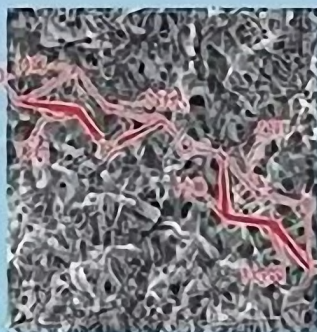
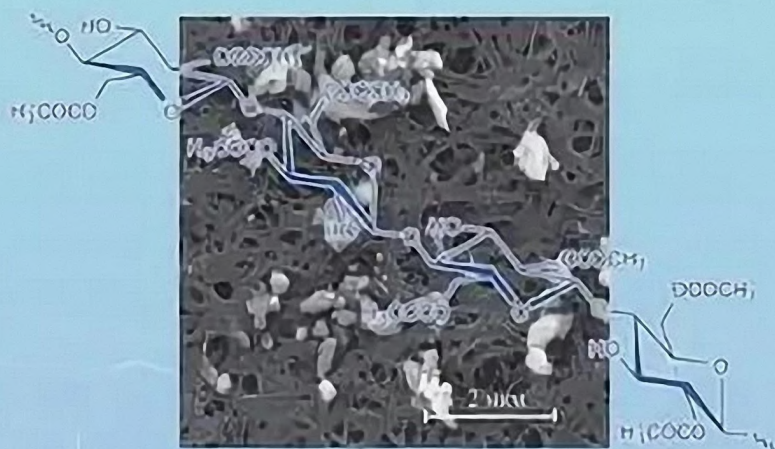


А. Б. Шиповская, С. М. Рогачёва, Т. И. Губина

ПОЛИСАХАРИДНЫЕ МАТРИЦЫ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ



Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н. Г. Чернышевского

А. Б. Шиповская, С. М. Рогачёва, Т. И. Губина

ПОЛИСАХАРИДНЫЕ МАТРИЦЫ
В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ
ЭКОТОКСИКАНТОВ

Саратов
Издательство Саратовского университета
2018

УДК 544.034:[547.917+543.426]
ББК 24.7г73+24.46
Ш73

Шиповская, А. Б.

Ш73 Полисахаридные матрицы в люминесцентном анализе экотоксикантов [Электронный ресурс] / А. Б. Шиповская, С. М. Рогачёва, Т. И. Губина. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2018. – 112 с. – URL: <http://books.sgu.ru/monographs/978-5-292-04510-6>. – Имеется печатный аналог.

ISBN 978-5-292-04510-6 (online)

ISBN 978-5-292-04493-2 (print)

В монографии обобщены результаты научных исследований, имеющих целью развитие экспериментальных подходов к использованию полисахаридных твердофазных матриц в люминесцентном определении экотоксикантов. Рассматриваются особенности получения и свойства сорбционных материалов из ацетатов целлюлозы и хитозана, условия их применения в сорбционно-люминесцентном анализе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и других полиароматических соединений. Анализируется возможность применения разработанных матриц в экспресс-методах экологического мониторинга ПАУ.

Для специалистов в области химии и химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности, а также преподавателей и аспирантов вузов соответствующих специальностей.

Табл. 19. Ил. 34. Библиогр. : 278 назв.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *С. Н. Штыков*
(Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского)
доктор технических наук, профессор *В. Ф. Желтобрюхов*
(Волгоградский государственный технический университет)

*Работа издана по тематическому плану 2018 года
(утвержден Ученым советом Саратовского национального исследовательского
государственного университета имени Н. Г. Чернышевского,
протокол № 11 от 21 декабря 2017 года)*

УДК 544.034:[547.917+543.426]
ББК 24.7г73+24.46

ISBN 978-5-292-04510-6 (online)
ISBN 978-5-292-04493-2 (print)

© Шиповская А. Б., Рогачёва С. М.,
Губина Т. И., 2018
© Саратовский университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| Введение | 5 |
| Глава 1. Люминесцентный анализ экотоксикантов | 7 |
| 1.1. Полициклические ароматические углеводороды: распро- странение в окружающей среде, экотоксикологическая характеристика | 7 |
| 1.2. Методы определения полициклических ароматических угле- водородов в объектах окружающей среды | 15 |
| 1.3. Применение твердофазной экстракции и твердофазной лю- минесценции в аналитической практике | 20 |
| Глава 2. Получение и свойства твердофазных полисахаридных матриц | 26 |
| 2.1. Твердофазные матрицы на основе диацетата целлюлозы | 26 |
| 2.1.1. Физико-химические свойства исходных и модифициро- ванных растворов ацетатов целлюлозы | 27 |
| 2.1.2. Оптимизация состава формующей смеси для пригото- вления матрицы диацетата целлюлозы для твердофазной люминесценции | 32 |
| 2.1.3. Морфология, поверхностно-энергетические, физико- химические и физико-механические характеристики твердофазных матриц диацетата целлюлозы | 33 |
| 2.2. Твердофазные матрицы на основе хитозана | 37 |
| 2.2.1. Физико-химические свойства растворов хитозана | 38 |
| 2.2.2. Структура и свойства волокнистых матриц хитозана . . . | 40 |

| | |
|--|----|
| Глава 3. Сорбционное концентрирование и люминесцентное оп- ределение полиароматических соединений на новых по- лисахаридных матрицах | 45 |
| 3.1. Сорбция и люминесценция различных флуорофоров на по- лисахаридных матрицах | 45 |
| 3.1.1. Люминесценция гидрофильных зондов в водных рас- творах и на полисахаридных матрицах | 47 |
| 3.1.2. Люминесценция пирена в водно-спиртовом, водно-ми- целлярных растворах и на полисахаридных матрицах после сорбционного концентрирования | 53 |
| 3.2. Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на сорбцию пирена из водно-мицеллярных сред и люминесценцию в твердой фазе пленок диацетата целлюлозы | 60 |
| Глава 4. Применение матриц из диацетата целлюлозы для опре- деления полиаренов в водных средах методом твердо- фазной люминесценции | 68 |
| 4.1. Разработка условий сорбционно-люминесцентного анализа пирена в водных средах с использованием пленочных матриц из диацетата целлюлозы | 69 |
| 4.1.1. Подбор условий концентрирования пирена на матри- цах диацетата целлюлозы | 69 |
| 4.1.2. Модификация матрицы диацетата целлюлозы с исполь- зованием поверхностно-активного вещества | 72 |
| 4.1.3. Исследование влияния растворителя на сорбцию и твердофазную люминесценцию пирена | 74 |
| 4.1.4. Определение пирена в модельных водных растворах методом твердофазной люминесценции | 77 |
| 4.2. Спектрально-кинетические характеристики полиароматиче- ских углеводов, сорбированных на матрицы диацетата целлюлозы в индивидуальном состоянии и в смеси | 79 |
| 4.3. Технологическая схема получения и применения тест-систем на основе матриц диацетата целлюлозы | 87 |
| Заключение | 89 |
| Список литературы | 92 |

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях сильного антропогенного воздействия на внешнюю среду важная роль принадлежит экологическому мониторингу. Часто трудности его проведения и сложность защиты окружающей среды и человека связаны с малой концентрацией экотоксикантов природного и техногенного происхождения. Из органических экотоксикантов наиболее опасными для окружающей среды являются ароматические и гетероароматические соединения, в частности полициклические ароматические углеводороды. Данные соединения обладают способностью накапливаться в живых организмах, передаваясь по трофическим цепям. Многие из них проявляют канцерогенную и мутагенную активность, вызывая серьезные отклонения в здоровье человека, являются причиной роста числа врожденных заболеваний. Содержание этих веществ в объектах окружающей среды регламентировано величинами предельно допустимых концентраций, значения которых составляют от нг/л до мкг/л (следовые количества). Поэтому развитие методов определения этих поллютантов тесно связано с увеличением чувствительности, точности, специфичности техники измерений, позволяющей проводить анализ проб с минимальной подготовкой. Перспективным и эффективным методом анализа, позволяющим решать эти задачи, является люминесцентный метод анализа, в частности твердофазная люминесценция.

