1994)
326. S.B.Lang. *Key Eng. Mater.*, **92**, 83 (1994)
327. H.S.M.Devries, N.Dam, M.R.Vanlieshout, C.Sikkens, F.J.M.Harren, J.Reuss. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4655 (1995)
328. C.T.Chen, J.L.Graham, B.Dellinger. *Waste Manag.*, **15**, 159 (1995)
329. M.Z.Silva, P.Forge, F.Lepoutre. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **7**, 9401 (1995)
330. M.Martinelli, U.Zammit, F.Mercuri, R.Pizzoferrato. *J. Appl. Phys.*, **72**, 1096 (1992)
331. M.Lenzi, E.Molinari, G.Piciacchia. *Chem. Phys.*, **173**, 291 (1993)
332. N.Nakatani. *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 1971 (2000)
333. B.C.Li, R.Gupta. *J. Appl. Phys.*, **89**, 859 (2001)
334. G.C.Pandey, A.Kumar. *J. Sci. Ind. Res.*, **60**, 28 (2001)
335. O.Oehler. *Anal. Sci.*, **17**, S436 (2001)
336. R.L.Thomas. *Anal. Sci.*, **17**, S1 (2001)
337. B.Neuenschwander, R.Weber, H.P.Weber. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 365 (1996)
338. P.K.Mukhopadhyay, J.George, S.K.Sharma, K.Ranganathan, T.P.S.Nathan. *Opt. Laser Technol.*, **34**, 357 (2002)
339. D.Mudge, M.Ostermeyer, P.J.Veitch, J.Munch, B.Middlemiss, D.J.Ottaway, M.W.Hamilton. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **6**, 643 (2000)
340. J.L.Blows, G.W.Forbes, J.M.Dawes. *Opt. Commun.*, **186**, 111 (2000)
341. C.V.Bindhu, S.S.Harilal. *Anal. Sci.*, **17**, 141 (2001)
342. T.Graf, E.Wyss, M.Roth, H.P.Weber. *Opt. Commun.*, **190**, 327 (2001)
343. K.X.Liu, C.J.Flood, D.R.Walker, H.M.Vandriel. *Opt. Lett.*, **17**, 1361 (1992)
344. S.A.Chetkin, G.V.Vdovin, K.Ueda. *Laser Phys.*, **5**, 1189 (1995)
345. H.J.Eichler, A.Haase, R.Menzel. *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.*, **3**, 339 (1994)
346. U.J.Greiner, H.H.Klingenberg. *Opt. Lett.*, **19**, 1207 (1994)
347. T.Dascalu, N.Pavel, V.Lupe. *J. Phys. IV*, **4**, 73 (1994)
348. J.L.Blows, J.M.Dawes, J.A.Piper. *Opt. Commun.*, **162**, 247 (1999)

349. J.A.Sampaio, S.M.Lima, T.Catunda, A.N.Medina, A.C.Bento, M.L.Baesso. *J. Non-Cryst. Solids*, **304**, 315 (2002)
350. Y.Yang. *Anal. Chem.*, **56**, 2336 (1984)
351. Y.Yang. *Anal. Chem.*, **58**, 1420 (1986)
352. K.Miyaishi, T.Imasaka, N.Ishibashi. *Anal. Chim. Acta*, **124**, 381 (1981)
353. В.И.Гришко, И.Г.Юделевич, Л.Х.Кравченко, В.П.Никитина. *Журн. аналит. химии*, **39**, 826 (1984)
354. T.Imasaka, K.Sakaki, N.Ishibashi. *Anal. Chim. Acta*, **243**, 109 (1991)
355. K.L.Jansen, J.M.Harris. *Anal. Chem.*, **57**, 2434 (1985)
356. T.G.Nolan, N.J.Dovich. *IEEE Circuits Devices Mag.*, **2**, 54 (1986)
357. T.G.Nolan, W.A.Weimer, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **56**, 1704 (1984)
358. G.Ramis-Ramos, M.C.García-Alvares-Coque, B.W.Smith, N.Omenetto, J.D.Winefordner. *Appl. Spectrosc.*, **42**, 341 (1988)
359. V.I.Grishko, C.D.Tran, W.W.Duley. *Appl. Opt.*, **41**, 5814 (2002)
360. S.Luterotti, M.Franko, M.Šikovec, D.Bicanic. *Anal. Chim. Acta*, **460**, 193 (2002)
361. A.Kurian, K.P.Unnikrishnan, P.Gopinath, V.P.N.Nampoori, C.P.G.Vallabhan. *J. Nonlinear Opt. Phys.*, **10**, 415 (2001)
362. X.L.Zhang, H.T.Yan, G.Q.Liu. *Chin. J. Anal. Chem.*, **30**, 75 (2002)
363. T.Yoshihara, H.Shimada, H.Shizuka, S.Tobita. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4972 (2001)
364. N.Arnaud, J.Georges. *Anal. Chim. Acta*, **445**, 239 (2001)
365. X.L.Zhang, H.T.Yan, G.Q.Liu. *Anal. Lett.*, **34**, 2159 (2001)
