

Установлено, что нерастворимая в воде фракция содержит незначительные количества вредных для организма тяжелых металлов, что практически не влияет на суммарное количество тяжелых металлов в пастах.

Таким образом, атомно-эмиссионный анализ может быть эффективно использован при количественном определении токсичных элементов в предметах санитарии и гигиены. Полученные нами данные, а также проведенные автором работы [7] исследования микробиологических показателей этих же зубных паст могут быть использованы органами сертификации при совершенствовании нормативной документации.

1. Пасты зубные. Общие технические условия: Межгосударственный стандарт ГОСТ 7983-99. М., 2000.

2. Карцев А.В., Коваленко М.Н., Зажогин А.П. // Тезисы докладов XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Минск, 24–29 мая 1993 г.: В 4 т. Мн., 1993. Т. 2. С. 74.

3. Методические рекомендации по спектроскопическому определению тяжелых металлов в биологических материалах и объектах окружающей среды / Подгот. М.Т. Дмитриевым, Э.И. Грановским. М., 1986.

4. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Проблемы аналитической химии: В 8 т. М., 1976. Т. 3. С. 131.

5. Скурихин И.М. // Вопр. питания. 1981. № 2. С. 10.

6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1987. С. 767.

7. Юдина Н.А. Комплексная оценка зубных паст по основным критериям качества: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Мн., 2001.

Поступила в редакцию 04.01.2002.

*Жанна Игнатьевна Булойчик* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической оптики.

*Климентий Иванович Червяковский* – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор А.П. Зажогин.

*Наталья Александровна Юдина* – кандидат медицинских наук, ассистент первой кафедры терапевтической стоматологии МГМУ.

УДК 535.37

В.И. ПОПЕЧИЦ

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ РАСТВОРОВ ТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Radiation stability of threecarbocyanine dyes solutions is investigated with spectral methods.

После аварии на Чернобыльской атомной электростанции значительно возрос интерес к исследованиям воздействия жестких излучений на различные объекты живой и неживой природы. При их проведении используются различные источники жестких излучений [1–3], методы и приборы современной радиационной физики и радиационной химии [1–6].

Растворы органических красителей в этом случае являются удобными модельными объектами, так как обладают интенсивными полосами поглощения и люминесценции в видимой области спектра, имеют достаточно высокий квантовый выход люминесценции, хорошо растворяются в различных органических и неорганических растворителях, доступны для исследователей. В последние годы в квантовой электронике и лазерной тех-



нике (компоненты активных и пассивных лазерных сред), в компьютерной технике (компоненты активных слоев оптических дисков), в медицине (фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии онкозаболеваний) и в других областях науки и техники широко используются трикарбоцианиновые красители [7]. В литературе имеется обширный экспериментальный и теоретический материал по фотофизическим характеристикам красителей [8–13], что позволяет изучать воздействие жестких излучений на растворы красителей с помощью надежных, высокоинформативных спектрально-люминесцентных методов [14–18].

В данной работе исследована радиационная деструкция растворов ряда спектроскопически чистых трикарбоцианиновых (полиметиновых) красителей, содержащих стабилизирующий ортофениленовый фрагмент в центре полиметиновой цепи: 7028, 7030 и 7033 (структурные формулы красителей приведены в таблице). Растворителями служили: этиленгликоль, 1,4-диоксан, диметилформамид, диметиламин и диэтиламин. Концентрация растворов не превышала  $10^{-5}$  М. Мощность экспозиционной дозы составляла 2,1 Гр/с.

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены спектры необлученных и облученных в течение различного времени растворов трикарбоцианиновых красителей 7028 и 7033 в диметилформамиде при комнатной температуре. Максимумы спектров необлученных растворов нормированы к единице. Оптическая плотность  $D$  необлученных растворов в максимуме длинноволновой полосы поглощения составляла 1,2–1,3. Для других исследованных растворов трикарбоцианиновых красителей в этиленгликоле, 1,4-диоксане и диметилформамиде наблюдались подобные изменения спектров поглощения.