В настоящее время сорбенты или твердые матрицы успешно применяются в люминесценции для количественной оценки различных органических и неорганических соединений в разных средах. Например, при проведении твердофазной люминесценции в качестве сорбентов используют силикагель, цеолиты, стекловолокно, пенополиуретаны, нейлоновые мембраны, наночастицы серебра или золота, целлюлозу и др.

Немаловажным при выборе матрицы являются доступность и низкая стоимость сырья, из которого она изготовлена. Поэтому не ослабевает интерес к материалам на основе природных полисахаридов и их производных. Целлюлозная матрица, представляющая собой твердый дисперсный материал микроволокнистой структуры, получила широкое распространение в качестве сорбента для твердофазной экстракции и твердофазной люминесценции. Недостатками целлюлозы являются возможность только однократного использования и сравнительно низкая эффективность сорбции в связи с гидрофильностью материала.

Поэтому актуальным является использование других крупнотоннажных полисахаридов при создании матриц для сорбционного извлечения аналита. В этом плане представляют интерес полимерные материалы из ацетатов целлюлозы и хитозана. Например, матрицы из ди- и триацетата целлюлозы находят применение в качестве сорбентов в различных отраслях промышленности, мембран для очистки и концентрирования различных соединений. Материалы на основе хитозана являются эффективными сорбентами неполярных соединений (красителей, поверхностно-активных веществ), ионов тяжелых металлов и др. В зависимости от способа формования материалы из ацетатов целлюлозы и хитозана могут быть получены в разных морфологических формах, например в виде пленки или волокна, а при использовании хитозана – еще и в разных химических формах: солевой и основной. Это позволяет варьировать поверхностные характеристики полимерного сорбента. Наличие такого комплекса полезных свойств определяет перспективность использования данных полисахаридов для получения новых материалов для целей очистки, концентрирования и анализа водных сред.

В монографии приводятся результаты исследований авторов по созданию полисахаридных матриц из ацетатов целлюлозы и хитозана, а также изучению условий их применения в сорбционно-люминесцентном анализе полиароматических соединений, в том числе экотоксикантов.

Авторы выражают глубокую благодарность всем соавторам научных публикаций, принимавшим участие (в разные годы) в выполнении экспериментов.

Глава 1

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЭКОТОКСИКАНТОВ

1.1. Полициклические ароматические углеводороды: распространение в окружающей среде, экотоксикологическая характеристика

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических соединений, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец. Известны сотни ПАУ, различающиеся числом бензольных колец и способами их присоединения друг к другу. Строение, номенклатура и свойства ПАУ всесторонне изучены и описаны в литературе [1, 2].

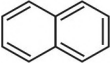
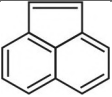
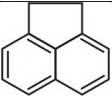
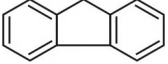
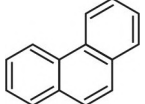
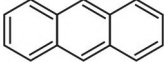
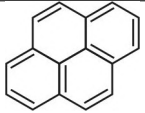
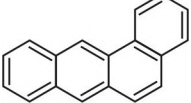
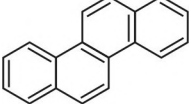
ПАУ относят к экотоксикантам из-за значительных объемов образования в техногенных процессах в качестве нецелевых продуктов, высокой кумулятивной способности, персистентности и химической устойчивости в окружающей среде, проявления в малых дозах канцерогенной и мутагенной активности, общей и иммунотоксичности [3–9]. Согласно классификации Международного агентства по изучению рака по своей канцерогенной активности ПАУ отнесены к следующим категориям: 1 – канцерогенные для человека, 2А – весьма вероятно канцерогенные для человека, 2В – вероятно канцерогенные для человека, 3 – не классифицируемые как канцерогенные для человека [10].

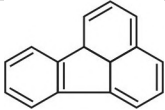
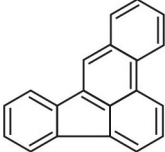
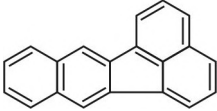
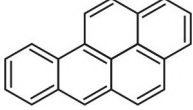
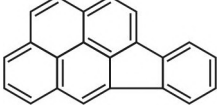
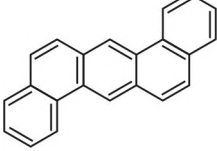
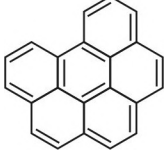
По совокупности экотоксикологических признаков Агентство по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) определило 16 ПАУ (табл. 1.1) как приоритетные загрязняющие вещества [11]. В России обязательному контролю подлежат наиболее токсичный ПАУ – бензо(а)пирен, для него установлены гигиенические нормативы практически для всех сред (включая продукты питания) [12–17] (табл. 1.2), установлены также предельно допустимые концентрации (ПДК) или ориентировочные безопас-

ные уровни воздействия (ОБУВ) еще для пяти представителей ПАУ (антрацен, аценафтен, нафталин, пирен и фенантрен), но только для атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны [15–17].