366. A.Marcano, C.Loper, N.Melikechi. *Phys. Lett.*, **78**, 3415 (2001)
367. N.Arnaud, J.Georges. *Spectrochim. Acta*, **57**, 1295 (2001)
368. M.Franko, M.Šikovec, J.Kozar-Logar, D.Bicanic. *Anal. Sci.*, **17**, S515 (2001)
369. A.S.Fontes, A.C.Bento, L.C.M.Miranda, M.L.Baesso. *Anal. Sci.*, **17**, S526 (2001)
370. M.Ith, M.Frenz, H.P.Weber. *Appl. Opt.*, **40**, 2216 (2001)
371. N.Arnaud, J.Georges. *Spectrochim. Acta*, **57**, 1085 (2001)
372. S.S.Gupte, O.Marcano, R.D.Pradhan, C.D.Desai, N.Melikechi. *J. Appl. Phys.*, **89**, 4939 (2001)
373. S.Legeai, J.Georges. *Anal. Lett.*, **33**, 3153 (2000)
374. D.Bicanic, O.Dhka, S.Luterotti, A.Bohren, M.Šikovec, B.van Veldhuizen, O.Berkessy, M.Chirtoc, M.Franko, G.Szabo, M.Sigrist. *Anal. Sci.*, **17**, S547 (2001)
375. D.A.Affonce, A.J.Fowler. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **73**, 473 (2002)
376. H.Hisamoto, T.Saito, M.Tokeshi, A.Hibara, T.Kitamori. *Chem. Commun.*, **24**, 2662 (2001)
377. T.Imasaka. *Anal. Sci.*, **9**, 329 (1993)
378. Y.Yang, S.C.Hall, M.C.de la Cruz. *Anal. Chem.*, **58**, 758 (1988)
379. C.N.Kettler, M.J.Sepaniak. *Anal. Chem.*, **59**, 1733 (1987)
380. M.Yu, N.J.Dovich. *Microchim. Acta*, **3**, 27 (1988)
381. M.Yu, N.J.Dovich. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 196 (1989)
382. V.V.Chernysh, M.A.Proskurnin, V.V.Kuznetsova, S.V.Pakhomova. *Anal. Commun.*, **34**, 291 (1997)
383. М.А.Проскурнин, А.В.Пихтарь, В.Б.Ивлева, Е.К.Иванова. *Завод. лаб.*, **67**, 12 (2001)
384. Н.С.Евтушенко, М.А.Проскурнин, Н.В.Орлова, А.В.Пихтарь, В.В.Кузнецова. *Ведомости Научного центра экспертизы и государственного контроля лекарственных средств Минздрава России*, **3**, 84 (2000)
385. М.А.Проскурнин, Н.В.Орлова, А.В.Пихтарь, В.В.Кузнецова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 30 (2000)
386. М.А.Проскурнин, Н.В.Орлова, В.В.Кузнецова, Н.С.Евтушенко, А.В.Пихтарь. В кн. *VIII Российский Национальный конгресс «Человек и Лекарство»*. (Тез. докл.). Москва, 2001. С. 705
387. C.H.Langford, D.W.Gutzman. *Anal. Chim. Acta*, **256**, 183 (1992)
388. D.W.Gutzman, C.H.Langford. *Anal. Chim. Acta*, **283**, 773 (1993)
389. L.Poganik, M.Franko. *Biosens. Bioelectron.*, **14**, 569 (1999)
390. L.Poganik, M.Franko. *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 1 (2003)
391. М.А.Проскурнин, Д.А.Недосекин, В.В.Кузнецова. *Talanta*, **57**, 841 (2002)
392. V.V.Chernysh, M.Yu.Kononets, M.A.Proskurnin, S.V.Pakhomova, V.V.Komissarov, A.I.Zatsman. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **369**, 535 (2001)
393. A.A.Dzyabchenko, M.A.Proskurnin, A.G.Abroskin, D.V.Chaschikhin. *J. Chromatogr. A*, **827**, 13 (1998)
394. М.А.Проскурнин, В.В.Черныш, М.А.Курзин. *Журн. аналит. химии*, **56**, 38 (2001)
395. М.А.Проскурнин, М.А.Курзин, В.В.Черныш. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **42**, 116 (2001)
396. В.А.Филичкина, А.Г.Аброскин, Ю.А.Барбалат, И.В.Головко, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина. *Журн. аналит. химии*, **48**, 269 (1993)
397. М.А.Проскурнин, В.В.Ивлева, N.Yu.Ragozina, E.K.Ivanova. *Anal. Sci.*, **16**, 397 (2000)
398. В.В.Кузнецова, М.А.Проскурнин, Н.Ю.Рагозина, С.В.Пахомова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 178 (2000)
399. В.В.Кузнецова, М.А.Проскурнин, Д.С.Руделев, А.П.Смирнова, С.Н.Бендрышева. *Аналитика и контроль*, **6**, 13 (2002)