С увеличением времени облучения происходит постепенное уменьшение интенсивности длинноволновых полос поглощения трикарбоцианиновых красителей, а в коротковолновой области спектров возникают полосы поглощения продуктов радиационной деструкции. В наборе растворов полиметиновых красителей 7028 и 7030 в этиленгликоле и 7033 в диметилформамиде наблюдаются изобестические точки, что связано, по-видимому, с образованием в этих растворах одного основного продукта деструкции. Для всех исследованных полиметиновых красителей в 1,4-диоксане в видимой области наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности поглощения и новые полосы не возникали. Радиационное обесцвечивание исследованных растворов является необратимым.

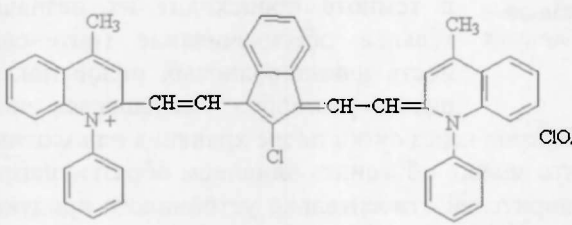
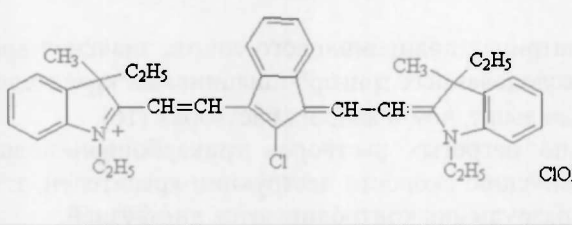
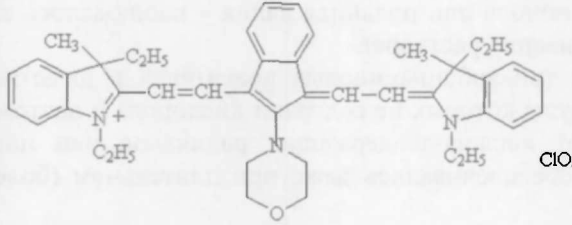
На рис. 3 в полулогарифмическом масштабе представлены зависимости значений интенсивности максимумов длинноволновых полос поглощения исследованных растворов от времени облучения для растворов 7030. Очевидно, что радиационное разрушение красителя в различных растворителях происходит по экспоненциальному закону. Подобные зависимости наблюдались и для растворов других красителей.

Интенсивность флуоресценции облученных растворов при возбуждении в максимуме длинноволновой полосы поглощения уменьшалась пропорционально уменьшению интенсивности длинноволновой полосы поглощения, т. е. продукты радиационной деструкции красителей при таком возбуждении практически не флуоресцировали.

Значения характерного времени "полуобесцвечивания" ( $t_{1/2}$ ) исследованных растворов полиметиновых красителей под действием гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  в расчете на мощность экспозиционной дозы 1 Гр/с приведены в таб-

лице. Видно, что наиболее устойчивы растворы красителей в диметилформамиде, а наименее устойчивы – в этиленгликоле. Наиболее устойчивым оказался краситель 7033, который содержит морфолиновую группу в центре полиметиновой цепи. Трикарбоцианиновые красители, содержащие эту же экранирующую полиметиновую цепь группу, также обладают высокой химической устойчивостью [19].