Таблица 1.1

Структура и свойства экологически значимых ПАУ

| № | Структурная формула | Название | Химическая формула ММ*, г/моль | Классификация по канцерогенным свойствам [10] |
|---|---|--|--|---|
| 1 |  | Naphthalene Нафталин Бицикло-(4.4.0)-дека-1,3,5,7,9-пентаен | C ₁₀ H ₈ 128.2 | 2В |
| 2 |  | Acenaphtylen Аценафтилен | C ₁₂ H ₈ 152.2 | Не оценены |
| 3 |  | Acenaphthen Аценафтен 1,2-Дигидроаценафтилен | C ₁₂ H ₁₀ 154.2 | 3 |
| 4 |  | Fluorene Флуорен о, о'-Дифенилметан | C ₁₃ H ₁₀ 166.2 | 3 |
| 5 |  | Phenanthrene Фенантрен | C ₁₄ H ₁₀ 178.2 | 3 |
| 6 |  | Anthracene Антрацен | C ₁₄ H ₁₀ 178.2 | 3 |
| 7 |  | Pyrene Пирен | C ₁₆ H ₁₀ 202.3 | 3 |
| 8 |  | Benzo(a)anthracene Бензо(а)антрацен 1,2-бензантрацен Тетрафен | C ₁₈ H ₁₂ 228.3 | 2В |
| 9 |  | Chrysene Хризен 1,2-Бензфенантрен 1,2–5,6-Дибензнафталин | C ₁₈ H ₁₂ 228.3 | 2В |

| № | Структурная формула | Название | Химическая формула ММ*, г/моль | Классификация по канцерогенным свойствам [10] |
|----|---|--|-----------------------------------|---|
| 10 |  | Fluoranten Флуорантен Бензо(а)аценафтилен | $C_{16}H_{10}$ 202.3 | 3 |
| 11 |  | Benzo(b)fluoranten Бензо(б)флуорантен 3,4-Бензфлуорантен | $C_{20}H_{12}$ 252.3 | 2B |
| 12 |  | Benzo(k)fluoranten Бензо(к)флуорантен 11,12-Бензфлуорантен | $C_{20}H_{12}$ 252.3 | 2B |
| 13 |  | Benzo(a)piren Бензо(а)пирен 3,4-Бензпирен | $C_{20}H_{12}$ 252.3 | 1 |
| 14 |  | Indeno(1,2,3,-c,d)pirene Индено(1,2,3-сd)пирен 2,3-о-Фенилпирен | $C_{22}H_{12}$ 267.3 | 2B |
| 15 |  | Dibenzo(a,h)antracen Дибензо(а,h)антрацен 1,2-5,6-Дибензантрацен | $C_{22}H_{14}$ 278.3 | 2A |
| 16 |  | Benzo(g,h,i)perylen Бензо(г,h,i)перилен 1,12-Бензперилен | $C_{22}H_{12}$ 276.3 | 3 |

Примечание. *ММ – молекулярная масса.

Остановимся на особенностях химической структуры ПАУ и некоторых физико-химических свойствах, определяющих их экологическую опасность.

Таблица 1.2

ПДК бензо(а)пирена в различных продуктах и средах

| Продукт | ПДК |
|--|---------------------------|
| Масла растительные – все виды, фракции масел растительных (ТР ТС* 024/2011) | 0.002 мг/кг |
| Копченые мясные, мясосодержащие и птичьи продукты (ТР ТС* 021/2011) | 0.001 мг/кг |
| Для копченых сыров и сырных продуктов, сырных паст, соусов (ТР ТС* 021/2011) | 0.001 мг/кг |
| Копченая рыбная продукция (ТР ТС* 021/2011) | 0.005 мг/кг |
| Зерно продовольственное (ТР ТС* 021/2011) | 0.001 мг/кг |
| Питьевая вода и вода центральных систем водоснабжения (СанПиН** 2.1.4.1074–01) | 0.005 мкг/л |
| Вода расфасованная в емкости высшей категории (СанПиН** 2.1.4.1116–02) | 0.001 мкг/л |
| Воздух рабочей зоны (ГН*** 2.1.6.1313–03) | 0.00015 мг/м ³ |
| Почва | 0.02 мг/кг |

Примечание. *ТР ТС – технический регламент Таможенного союза, **СанПиН – санитарные правила и нормы, ***ГН – гигиенические нормативы.

Высокая стабильность ПАУ в окружающей среде обусловлена наличием в их молекулах сопряженных π -электронных систем [18]. Чем больше в молекуле бензоидных секстетов, тем более она устойчива, т. е. ангулярно аннелированные ПАУ (например, фенантрен) всегда более стабильны, чем линейно аннелированные структуры (антрацен). ПАУ могут вступать в химические реакции, приводящие к образованию дополнительного секстета p -электронов и не сопровождающиеся при этом потерей резонансной структуры молекулы: это реакции циклоприсоединения, фотодимеризации и образования эндопероксидов под действием УФ-облучения в присутствии кислорода [1, 2]. Эти реакции лежат в основе абиотических процессов трансформации и деградации ПАУ в окружающей среде, хотя основную роль в их разложении играют микробные ассоциации [19,20]. Время полураспада под воздействием естественных природных процессов составляет для фенантрена 3.5–5 мес., для бензо(а)пирена – 4–6 лет [20].

ПАУ – кристаллические при комнатной температуре вещества (за исключением ряда производных нафталина), для них характерны высокие температуры плавления и кипения, которые растут с увеличением числа бензольных колец, например, у нафталина $T_{\text{плav}} = 80^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 218^{\circ}\text{C}$, у бенз(а)пирена $T_{\text{плav}} = 179^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 456^{\circ}\text{C}$ [21]. Это определяет присутствие ПАУ в газообразных выбросах, образующихся при термической переработке, сжигании и утилизации органических материалов: нефтепродуктов, угля, древесины, мусора, пищи, табака в различных технологических и бытовых процессах [3–6, 22–29]. При чем чем ниже температура в устройстве для сжигания, тем больше

образуется ПАУ с низкой молекулярной массой [26]. При высоких температурах горения в большей степени образуются ПАУ с высокой молекулярной массой, в том числе бензо(а)пирен [28, 29].

Необходимо отметить, что образование ПАУ происходит и в природных термических процессах (вулканизм, лесные пожары, тектонические и гидротермальные проявления) [29–33]. Однако количество пирогенных природных ПАУ по сравнению с ПАУ антропогенного происхождения значительно меньше [34, 35]. По некоторым оценкам, глобальная эмиссия бензо(а)пирена составляет 5000 т/год [34], при этом количество бензо(а)пирена вулканического происхождения – несколько сотен тонн в год [30]. Природными источниками ПАУ являются также растения, водоросли, микроводоросли, бактерии, как правило, синтезирующие гомологи фенантрена и хризена; образование некоторых ПАУ происходит также в результате биохимических процессов трансформации органических компонентов почвы [5, 6, 28, 36–39]. Вклад биогенных ПАУ в общий объем их образования в окружающей среде незначителен.

В техносфере, помимо пирогенных источников ПАУ, выделяют петрогенные – это разливы нефти, аварии на нефтепромыслах, нефтеперерабатывающих заводах и при транспортировке нефти и нефтепродуктов. Среди петрогенных ПАУ преобладают нафталин и его гомологи, реже дифенил и его метилпроизводные, фенантрены, в малых количествах присутствуют гомологи пирена, перилена, флуорена, хризенов, бензфлуоренов [40–43].

На миграцию ПАУ в окружающей среде влияет их низкая летучесть, плохая растворимость в воде, липофильность.