400. В.В.Черныш, М.А.Проскурнин, А.А.Дзябченко, Е.К.Иванова. *Журн. аналит. химии*, **55**, 378 (2000)
401. С.В.Пахомова, М.А.Проскурнин, В.В.Черныш, М.Ю.Кононец, Е.К.Иванова. *Журн. аналит. химии*, **56**, 1042 (2001)
402. М.А.Проскурнин, V.V.Chernysh, S.V.Pakhomova, M.Yu.Kononets, A.A.Sheshenev. *Talanta*, **57**, 831 (2002)
403. V.V.Chernysh, I.V.Nesterova, M.A.Proskurnin. *Talanta*, **53**, 1073 (2001)
404. М.А.Проскурнин, V.V.Chernysh, M.Yu.Kononets, S.V.Pakhomova, V.V.Kuznetsova. *Anal. Sci.*, **17**, S19 (2001)
405. М.А.Проскурнин, V.V.Chernysh, S.V.Pakhomova, M.Yu.Kononets, A.P.Smirnova, D.A.Nedosekin. *Anal. Sci.*, **17**, i1169 (2001)
406. В.В.Черныш. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
407. В.В.Черныш, М.А.Проскурнин, Д.А.Недосекин. *Журн. аналит. химии*, **58**, 166 (2003)
408. A.Chartier, J.Georges. *Anal. Chim. Acta*, **284**, 311 (1993)
409. S.Chanlon, J.Georges. *Spectrochim. Acta, Part A*, **58**, 1607 (2002)
410. J.Georges, S.Ghazarian. *Anal. Chim. Acta*, **276**, 401 (1993)
411. A.Chartier, J.Georges, J.M.Mermet. *Spectrochim. Acta, Part A*, **47**, 1505 (1991)
412. T.Sawada, S.Oda, H.Shimizu, H.Kamada. *Anal. Chem.*, **51**, 688 (1979)
413. N.Omenetto, P.Cavalli, G.Rossi, G.Bidoglio, G.C.Turk. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 579 (1987)
414. D.Rojas, R.J.Silva, R.E.Russo. *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2989 (1992)
415. N.V.Orlova, M.A.Proskurnin, V.A.Samburova, M.V.Fedyaev, P.V.Tsvetkov, A.V.Brusnichkin. In *The 12th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. (Book of Abstracts)*. Toronto, Canada, 2002. P. 110
416. N.V.Orlova, M.A.Proskurnin, V.A.Samburova, I.D.Dryagleva, A.V.Brusnichkin. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 506 (2003)
417. М.А.Проскурнин, Н.В.Орлова, П.В.Цветков, В.А.Самбунова. *Журн. аналит. химии*, **58**, 171 (2003)
418. Y.Li, R.Gupta. *Appl. Phys. B*, **75**, 903 (2002)
419. E.B.Sandell, H.Onishi. *Photometric Determination of Traces of Metals*. Wiley, New York, 1985
420. З.Марченко. *Фотометрическое определение элементов*. Мир, Москва, 1971
421. G.Norwitz, M.Galan. *Anal. Chim. Acta*, **83**, 289 (1976)
422. А.А.Немодрук. *Аналитическая химия сурьмы*. Наука, Москва, 1978
423. E.W.McChesney. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 146 (1946)
424. A.Elkind, K.H.Gayer, D.F.Boltz. *Anal. Chem.*, **25**, 1744 (1953)
425. Z.Marczenko. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **2**, 160 (1957)
426. М.А.Проскурнин, М.Токеш, М.Н.Слыadnev, Т.Kitamori. In *The 10th Russian-Japan Joint. Symposium on Analytical Chemistry. Final Program. (Book of Abstracts)*. Moscow; St.-Petersburg, 2000. P. 93
427. Q.Han, H.T.Yan. *Chem. J. Chin. Univ.*, **23**, 573 (2002)
428. Q.Han, H.T.Yan. *Prog. Chem.*, **14**, 24 (2002)
429. T.Suzuki, T.Ichimura. *Anal. Sci.*, **17**, S23 (2001)

430. M.Nagano, T.Suzuki, T.Ichimura. *Anal. Sci.*, **17**, S26 (2001)
431. K.Takeshita, N.Hirota, Y.Imamoto, M.Kataoka, F.Tokunaga, M.Terazima. *Anal. Sci.*, **17**, S320 (2001)
432. S.Takahashi, I.Tsuyumoto, T.Kitamori, T.Sawada. *Electrochim. Acta*, **44**, 165 (1998)
433. A.Mandelis, M.E.Rodriguez, J.A.Garsia, V.Gorodokin, Y.Raskin. *Anal. Sci.*, **17**, S265 (2001)
434. M.E.Rodriguez, A.Mandelis, P.J.Mendoza, J.A.Garsia. *Anal. Sci.*, **17**, S273 (2001)