Время "полуразрушения" трикарбоцианиновых красителей в различных растворителях ( $t_{1/2}$ , с) в расчете на мощность дозы 1 Гр/с

Красители	Растворители		
	Этиленгликоль	1,4-Диоксан	Диметилформамид
<p>7028</p> 	315	861	882
<p>7030</p> 	294	357	378
<p>7033</p> 	525	876	903

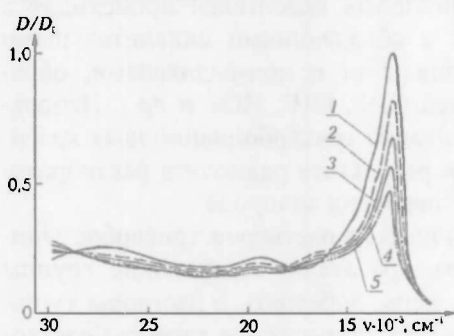


Рис. 1. Спектры поглощения раствора красителя 7028 в диметилформамиде: необлученный раствор – 1, облученный в течение 140 с – 2, 280 – 3, 420 – 4, 520 с – 5

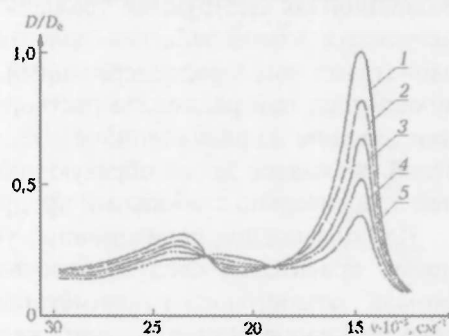


Рис. 2. Спектры поглощения раствора красителя 7033 в диметилформамиде: необлученный раствор – 1, облученный в течение 140 с – 2, 280 – 3, 420 – 4, 600 с – 5

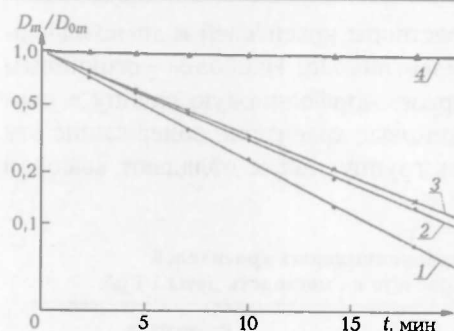


Рис. 3. Зависимость интенсивности максимума длинноволновой полосы поглощения растворов красителя 7030 в этиленгликоле – 1, 1,4-диоксане – 2, диметилформамиде – 3, диметиламин – 4 от времени облучения растворов

Облучение порошков трикарбоцианиновых красителей в течение длительного времени (более 4 ч), а затем их последующее растворение не выявило в спектрах этих растворов изменений, характерных для спектров облученных растворов. Это указывает на то, что молекулы трикарбоцианиновых красителей обладают большой радиационной устойчивостью [20–24].

При хранении растворов облученных трикарбоцианиновых красителей в темноте происходит их незначительное обесцвечивание (интенсивность длинноволновых полос поглощения растворов уменьшалась при-

мерно на 10 % при записи спектров через сутки после хранения наполовину обесцвеченных растворов), что можно объяснить влиянием образующегося в результате радиолитического разложения растворителей относительно устойчивого продукта – пероксида водорода ( $H_2O_2$ ). Добавление его в необлученные и облученные растворы приводило к аналогичным изменениям в спектрах поглощения [24].

В твердых полимерных матрицах поливинилового спирта значения времени полуобесцвечивания исследованных трикарбоцианиновых красителей были примерно на два порядка выше, чем в жидких растворах [16].

Облучение предварительно нагретых растворов трикарбоцианиновых красителей приводило к увеличению скорости деструкции красителей, т. е. процессы их радиационного разрушения контролируются диффузией.

При добавлении в растворы исследованных трикарбоцианиновых красителей ловушек радикалов – ионола или роданида калия – наблюдалось замедление скорости обесцвечивания растворов.