Пирогенные ПАУ поступают в воздух в виде молекул в паровой фазе или в адсорбированном виде в составе аэрозолей. Распределение веществ между воздушной и твердой фазами (аэрозолем) зависит от: давления насыщенных паров, концентрации и химических свойств ПАУ; количества, размера и свойств адсорбирующих частиц; температуры окружающей среды [29, 44]. Наиболее эффективным адсорбентом для ПАУ являются частицы золи и сажи размером от 0.1 до 3 мкм [29], на них сорбируется до 90–95% этих соединений [45]. Поэтому загрязненный сажевым аэрозолем воздух городов содержит ПАУ в больших количествах, чем воздух, насыщенный их парами [46]. При охлаждении газов ПАУ конденсируются и оседают в зоне выбросов, значительная часть в составе аэрозолей распространяется на дальние расстояния. По данным [47], около 80% бензо(а)пирена переносится на расстояние более 100 км от источника выбросов. Чем меньше размеры частиц аэрозоля, тем более длительный период они остаются в воздушной среде и распространяются на большие расстояния. В работе [48] показано, что в составе частиц с размером 2.5 мкм зимой

находится до 93.3% от общего количества ПАУ, летом – 84.0%, при этом преобладают пирен, флуорантен, бензо(а)антрацен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(а)пирен. По оценкам авторов, основным источником ПАУ в атмосферном воздухе являются выбросы от сжигания угля.

В атмосфере ПАУ могут подвергаться деструкции и трансформации под действием температуры, УФ-излучения, озона, оксидов серы и азота с образованием более токсичных продуктов [3–6]. Однако соединения, адсорбированные на частицах сажи, практически не изменяются [49]. В конечном итоге аэрозоли с ПАУ оседают на поверхность почвы, снежного покрова или водного объекта. По данным китайских ученых [24], наибольшее количество ПАУ содержится в почве (60%), наименьшее количество – в воздухе (< 0.5%).

Гидрофобность ПАУ является причиной их концентрирования и депонирования в почвенных средах, где они адсорбируются на липофильных гуминовых кислотах [50, 51]. Миграция ПАУ в почвенном профиле происходит в растворенном состоянии, т. е. ПАУ с низкой молекулярной массой (нафталин, фенантрен, флуорен и др.) мигрируют быстрее в профиле почвы, чем ПАУ с высокой молекулярной массой [52]. Увеличение количества осадков способствует не только переносу ПАУ из атмосферы в почву, но и далее из верхнего слоя почвы в более глубокие слои, однако проникновению ПАУ вглубь почвы препятствуют процессы вымывания грунтовыми водами, сорбции, биотрансформации, фитоэкстракции [10, 19, 20]. По некоторым оценкам, на глубине около 50 см содержится в 5–10 раз меньше ПАУ, чем в верхних горизонтах почвы [53, 54].

Превышение естественного фона ПАУ в почве, как правило, происходит в результате техногенного загрязнения. Загрязнению почв мегаполисов и промышленных районов ПАУ посвящены многочисленные работы [10, 24, 28, 34, 41, 53–57]. Отмечено, что в урбанизированной среде большой вклад в загрязнение почвы ПАУ вносят выхлопные газы автотранспорта и теплоэлектростанции.

Эффективным поглотителем и накопителем ПАУ является снег [29, 45, 58]. Содержание ПАУ в снежном покрове является показателем состояния атмосферного воздуха и позволяет идентифицировать источники эмиссии ПАУ [58]. Часть ПАУ, аккумулированных снеговым покровом, поступает в почвы [38], другая часть – уносится талыми водами [59].

Известно, что ПАУ практически не растворимы в воде и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей [21], следовательно, наличие в водной среде бензола, спиртов, нефти и нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) способствует увеличению растворимости ПАУ и содержания в водных объектах в молеку-

лярно-растворенной и мицеллярной формах. Соединения с пятью и более конденсированными ароматическими кольцами преимущественно находятся в водных средах адсорбированными на взвешенных частицах или в составе эмульсий [50]. В водоемах происходит миграция ПАУ между водной средой и донными отложениями: чем выше молекулярная масса ПАУ, тем прочнее они связаны с донными осадками [60]. Поэтому в водной среде обычно фиксируют присутствие ПАУ с 2–5 циклами.

Наиболее загрязнены ПАУ речные и прибрежные морские воды. Источниками загрязнений в этом случае являются объекты промышленности или верфи на берегах водоемов. Мониторинг ПАУ в водных объектах проводят, определяя их содержание в воде, донных отложениях и гидробионтах. В последние годы появились многочисленные публикации по мониторинговым исследованиям ПАУ в водоемах России: реке Амур [61, 62], Азовском и Черном морях [63–66], Северной Двине и Белом море [67, 68], Карском и Баренцевом морях [69, 70], Ивановском водохранилище [71], Финском заливе [72], озере Байкал [73, 74], Каспийском море [75, 76] и др. Многие авторы отмечают локальное превышение содержания канцерогенных ПАУ в донных осадках и гидробионтах. ПАУ обнаружены и в грунтовых водах, но в очень низких концентрациях [77, 78], они проникают туда из почв в результате процессов ресорбции [51]. В питьевую воду ПАУ обычно попадают из водопроводных труб, обработанных битумом [79, 80].

Итак, благодаря своей химической стабильности и гидрофобности ПАУ адсорбируются на органических субстратах, накапливаются в почве и донных осадках, поглощаются живыми организмами, аккумулируются в растениях и животных, передаются по пищевым цепям человеку. Содержание ПАУ в наземных и водных растениях и животных может быть во много раз выше, чем содержание ПАУ в почве или воде [9].

В растения ПАУ поступают несколькими путями: из почвы через корни, из газовой фазы атмосферы через устьица, путем осаждения на поверхность растения в составе пыли [10, 81, 82]. В работах [83, 84] предложено оценивать техногенное загрязнение окружающей среды по способности сосны обыкновенной накапливать в хвое полиарены из воздуха в результате их поглощения или сорбции. Исследования процессов накопления ПАУ в растениях нижнего яруса кустарниковой тундры показали, что гипераккумуляторами тяжелых полиаренов являются мхи, в частности *Pleurozium schreberi*, и некоторые травянистые растения – щучка дернистая и овсяница овечья. У кустарниковых растений (черники, голубики, брусники) ПАУ в большей степени аккумулируются в листьях и стеблях, чем в корнях, легкие полиарены обнаружены и в ягодах [85]. Следовательно, плоды, овощи, растения

с большими листьями, хлебные злаки, пастбищные культуры, особенно с высоким содержанием растительных восков, при выращивании на промышленных территориях могут быть загрязнены ПАУ, которые с пищей будут поступать в организм человека и животных.

Обнаруживают ПАУ также в гидробионтах, особенно в обогащенных липидами тканях моллюсков [86] и рыб [87]. Например, в мягкой ткани двусторчатых моллюсков Азовского моря, отобранных в различные сезоны 2004–2009 гг., найдены хризен, флуорантен, фенантрен. При этом суммарные концентрации индивидуальных ПАУ находятся в диапазоне < 0.01 – 8.4 мкг/кг сырой массы [86], т. е. в некоторых случаях превышают ПДК бензо(а)пирена в копченой рыбной продукции (0.005 мг/кг, см. табл. 1.2). В мышцах промысловых рыб Северного и Каспийского бассейнов найдены следующие ПАУ: фенантрен и антрацен, бензо(а)пирен, бензо(е)пирен, хризен, бензо(а)антрацен, бензо(б,к)флуорантен, причем содержание бензо(а)пирена превышает значение, нормируемое для копченой рыбы.