435. A.Chartier, S.E.Bialkowski. *Appl. Spectrosc.*, **55**, 84 (2001)
436. M.E.Rodriguez, J.A.Garcia, A.Mandelis, C.Jean, Y.Riopel. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2429 (1999)
437. M.Okamoto, F.Tanaka, S.Hirayama. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10703 (1998)
438. T.Sakka, T.Tsuboi, Y.H.Ogata. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1305 (1997)
439. D.E.Falvey. *Photochem. Photobiol.*, **65**, 4 (1997)
440. D.M.Laman, D.E.Falvey. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3260 (1996)
441. Y.Uchiyama, I.Tsuyumoto, T.Kitamori, T.Sawada. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4663 (1999)
442. H.T.Yan, S.K.Yang. *Chin. Chem. Lett.*, **7**, 733 (1996)
443. Y.Tanaka, M.N.Slyadnev, K.Sato, M.Tokeshi, H.B.Kim, T.Kitamori. *Anal. Sci.*, **17**, 809 (2001)
444. M.N.Slyadnev, Y.Tanaka, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **73**, 4037 (2001)
445. Y.Tanaka, M.N.Slyadnev, A.Hibara, M.Tokeshi, T.Kitamori. *J. Chromatogr. A*, **894**, 45 (2000)
446. K.Sato, M.Tokeshi, T.Odake, H.Kimura, T.Ooi, M.Nakao, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **72**, 1144 (2000)
447. Z.H.Zhang, I.Tsuyumoto, T.Kitamori, T.Sawada. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5742 (1999)
448. B.D.Barker, R.W.Larsen. *J. Inorg. Biochem.*, **85**, 107 (2001)
449. K.Fujiwara, K.Kishibe, H.Uchiki, F.Shimokoshi, K.Fuwa, T.Kobayashi. *Anal. Biochem.*, **127**, 164 (1982)
450. K.B.Yatimirskii, P.E.Strizhak, T.S.Ivaschenko. *Talanta*, **40**, 1227 (1993)
451. *Колебания и бегущие волны в химических системах*. (Под ред. Р.Филда, М.Бургера). Мир, Москва, 1988
452. J.J.Jwo, R.M.Noyes. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5422 (1975)
453. V.Jayalakshmi, R.Ramaswamy. *Can. J. Chem.*, **75**, 547 (1997)
454. M.Jiang, Y.Li, X.Zhou, Z.Zhao, J.Wang, J.Mo. *Anal. Chim. Acta*, **236**, 411 (1990)
455. M.Terazima, T.Azumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3824 (1989)
456. M.Terazima, T.Azumi. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 27 (1988)
457. R.W.Redmond, K.Heihoff, S.E.Braslavsky, T.G.Tuscott. *Photochem. Photobiol.*, **45**, 209 (1987)
458. М.А.Проскурнин, А.А.Шелепчиков, В.В.Кузнецова, О.А.Свиридова, Н.В.Осипова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 247 (2000)
459. *Comprehensive Coordination Chemistry. Vols 1–7*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Willard, J.A.McCleverty). Pergamon Press, Oxford, 1987
460. J.E.Dickens, F.Basolo, H.M.Neumann. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1286 (1957)
461. T.S.Lee, I.M.Koltoff, D.L.Leussing. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3596 (1948)
462. F.Basolo, H.M.Hayes, H.M.Neumann. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3807 (1954)
463. A.E.Harvey, J.A.Smart. *Anal. Chem.*, **27**, 26 (1955)
464. S.Luterotti, M.Franko, D.Bicanic. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 1027 (2002)
465. J.K.Logar, M.Šikovec, A.Malej, M.Franko. *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 323 (2002)
466. J.J.Li, K.C.Waldron. *J. Liq. Chromatogr.*, **22**, 1919 (1999)
467. I.Michler, S.E.Braslavsky. *Photochem. Photobiol.*, **74**, 624 (2001)
468. A.Berthod. *Spectrochim. Acta*, **13**, 11 (1990)
469. B.Dvijak, M.Franko, M.Novič. *J. Chromatogr. A*, **829**, 167 (1998)