Растворы исследованных трикарбоцианиновых красителей в диметиламин и диэтиламин, молекулы которых не содержат кислорода и поэтому при радиолитическом разложении не образуют кислородсодержащих радикалов или ион-радикалов, практически не обесцвечивались даже при длительном (более 2 ч) гамма-облучении.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что необратимая радиационная деструкция трикарбоцианиновых красителей происходит в результате взаимодействия красителей с обладающими окислительными свойствами кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися при радиолитическом разложении растворителей ( $OH$ ,  $OH^+$ ,  $HO_2$  и др.). Небольшое влияние на радиационное обесцвечивание трикарбоцианиновых красителей оказывает также образующийся в результате радиолитического разложения растворителей относительно стабильный продукт – пероксид водорода.

Для повышения радиационной устойчивости растворов трикарбоцианиновых красителей следует использовать красители, содержащие группы атомов, экранирующие полиметиновую цепь; добавлять в растворы тушители радикалов (ионол, роданид калия и др.); применять в качестве растворителей твердые полимерные матрицы (поливиниловый спирт, полистирол, полиметилметакрилат и др.), а также растворители, молекулы которых не содержат атомов кислорода (диметиламин, диэтиламин и др.).

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М., 1977.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М., 1986.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987.
4. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиты воды. М., 1982.
5. Аллен А.О. Радиационная химия воды и водных растворов. М., 1963.
6. Калязин Е.П., Бугаенко Л.Т. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. 1990. Т. 35. № 5. С. 551.
7. Воропай Е.С., Самцов М.П. // Современные вопросы оптики, радиационного материаловедения, информатики, радиофизики и электроники. Мн., 1997. С. 88.
8. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., 1967.
9. Паркер С. Фотоллюминесценция растворов. М., 1972.
10. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1977.
11. Мельников Б.П., Виноградова Г.И. Применение красителей. М., 1986.
12. Гайсенек В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Мн., 1986.
13. Ищенко А.А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев, 1994.
14. Harriman Anthony, Shoute Lian, Neta P. // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. № 6. P. 2415.
15. Высоцкая Н.А., Бортун Л.Н., Ревина А.А. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 1. С. 28.
16. Попечиц В.И. // Современные вопросы оптики, радиационного материаловедения, информатики, радиофизики и электроники: Сб. ст. Мн., 1997. С. 102.
17. Попечиц В.И. // Тезисы докладов международной конференции по люминесценции, посвященной 110-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова. М., 2001. С. 111.
18. Попечиц В.И. // Тезисы докладов научной конференции, посвященной 75-летию Белгосуниверситета. Мн., 1996. С. 184.
19. Попечиц В.И. // Вести. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1993. № 2. С. 36.
20. Попечиц В.И. // Радиационная физика твердого тела: Тр. XI Межнац. совещ. Севастополь, 2001. С. 329.
21. Попечиц В.И., Кравцова О.Н. // Квантовая электроника: Материалы II Межгос. науч.-техн. конф. Мн., 1998. С. 169.
22. Попечиц В.И. // Радиационная физика твердого тела: Тр. XI Межнац. совещ. М., 1999. Т. 2. С. 1167.
23. Попечиц В.И. // Актуальные проблемы дозиметрии: Материалы междунар. симпозиума. Мн., 1999. С. 102.
24. Попечиц В.И., Каленик С.М. // Тезисы докладов IV Международной конференции по лазерной физике и спектроскопии. Гродно, 1999. Ч. 1. С. 114.

Поступила в редакцию 12.08.2002.

**Владимир Иванович Попечиц** – кандидат физико-математических наук, доцент, ученый секретарь НИИПФП БГУ им. А.Н. Севченко.

УДК 537.534.539.12.04

*В.В. УГЛОВ, С.В. ЗЛОЦКИЙ, Е.К. ВОРОПАЙ*

## СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN/ZrN НА СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Experiments have been carried out to deposit TiN/ZrN multilayers on carbon steel for different deposition times of monolayer ranging from 2 to 10 s. TiN/ZrN films have been produced by cathodic arc-vapour deposition (CAVD). An experimentally shown prerequisite for high hardness of multilayered coatings is that the lamellae are thin (the so-called «superlattice effect»), less than 10 nm.