Помимо загрязненных воды, воздуха, растительной и животной продукции источниками ПАУ для человека являются продукты, приготовленные с применением высокотемпературных процессов (жарка, запекание, копчение). Известно, что при неправильном приготовлении концентрация ПАУ в продукте может увеличиться в 1000 раз [3, 7, 88].

В организм человека ПАУ поступают через дыхательные пути, кожные покровы и желудочно-кишечный тракт [5–9, 89]. Поскольку ПАУ – липофильные соединения с низкой растворимостью в воде, их биодоступность с пищей составляет 20–50% и эта доля увеличивается с ростом содержания липидных компонентов в пище. В организме ПАУ аккумулируются в липидах тканей и метаболизируют в печени [89].

Общая схема метаболизма ПАУ включает в себя окисление ПАУ до фенольных и хинонных производных с последующим сопряжением метаболитов с глутатионом, глюкуроновой кислотой или сульфатами [7]. Большинство метаболитов ПАУ выводится из организма с мочой, желчью и калом, некоторые способны взаимодействовать с ДНК и другими макромолекулами, вызывая изменения их биологической активности. Существуют две основные гипотезы мутагенного действия ПАУ [89, 90]. Согласно первой гипотезе, метаболиты (диолэпоксиды) полиаренов, имеющих характерные «углубления» к структуре («bay» и «fjord» области), ковалентно взаимодействуют с нуклеотидами, инициируя мутагенез и канцерогенез. Согласно второй гипотезе, канцерогенная активность ПАУ обусловлена их сродством с арилуглеводородным рецептором (AhR), который является регулятором транскрипции нескольких генов, кодирующих ферменты семьи цитохрома P4501A и факторы, влияющие на рост и дифференцировку клеток [91, 92].

Другие негативные эффекты ПАУ, включая воздействие на нервную, выделительную, иммунную системы, повышение веса, подробно описаны в работе [9], там же приведены данные по смертности лабораторных животных при различных способах введения токсиканта. Несмотря на отнесение бензо(а)пирена к первому классу опасности, ЛД₅₀ этого вещества не установлена по причине преобладания канцерогенных и мутагенных эффектов.

Таким образом, широкое распространение ПАУ в объектах окружающей среды, высокая стабильность, способность к бионакоплению, токсичность для человека и других организмов, мутагенная и канцерогенная активность обуславливают необходимость их контроля в природных средах и продуктах питания.

1.2. Методы определения полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды

Многокомпонентность состава ПАУ, жесткое регламентирование содержания этих соединений в объектах окружающей среды на уровне нг/л – мкг/л (кг) (низкие концентрации) определяют сложность их количественного анализа. Развитие методов определения этих экотоксикантов тесно связано с увеличением чувствительности, точности и специфичности техники измерений [93].

Для определения ПАУ в объектах окружающей среды в основном используют различные варианты хроматографического метода анализа со спектрофотометрическим, флуориметрическим, масс-спектрометрическим и др. детектированием, преимущественным отбором проб и выделением ПАУ из объекта методами жидкостной и твердофазной экстракции.

Наибольшее распространение в аналитической практике получил метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным или УФ-детекторами [94–97]. Специально для анализа ПАУ методом ВЭЖХ разработаны новые типы хроматографических колонок, достигнута необходимая эффективность разделения 16 приоритетных ПАУ. Этот метод не лишен недостатков: в случае значительного загрязнения проб алкилзамещенными, гидроксипроизводными полиаренами происходят ошибки при идентификации регистрируемых компонентов. Кроме того, возникают трудности при количественном определении ПАУ из-за наложения или неполного разделения хроматографических пиков: бензо(б)флуорантена и перилена, бензо(к)флуорантена и дибензо(с)антрацена, бензо(j)флуорантена и бензо(е)пирена.

В последнее десятилетие для определения ПАУ активно внедряются методы газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС)

и газовой хроматографии/ИК-фурье спектроскопии, в которых идентификация аналитов проводится по библиотечным масс-спектрам или ИК-спектрам, что практически полностью исключает ошибки определения. Однако при количественном анализе в ряде случаев не удается достичь полного хроматографического разделения ПАУ: хризена и трифенилена; бензо(b)-, бензо(j)- и бензо(k)флуорантенов; дибензо(a,h)- и дибензо(a,c)антраценов [98].

Основное преимущество техники ГХ/МС – возможность применения метода внутреннего стандарта, в качестве которого используют изотопно-меченый аналог (C13) [99, 100]. Такой подход снижает суммарную погрешность измерений методики с 25% до 10–15% за счет существенного уменьшения погрешности в процедуре пробоподготовки [100]. В национальных метрологических институтах США и стран Евросоюза в качестве эталонного метода анализа ПАУ принят метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР).

Предел обнаружения ПАУ в ВЭЖХ- и ГХ-методах анализа – около 0.2 нг/л, что меньше предельно допустимой концентрации бензо(а)пирена в питьевой воде (см. табл. 1.2). Однако эти методы имеют и ряд существенных недостатков: их можно реализовать только в стационарных аналитических лабораториях с использованием дорогого и сложного оборудования, дополнительных расходных материалов, реагентов, с привлечением высококвалифицированного персонала. Проведение анализа требует много времени и трудозатрат: необходима предварительная пробоподготовка (твёрдофазная или жидкостная экстракция, концентрирование), при этом расходуется большой объем токсичных органических растворителей.

Для решения биологических, медицинских и экологических задач разрабатываются неинструментальные методы определения ПАУ, основанные на иммунохимическом анализе [101]. Их преимуществами являются простота и быстрота проведения, возможность автоматизации и использования для массовых анализов в полевых условиях. Иммунохимические методы (ИХМ) обладают хорошей чувствительностью и точностью. Для определения ПАУ разработаны иммуносенсоры с различными видами детекции. Например, поляризационный флуоресцентный иммуноанализ [102] включает сорбцию ПАУ при пропускании их раствора через колонку, заполненную золь-гелем с иммобилизованными на нем антителами, элюирование аналита ацетонитрилом и проведение флуоресцентного анализа. Пределы обнаружения бензо(а)пирена, нафталина и антрацена данным методом составляют 0.9, 1.1 и 3.4 нг/мл соответственно. Поскольку эти величины превышают ПДК, метод предлагается применять для быстрого скрининга природных образцов.

Для определения пирена в водных средах предложен метод пьезокварцевого микровзвешивания с использованием иммуносенсора с чувствительным слоем в виде наноразмерных пленок Ленгмюра – Блоджетт, содержащих пиренбутановую кислоту [103]. Принцип действия сенсора основан на конкурентном связывании специфических антител с пиреном в анализируемом растворе и пиренбутановой кислотой на поверхности сенсора. Предел обнаружения пирена в питьевой и водопроводной воде составляет 0.07 нг/мл с погрешностью, не превышающей 15%.