470. E.S.Yeung. *Chromatogr. Sci.*, **45**, 117 (1989)
471. D.J.Bornhop, J.G.Wangsgaard. *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 84123 (1989)
472. M.S.Baptista, C.D.Tran. *Appl. Opt.*, **36**, 7059 (1997)
473. N.J.Dovich, F.Zarrin, T.G.Nolan, D.J.Bornhop. *Spectrochim. Acta, Part B*, **43**, 639 (1988)
474. T.G.Nolan, B.K.Hart, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **57**, 2703 (1985)
475. S.Luterotti, M.Franko, D.Bicanic. *J. Pharm. Biomed.*, **21**, 901 (1999)
476. Б.Г.Беленький. *Журн. аналит. химии*, **45**, 643 (1990)
477. P.G.Muijselaar, K.Otsuka, S.Terabe. *J. Chromatogr. A*, **780**, 41 (1997)
478. R.M.Villanueva-Camanas, J.M.Sanchis-Mallols, E.F.Simo-Alfonso. *Anal. Lett.*, **25**, 1425 (1992)
479. J.M.Sanchis-Mallols, R.M.Villanueva-Camanas, E.F.Simo-Alfonso. *Chromatogr.*, **38**, 365 (1994)
480. T.Imasaka. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 216 (1996)
481. K.Sato, M.Yamanaka, H.Takahashi, M.Tokeshi, H.Kimura, T.Kitamori. *Electrophores.*, **23**, 734 (2002)
482. H.Salimi-Moosavi, R.M.Cassidy. *J. Chromatogr. A*, **790**, 185 (1997)
483. M.W.Briggs, G.R.Long. *Appl. Spectrosc.*, **50**, 241 (1996)
484. J.C.Ren, B.C.Li, Y.Z.Deng, J.K.Cheng. *Chem. J. Chin. Univ.*, **16**, 1182 (1995)
485. J.M.Saz, B.Krattiger, A.E.Bruno, J.C.Díez-Masa, H.M.Widmer. *J. Chromatogr. A*, **699**, 315 (1995)
486. B.Krattiger, A.E.Bruno, H.M.Widmer, R.Dandliker. *Anal. Chem.*, **67**, 124 (1995)
487. S.Michaelson, P.Moller, H.Sorensen. *J. Chromatogr. A*, **680**, 299 (1994)
488. A.Hibara, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Electrochem.*, **69**, 620 (2001)
489. M.Tokeshi, T.Kitamori. *Electrochem.*, **68**, 192 (2000)
490. J.J.Zheng, T.Odake, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Sci.*, **15**, 223 (1999)
491. T.Odake, T.Kitamori, T.Sawada. *Analysis*, **26**, M41 (1998)
492. X.F.Li, S.J.Carter, N.J.Dovich. *J. Chromatogr. A*, **895**, 81 (2000)
493. Y.G.Hu, J.K.Cheng, Y.Z.Deng. *Analyst*, **122**, 1089 (1997)
494. A.Zhu. *Capillary Electrophores.*, **5**, 201 (1998)
495. J.D.Spear, G.L.Klunder, R.E.Russo. *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2259 (1998)
496. K.C.Waldron, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **64**, 1396 (1992)
497. M.A.Thompson, J.C.Ford, G.R.Long. *Appl. Spectrosc.*, **46**, 945 (1992)
498. L.G.Hargis, J.A.Howell. *Anal. Chem.*, **64**, R66 (1992)
499. A.E.Bruno, A.Paulus, D.J.Bornhop. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 462 (1991)
500. P.J.Treado, L.M.Briggs, M.D.Morris. *J. Chromatogr.*, **511**, 341 (1990)
501. M.Yu, N.J.Dovich. *Anal. Chem.*, **61**, 37 (1989)
502. Y.G.Hu, Y.Z.Deng, J.K.Cheng. *Chin. Chem. Lett.*, **8**, 425 (1997)
503. Y.G.Hu, Y.Z.Deng, J.K.Cheng. *Prog. Nat. Sci.*, **6**, S42 (1996)
504. M.Harada, M.Shibata, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Sci.*, **15**, 647 (1999)
505. L.Pogacnik, M.Franko. *Ann. Chim. (Rome)*, **92**, 93 (2002)
506. L.Pogacnik, M.Franko. *Talanta*, **54**, 631 (2001)
507. E.F.Simo-Alfonso, M.C.García-Alvares-Coque, G.Ramis-Ramos, A.C.Forteza, M.E.Ripol, V.C.Martin. *Anal. Lett.*, **25**, 573 (1992)
508. D.I.Vaireanu, P.R.Fielden, R.D.Snook. *Anal. Commun.*, **36**, 403 (1999)
509. D.I.Vaireanu, P.R.Fielden, R.D.Snook. *Anal. Commun.*, **36**, 407 (1999)
510. M.Surmeian, A.Hibara, M.Slyadnev, K.Uchiyama, H.Hisamoto, T.Kitamori. *Anal. Lett.*, **34**, 1421 (2001)
511. M.Franko, P.van de Bovenkamp, D.Bicanic. *J. Chromatogr. B*, **718**, 47 (1998)
512. M.Šikovec, M.Franko, M.Novič, M.Veber. *J. Chromatogr. A*, **920**, 119 (2001)
513. М.А.Проскурнин, Н.Ю.Рогозина, А.П.Смирнова, В.В.Черныш. In *The 4th International Congress and Trade Fair «Water: Ecology and Technology» ECWATECH-2000. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2000, P. 584
514. Z.Rosenzweig, E.S.Yeung. *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1175 (1993)
515. Q.E.Khuen, W.Faubel, H.J.Ache. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **348**, 533 (1994)

516. E.F.Simo-Alfonso, G.Ramis-Ramos, J.M.Estela-Ripón. *Quim. Anal.*, **9**, 245 (1990)
517. E.F.Simo-Alfonso, Y.Martín-Biosca, M.C.García-Alvares-Coque. *Thermochim. Acta*, **219**, 53 (1993)
518. N.Delorme. *Radiachim. Acta*, **52–53**, 105 (1991)
519. M.Šikovec, M.Novič, V.Hudnik, M.Franko. *J. Chromatogr. A*, **706**, 121 (1995)
520. B.J.Jager, R.J.G.Carr, C.R.Goward. *J. Chromatogr.*, **472**, 331 (1989)
521. J.Q.Wu, T.Odake, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Chem.*, **63**, 2216 (1991)
522. M.Chen, K.C.Waldron, Y.Zhao, N. J. Dovichi. *Electrophoresis*, **15**, 1290 (1994)
523. X.F.Li, C.S.Liu, P.Roos, E.B.Hansen Jr., C.E.Cerniglia, N.J.Dovichi. *Electrophoresis*, **19**, 3178 (1998)
524. T.Yokoyama, K.Nakano, M.Zenki. *Anal. Chim. Acta*, **396**, 117 (1999)
525. A.J.de Mello. *Lab on a Chip*, **1**, 7N (2001)
526. H.M.Sorouraddin, A.Hibara, T.Kitamori. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **371**, 91 (2001)
527. U.Backofen, F.M.Matysik, C.E.Lunte. *Anal. Chem.*, **74**, 4054 (2002)
528. *British Pharmacopoeia*. HM Stationary Office, London, 1998. P. 47
529. E.Tamaki, K.Sato, M.Tokeshi, M.Aihara, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **74**, 1560 (2002)
530. S.Matsuzawa, H.Kimura, C.Y.Tu, T.Kitamori, T.Sawada. *J. Immunol. Methods*, **161**, 59 (1993)
531. M.Surmeian, M.N.Slyadnev, H.Hisamoto, A.Hibara, K.Uchiyama, T.Kitamori. *Anal. Chem.*, **74**, 2014 (2002)
532. X.D.Xu, P.K.Kuo, S.Y.Zhang, X.J.Shui, Z.N.Zhang. *Microwave Opt. Technol. Lett.*, **35**, 140 (2002)
533. Y.Kikutani, A.Hibara, K.Uchiyama, H.Hisamoto, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Lab. Chip*, **2**, 193 (2002)
534. Y.Kikutani, A.Hibara, K.Uchiyama, H.Hisamoto, M.Tokeshi, T.Kitamori. *Lab. Chip*, **2**, 188 (2002)
535. H.Hisamoto, S.Satoh, K.Satoh, M.Tsubuku, D.Siswanta, Y.Shichi, Y.Koike, K.Suzuki. *Anal. Chim. Acta*, **396**, 131 (1999)
536. C.D.Tran, T.A.van Fleet. *Anal. Chem.*, **60**, 2478 (1988)
537. S.M.Colcombe, R.D.Snook. *Anal. Chim. Acta*, **390**, 155 (1999)
538. M.Franko, C.D.Tran. *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2430 (1991)
539. M.Havaux, L.Lorrain, R.M.Leblanc. *Photosynth. Res.*, **24**, 63 (1990)
540. U.Hempelmann, T.Dorfmueller. *J. Mol. Liq.*, **48**, 261 (1991)
541. В.И.Гришко, В.П.Гришко, Ю.Я.Кузяков. *Сиб. хим. журн.*, **6**, 20 (1991)
542. S.R.Yeh, D.E.Falvey. *J. Photochem. Photobiol. A*, **87**, 13 (1995)
543. T.Hara, N.Hirota, M.Terazima. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10194 (1996)
544. M.Terazima. *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 343 (1999)
545. T.R.Cambren, J.M.Harris. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13598 (1993)