Разработан иммуносенсор ПАУ с использованием наночастиц силикагеля, связанных с иммуноглобулинами с помощью γ -глицидоксипропилтриметоксисилана [101]. Подложкой для иммунореагента служит полиэтиленовый фрит. Показано, что с помощью данной системы можно по изменению окраски активного слоя определять бензо(а)пирен в водных средах при его содержании выше 0.1 мкг/л. В другом тест-методе [104] определение бензо(а)пирена в природных водах проводят путем сорбции аналита на фрите с адсорбированными специфическими антителами, помещенном в прозрачную колонку. Добавление конъюгата аналита с квантовыми точками состава CdSe/ZnS приводит к связыванию вакантных антител, УФ-облучение индуцирует люминесценцию, что позволяет проводить визуальное определение вещества, предел обнаружения бензо(а)пирена в водах составляет 0.5 нг/мл.

Саратовскими учеными запатентован иммунохимический способ определения уровня токсикантов в воде, продуктах питания или физиологических жидкостях и тест-система для его реализации [105]. В данном способе к полипропилену, обработанному ультразвуком и отмытому этиловым спиртом, прививают ковалентно связанные молекулы токсиканта, проводят обработку носителя блокирующим раствором для закрытия на нем свободных мест неспецифического связывания и вносят тестируемые образцы, содержащие специфичные к токсиканту антитела. При этом производят обработку носителя раствором конъюгата антивидовых антител, химически связанного с люминесцентными квантовыми точками. Уровень токсикантов определяют по интенсивности люминесценции квантовых точек после освещения обработанного носителя возбуждающим излучением.

К недостаткам ИХМ можно отнести сложности изготовления иммуносенсоров, предусматривающего использование дорогостоящих оборудования и реактивов, а также недостаточную специфичность анализа, что в ряде случаев затрудняет количественное определение аналита.

Особый интерес вызывают простые и экспрессные методы анализа ПАУ, с помощью которых можно проводить одновременное определение индивидуальных соединений в их смеси. Такие методы разрабатывают на основе люминесцентного анализа.

Люминесцентные свойства вещества тесно связаны с его составом, структурой и взаимодействием с другими окружающими его молекулами. Качественный люминесцентный анализ основан на определении вещества-люминофора или вещества, приобретающего это свойство при взаимодействии с реагентом, а также на определении соединения, являющегося тушителем люминесценции люминофора. В количественном анализе используется пропорциональная зависимость между интенсивностью люминесценции люминофора или тушителя и их концентрацией [106]. Теоретические основы люминесценции, её виды, характерные закономерности, методы оптических измерений и используемая аппаратура представлены в работах [107, 108]. Область применения люминесцентного анализа постоянно расширяется, его используют в химии, биологии, медицине, геохимии, для определения загрязнителей в окружающей среде, это стимулирует разработку новых методов и совершенствование существующих. Новые оригинальные подходы в различных областях люминесцентного анализа рассмотрены в монографии [106].

Химическое строение ПАУ (наличие сопряженных π -связей) обуславливает способность молекул к собственной люминесценции (флуоресценции и фосфоресценции). Определение следовых количеств полиаренов (на уровне ПДК) в природных водных объектах с помощью традиционных методов люминесцентного анализа невозможно без процедур выделения и концентрирования веществ, поскольку люминесценция ПАУ в водных средах регистрируется на фоне свечения примесей и сигнала спонтанного комбинационного рассеяния возбуждающего излучения на молекулах воды [34, 106]. Кроме того, в растворах при комнатной температуре спектры флуоресценции ПАУ состоят из диффузных перекрывающихся полос, что осложняет их анализ в смеси. Повысить селективность позволяет открытый в 1952 г. Э. В. Шпольским эффект резкого сужения полос люминесценции полиаренов в специально подобранных средах при температуре жидкого азота (77 К). Методом Шпольского получены квазилинейчатые эмиссионные спектры, характеристичные для каждого соединения, по которым можно определять микроколичества индивидуальных ПАУ в сложных смесях [109], однако количественный анализ данным методом затруднен [106].

Чтобы уйти от низких температур и сложной техники пробоподготовки, для целей экологического мониторинга ПАУ разрабатываются различные варианты люминесцентных методов анализа с использованием спектральной и временной селекции [110]. В частности, применение импульсного лазерного возбуждения и двухлучевой схемы регистрации аналитического сигнала позволило устранить мешающее

влияние фонового свечения и снизить предел определяемых концентраций ПАУ до 0.2 нг/мл. На основе этого метода создан лазерно-люминесцентный прибор для экспрессного определения общего содержания ПАУ, нефти, нефтепродуктов, содержащихся в природных, питьевых и сточных водах в интервале концентраций 10^{-10} – 10^{-7} г/мл. Объем анализируемой пробы – 1 мл, время анализа – 5 мин [110].

Селективное определение ПАУ в сложных смесях удалось реализовать при использовании метода синхронной спектрофлуориметрии [110], при котором спектры флуоресценции получают при одновременном сканировании по длинам волн возбуждения и испускания с определенным сдвигом. Математическая обработка спектров приводит к сужению полос испускания и позволяет различать индивидуальные соединения в смеси. В случаях, когда суммарные спектры смеси ПАУ представляли собой кривые с плохо разрешенными максимумами, авторы использовали различные новые приемы и способы анализа: асинхронные спектры, синхронные спектры в условиях эффекта Шпольского при 77 К, спектры производных высших порядков от синхронных спектров люминесценции [110]. Данные приемы позволили определять ПАУ в диапазоне концентраций 10^{-9} – 10^{-5} г/мл в органических растворителях, в частности н-гексане. Следовательно, при диагностике загрязнения объектов окружающей среды требуется жидкостная экстракция ПАУ из анализируемых сред.

Известно, что люминесценция вещества (квантовый выход, спектральные характеристики излучения) зависит от характера окружающей его среды, поэтому длительное время основным способом воздействия на флуоресцирующую систему было варьирование природы растворителя – замена воды на менее полярные и менее сольватирующие растворители [108, 111]. С 80-х гг. XX в. появились принципиально новые наногетерогенные организованные среды: мицеллярные среды, образующие собственную микро(нано)псевдофазу, и среды, содержащие молекулы-рецепторы, обладающие внутренней полостью [112]. Мицеллярные системы представляют собой ансамбли молекул ПАВ, распределенных в объеме водного или неводного растворителя, или образованные на соприкасающейся с раствором твердой поверхности. Вторая группа организованных сред – это растворы циклодекстринов, циклофанов, каликсаренов и др., образующих в пространстве жесткие трехмерные каркасы с внутренней полостью, которая может включать в себя молекулу «гостя». Оба вида наносистем занимают малую часть общего объема раствора, но они способны коренным образом менять многие физико-химические и спектральные характеристики растворенных веществ за счет их сольubilизации. Свойства организованных сред, их воздействие на люминофоры и применение в люминесцентном анализе всесторонне рассмотрены в работах профессора

С. Н. Штыкова [112–115]. В обзоре [116] обсуждены варианты применения супрамолекулярных систем для определения экотоксикантов, в том числе ПАУ, в объектах окружающей среды с помощью люминесцентных методов, ВЭЖХ, капиллярного электрофореза и проточно-инжекционного анализа с флуоресцентным детектором.