546. V.P.Grishko, V.I.Grishko, V.M.Moralev. In *XXV Colloquium Spectroscopicum Internationale. (Abstracts of Papers)*. Toronto, 1987. P. 120
547. R.K.Grygier, P.A.Brugger, D.M.Bruland. *J. Phys. Chem.*, **89**, 112 (1985)
548. Т.В.Беляева, Ф.В.Бункин, В.М.Савостина, Г.А.Шафеев. *Докл. АН СССР*, **307**, 583 (1989)
549. F.W.Deeg, J.Prinsl, C.H.R.Brauchle. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5710 (1986)
550. D.Lapotko, T.Romanovskaya, G.Kutchinsky, V.Zharov. *Cytometry*, **37**, 320 (1999)
551. D.Lapotko, T.Romanovskaya. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3914**, 262 (2000)
552. D.Lapotko, T.Romanovskaya, V.Zharov. *J. Biomed. Opt.*, **7**, 425 (2002)
553. D.Lapotko, T.Romanovskaya, E.Gordiyko. *Photochem. Photobiol.*, **75**, 519 (2000)
554. D.Lapotko, T.Romanovskaya, A.Shnip, V.Zharov. *Laser Surg. Med.*, **31**, 53 (2002)
555. M.A.Ruis-Revert, M.C.García-Alvares-Coque, G.Ramis-Ramos. *Anal. Chim. Acta*, **292**, 113 (1994)
556. Y.Martín-Biosca, M.C.García-Alvares-Coque, G.Ramis-Ramos. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **29**, 1 (1994)
557. M.Baptista, C.Tran. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12952 (1995)
558. C.D.Tran. *Anal. Chem.*, **60**, 182 (1988)
559. С.Л.Сморгон, В.Я.Зырянов, П.Г.Шкуръяев, В.Ф.Шабанов. *Онм. журн.*, **64**, 51 (1997)
560. F.Saadallah, N.Yacoubi, A.Hfaiedh. *Opt. Mater.*, **6**, 35 (1996)
561. F.Saadallah. *Opt. Mater.*, **12**, 163 (1999)
562. B.-C.Li, S.-Y.Zhang. *Appl. Phys. B*, **65**, 403 (1997)
563. J.W.Fang, S.Y.Zhang. *Appl. Phys. B*, **67**, 633 (1998)
564. A.Harata, T.Kawasaki, M.Ito, T.Sawada. *Anal. Chim. Acta*, **299**, 349 (1995)
565. H.Kimura, F.Nagao, A.Kitamura, K.Sekiguchi, T.Kitamori, T.Sawada. *Anal. Biochem.*, **283**, 27 (2001)
566. V.V.Chernysh, M.A.Proskurnin, M.Yu.Kononets, S.N.Bendrysheva. *Talanta*, **53**, 1221 (2001)
567. M.Yu.Kononets, S.N.Bendrysheva, M.A.Proskurnin, E.V.Proskurnina, E.M.Min'kovskii, A.R.Tarasov, G.V.Lisichkin. *Mendeleev Commun.*, **12**, 9 (2002)
568. M.A.Proskurnin, M.Yu.Kononets, S.N.Bendrysheva, E.V.Proskurnina, D.A.Nedosekin, A.D.Khrycheva. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 334 (2003)
569. M.A.Proskurnin, M.Yu.Kononets, E.M.Min'kovskii, E.V.Proskurnina, S.N.Bendrysheva, A.R.Tarasov, G.V.Lisichkin. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 740 (2003)
570. М.А.Проскурнин, М.Ю.Кононец, С.В.Бендрышева, А.Д.Хрычева. *Журн. аналит. химии*, **58**, 382 (2003)
571. H.Kawazumi, T.Kaieda, T.Inoue, T.Ogawa. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 159 (1998)
572. M.Fujinami, H.Murakawa, T.Sawada. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 352 (2003)
573. S.Acevedo, J.Castillo, A.Fernández, S.Goncalves, M.A.Ranaudo. *Energy Fuels*, **12**, 386 (1998)
574. J.Castillo, S.Goncalves, A.Fernández, V.Mujica. *Opt. Commun.*, **145**, 69 (1998)
575. M.Terazima, Y.Kojima, N.Hirota. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 451 (1996)
576. N.Nakajima, N.Hirota, M.Terazima. *J. Photochem. Photobiol. A*, **120**, 1 (1999)
577. K.Tanzawa, N.Hirota, M.Terazima. *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 159 (1997)
578. I.Umezu, K.Kitamura, K.Maeda. *J. Non-Cryst. Solids*, **198–200**, 778 (1996)
579. T.Kawahara, M.Miyazaki, A.Kimura, Y.Okamoto, J.Morimoto, T.Miyakawa. *Appl. Phys. A*, **69**, 343 (1999)
580. Y.Liao, R.C.Fang, Z.Y.Ye, N.G.Shang, S.J.Han, Q.Y.Shao, S.Z.Ji. *Appl. Phys. A*, **69**, 101 (1999)
581. A.Salnick, C.Jean, A.Mandelis. *Solid-State Electronics*, **41**, 591 (1997)
582. M.E.Rodriguez, A.Mandelis, G.Pan, J.A.Garcia, Y.Riopel. *Solid-State Electronics*, **44**, 703 (2000)
583. J.A.Batista, A.M.Masanares, E.C.da Silva, M.B.C.Pimentel, N.Januzzi, D.Fournier. *Sens. Actuators, A*, **71**, 40 (1998)
584. T.Gotoh, S.Nonomura, S.Hirata, S.Nitta. *Appl. Surf. Sci.*, **113–114**, 278 (1997)
585. B.X.Shi, C.W.Ong, K.L.Tam. *J. Mater. Sci.*, **34**, 5169 (1999)
586. A.Othonos, M.Nestoros, D.Palmerio, C.Christofides, R.S.Bes, J.P.Traverse. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51**, 171 (1998)
587. E.Gheeraert, A.Deneuville, E.Bustarret, F.Fontaine. *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 684 (1995)
588. M.Nesládek, M.Vaněček, J.Rosa, C.Quaeyhaegens, L.M.Stals. *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 697 (1995)
589. Z.L.Wu, P.K.Kuo, Y.S.Lu, S.T.Gu, R.Krupka. *Thin Solid Films*, **290–291**, 271 (1996)
590. M.Reichling, A.Bodemann, N.Kaiser. *Thin Solid Films*, **320**, 264 (1998)
591. T.Y.Leung, W.F.Man, S.K.So, P.K.Lim, W.C.Chan, F.Gaspari, S.Zukotynski. *J. Non-Cryst. Solids*, **254**, 151 (1999)
592. H.Einsiedel, M.Kreiter, M.Leclerc, S.Mittler-Neher. *Opt. Mater.*, **10**, 61 (1998)
593. H.Einsiedel, S.Mittler-Neher. *Thin Solid Films*, **288**, 243 (1996)

594. H.Nagavally, K.N.Madhusoodanan, T.M.A.Rasheed. *Appl. Phys. A*, **68**, 475 (1999)
595. M.A.Proskurnin, E.M.Min'kovskii, M.Yu.Kononets, E.V.Proskurnina, S.N.Bendrysheva, A.R.Tarasov, G.V.Lisichkin. *Anal. Sci.*, **17**, i73 (2001)
596. M.A.Proskurnin, M.Yu.Kononets, E.V.Proskurnina, S.N.Bendrysheva, A.D.Khrycheva, M.M.Letunovskaya. *Anal. Sci.*, **17**, i1303 (2001)
597. М.А.Проскурнин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1993
598. А.Г.Аброскин, М.А.Проскурнин, Ю.А.Барбалат, Е.К.Иванова. *Журн. аналит. химии*, **46**, 870 (1991)
599. M.A.Proskurnin, N.V.Orlova, M.V.Fedyaev, V.A.Samburova, V.V.Kuznetsova. *Anal. Sci.*, **17**, i1299 (2001)
600. M.A.Proskurnin, D.A.Nedosekin, V.V.Kuznetsova. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 343 (2003)
601. Т.В.Панченко. *Физика тв. тела*, **49**, 452 (1998)
602. <http://www.phys.msu.ru/rus/education/students/div-nuclear/chair-optics/>
603. http://tls-msu.narod.ru/Teaching_Activities.htm
604. http://www.chem.msu.ru/rus/lab/laspec_k.html
605. <http://www.phys.spbu.ru/Education/Magister/Depts/Optics/Courses/lazer.html>
606. <http://kristall.lan.krasu.ru/Education/Analiz/analiz.html>

MODERN ANALYTICAL THERMOOPTICAL SPECTROSCOPY

M.A.Proskurnin, M.Yu.Kononets

Department of Chemistry and Department of Fundamental Medicine

M.V.Lomonosov Moscow State University,

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-4675

The main lines of research in thermooptical spectroscopy related directly or indirectly to analytical chemistry are considered. The advantages and drawbacks of thermooptical methods are noted. The attention is focused on the combination of thermooptical spectroscopy with other methods, namely, chromatography, flow analysis techniques, capillary electrophoresis and so on. The prospects for the development of analytical thermooptical spectroscopy are discussed.

Bibliography — 606 references.

Received 22nd September 2003