Основным результатом применения всех видов организованных сред стал рост интенсивности (или тушения) аналитического сигнала, основанный на увеличении «жесткости» молекулы в более вязком микроокружении и ряде других факторов. При флуоресцентном анализе ПАУ, в частности пирена, в водно-мицеллярных средах молекула ПАУ располагается в углеводородном ядре мицеллы, что приводит к её «жесткому» закреплению. В результате повышается локальная концентрация пирена в мицеллярной микрофазе, уменьшаются межмолекулярные взаимодействия с молекулами растворителя и интенсивность сигнала флуоресценции субстрата значительно увеличивается по сравнению с водной фазой [117].

Известно, что спектры фосфоресценции ПАУ меньше перекрываются и являются более характеристичными по сравнению со спектрами флуоресценции, но фосфоресценция соединений в растворах обычно возникает при температуре 77 К и удалении кислорода, что усложняет эксперимент, его аппаратное оформление и ограничивает применение фосфоресценции в анализе [106]. Применение мицеллярных сред позволило проводить определение фосфоресценции ПАУ при комнатных температурах, но при соблюдении ряда условий: присутствие тяжелого атома, увеличивающего скорость интеркомбинационной конверсии люминофора из синглетного в триплетное состояние, и добавление в мицеллярный раствор сульфита натрия для удаления кислорода [112]. Данный способ обладает высокой селективностью определения, воспроизводимостью, хорошей чувствительностью [118].

Перспективным методом анализа ПАУ является твердофазная люминесценция, которая сочетает концентрирование аналита с его люминесцентным определением в фазе сорбента [119].

1.3. Применение твердофазной экстракции и твердофазной люминесценции в аналитической практике

В настоящее время любые инструментальные методы определения веществ, присутствующих в природных и биологических средах, требуют предварительной пробоподготовки, приводящей к извлечению и концентрированию аналита. Альтернативой традиционной жидкостной экстракции в пробоподготовке является твердофазная экстракция (ТФЭ) [120]. Она представляет собой сорбцию на твердом сорбенте исследуемых соединений, которые затем избирательно элюируют с использованием подходящих растворителей (рис. 1.1).

Метод ТФЭ обеспечен коммерческими сорбентами и системами его проведения (картриджами и колонками). Сорбенты производятся на основе модифицированных силикагелей, оксида алюминия, силиката магния, графита и полимерных смол, с их помощью можно выделять и концентрировать самые различные биологически активные, токсичные вещества и загрязнители [121–124].

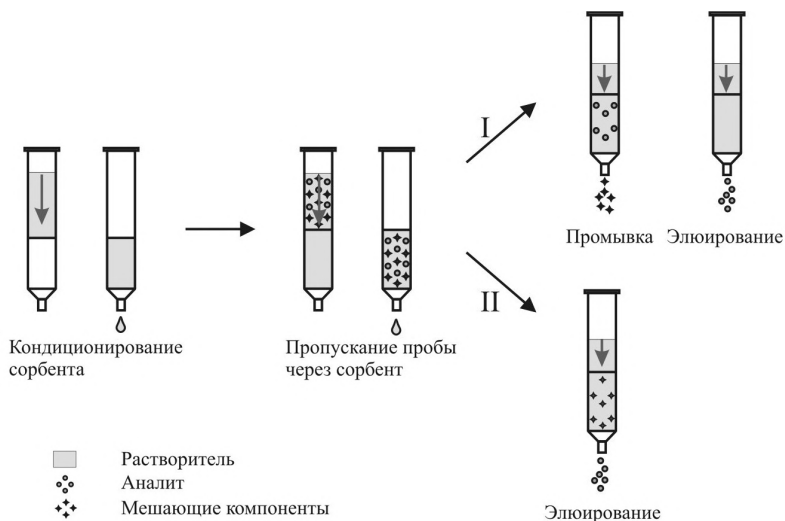


Рис. 1.1. Схема проведения процесса ТФЭ

Процедуру ТФЭ реализуют в двух вариантах: оффлайн и онлайн. В первом варианте проба готовится отдельно, а затем анализируется, в частности, с использованием ВЭЖХ или ГЖХ. Во втором варианте картридж включается в систему инжектирования хроматографа, ТФЭ из жидких образцов, как правило, совмещают с жидкостным хроматографом, а ТФЭ из газообразных образцов – с газовым хроматографом. Существуют автоматизированные твердофазные экстракторы, которые выполняют все стадии ТФЭ (<http://www.lcms.ru>).

Примером использования метода ТФЭ в анализе ПАУ является пропускание через колонку с активированным оксидом алюминия растворов ПАУ, полученных из тканей промысловых рыб [87], из донных осадков [74], перед проведением ГХ-МС анализа. Для извлечения ПАУ из жиров предложено использовать в ТФЭ сверхсшитые полистиролы [125], которые обладают крайне высокой удельной поверхностью (до 1500 м²/г) и соответственно высокой адсорбционной емкостью,

а также способностью селективно удерживать ароматические соединения из неполярных сред. Для проведения анализа небольшое количество масла смешивают с гексаном и пропускают через стеклянный картридж, наполненный сверхсшитым полистиролом. Далее картридж промывают гексаном и высушивают сжатым воздухом. Анализируемые ПАУ элюируют метиленхлоридом или смесями метиленхлорид–метанол в различном соотношении. Растворитель испаряют, сухой остаток повторно растворяют в небольшом количестве ацетонитрила и анализируют методом ВЭЖХ, чувствительность определения составляет ниже ПДК бензо(а)пирена в жирах.

В настоящее время для пробоподготовки при хроматографическом анализе ПАУ и других сложных органических соединений используется твердофазная микроэкстракция [88, 96, 98, 126–128]. Ее проводят на сорбционном покрытии иглы микрошприца, или стержня, волокна, либо на сорбенте, находящемся в наконечнике микродозатора. Преимущества этого метода – значительное сокращение или полное исключение токсичных растворителей, высокие коэффициенты концентрирования, низкая себестоимость, простота сочетания с инструментальными методами анализа, возможность автоматизации – обсуждены в обзоре [129]. Авторы считают, что дальнейшее развитие твердофазной микроэкстракции связано с применением хирально активных фаз, различных производных циклодекстринов, новых ионообменников, золь-гель пористого силикагеля, иммуноаффинных сорбентов и полимеров с применением иммерсионной печати и др. биоподобных покрытий.

Метод анализа, в котором ТФЭ является первой стадией спектрофлуориметрического определения аналита в твердой фазе сорбента, назвали *solid-surface* [119] или *solid-matrix* [130] *luminescence*, т. е. твердофазной люминесценцией (ТФЛ). В настоящее время его успешно применяют для количественного определения следовых количеств органических и неорганических соединений в различных средах. Наблюдается высокая публикационная активность по данной тематике, представлены результаты разработок ТФЛ-анализа: ПАУ в водных средах [123, 131], карбамазепина и его основных метаболитов в сыворотке крови человека [132], ретинола в водной мицеллярной среде [133], кофеина в моче, плазме и сыворотке и энергетических напитках [134], антибиотиков доксициклина в водной среде [135], ципрофлоксацина и норфлоксацина – в биологических жидкостях [136], рутина в фармацевтических препаратах [137], взрывчатых веществ в паровой фазе [138], Al (III), Be (II) и Ga (III) в воде [139], Cu, Pb, Zn, Fe (III), Cd, Hg, Sn (IV) в пищевых продуктах [140] и др. Поскольку ТФЛ сочетает сорбционное концентрирование с прямым флуориметрическим определением аналита, этот метод можно использовать в химических датчиках [141] и в наносенсорах для внутриклеточного анализа [142].

На основе ТФЛ на целлюлозе разработаны тест-системы для определения ионов металлов [143]. Для их создания использованы принципы планарной хроматографии (концентрацию аналита определяют по длине флуоресцирующей зоны с использованием градуировочного графика), визуальной флуориметрии (сравнивают интенсивность флуоресценции индикаторной матрицы со стандартной шкалой), цветометрического детектирования интенсивности флуоресценции (измерение интенсивности флуоресценции осуществляют с использованием портативного флуориметра, концентрацию определяют по градуировочным графикам).

Для определения тяжелых металлов, некоторых анионов, кислорода, воды, сложных молекул, таких как ДНК, лекарственных средств существуют методы ТФЛ, основанные на тушении флуоресценции [144].

Интенсивность твердофазной люминесценции сорбированного вещества во многом определяется свойствами матрицы. Известны различные сорбционные материалы, которые нашли применение в ТФЛ анализе. Среди них силикагель [135, 145, 146], пенополиуретаны [147, 148, 149], цеолиты [136, 150], нейлоновые мембраны [151, 152], пористый полиэтилен [153], целлюлоза [139, 154, 155], наночастицы серебра [156, 157] и золота [158, 159].

Теоретические вопросы сорбции веществ на твердые матрицы и флуоресценции в фазе сорбента наиболее полно исследованы на примере пенополиуретанов [148]. Рассмотрено влияние модификации поверхности этих сорбентов на состояние сорбированных молекул. Доказана эффективность применения пенополиуретанов не только для концентрирования микрокомпонентов из различных источников, но и для сорбционно-спектрометрических и тест-методов анализа. Так, методом спектроскопии диффузного отражения на пенополиуретановых матрицах определяли ионы металлов, хлорид олова, селен, нитрит- и нитрат-ионы, силикат-ионы, фенолы, ПАВ, ароматические амины, альдегиды и другие поллютанты. Методом ТФЛ на данных матрицах проводили анализ ПАУ в водных средах. Авторам удалось определить антрацен, пирен, бензо(а)пирен в смеси при их сорбции из щелочных растворов ($pH = 13$), предел обнаружения компонентов зависел от объема сорбата, для пирена и бензо(а)пирена он составлял 0.02 нг/мл при объеме анализируемой пробы 500 мл [147].

Исследована флуоресценция полиаренов в твердой фазе других сорбентов. Отмечено, что использование нейлоновых мембран дает возможность селективного определения ПАУ в масле [150, 151]. Описано применение химически модифицированных наночастиц серебра в качестве сорбента для концентрирования ПАУ из их разбавленных растворов в н-гексане с последующим люминесцентным определением

при комнатной температуре [157]. Установлено, что наночастицы серебра, стабилизированные молекулами цетилтриметиламмоний бромида, являются эффективными сорбентами ПАУ из их разбавленных водных растворов ($5 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ г/мл). В дисперсных системах на поверхности наночастиц с размером < 100 нм формируется двойной мицеллярный слой ПАВ, содержащий внутри себя гидрофобную область, в которой сорбируются неполярные полиарены. Поскольку ПАУ способны выступать в качестве доноров электронной энергии возбуждения, зафиксирована сенсibilизированная флуоресценция наночастиц серебра. Это явление носит общий характер для всех ПАУ и может быть использовано для их группового определения.

Немаловажным при выборе матрицы являются доступность и низкая стоимость материала, из которого она изготовлена. Это характерно, например, для целлюлозы, которую в виде фильтровальной бумаги также используют как твердофазный носитель для фосфоресцентного и флуоресцентного определения ПАУ [154, 155, 160–164].

Сравнительные исследования целлюлозы и пенополиуретана в качестве матриц ТФЛ ПАУ показали, что пенополиуретан обладает гораздо лучшей сорбционной способностью и сигнал флуоресценции пирена на данной матрице выше, чем на целлюлозе, что обусловлено более высокой гидрофобностью этого полимера [155]. Но использование целлюлозы, в отличие от пенополиуретана, позволяет регистрировать фосфоресценцию сорбированных полиаренов при комнатной температуре (ФКТ), что дает возможность определять соединения в их смеси [154, 165]. Для улучшения сорбционных свойств целлюлозной матрицы проведена ее химическая модификация и осуществлен подбор условий сорбции ПАУ. На примере пирена показано, что наиболее высокий флуоресцентный сигнал на целлюлозной матрице наблюдается при сорбции этого ПАУ из подкисленных уксусной кислотой водно-этанольных растворов. По эффектам тушения флуоресценции пирена тяжелыми атомами доказано, что такая обработка фильтровальной бумаги приводит к увеличению полярности областей сорбции матрицы [155, 166]. Исследовано влияние ПАВ на процессы сорбции пирена на целлюлозную матрицу и люминесценцию в фазе сорбента. Установлено, что предварительное концентрирование ПАУ в мицеллах анионного ПАВ додецилсульфата натрия, модифицированных полиэтиленгликолями, позволяет понизить предел обнаружения ПАУ. Наибольшая чувствительность определения ПАУ достигается при использовании метода ФКТ (3 нг/мл), с помощью этого метода можно определять ПАУ в их смеси [154, 166–169]. На основе результатов исследования Т-Т переноса энергии на матрице авторами сделан вывод о том, что модификация гидрофильной целлюлозной матрицы ПАВ приводит к увеличению ее гидрофобных свойств [165].

Исследования, проведенные с целлюлозой, показали, что полисахаридные материалы являются перспективными для создания матриц сорбционного извлечения и флуоресцентного определения аналита, в частности ПАУ. Актуальным является поиск и разработка гидрофобных матриц с полярными областями сорбции, устойчивых к длительному воздействию водных сред и органических растворителей, с низким фоновым сигналом люминесценции. Необходимыми свойствами для формирования таких матриц обладают полимерные материалы из ацетата целлюлозы и хитозана.

Глава 2

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦ

2.1. Твердофазные матрицы на основе диацетата целлюлозы

Ацетаты целлюлозы относятся к классу крупнотоннажных искусственных полимеров, получаемых из возобновляемого источника сырья. По комплексу ценных свойств и по масштабу применения в различных отраслях промышленности они уступают, наверное, только самой целлюлозе и крахмалу [170, 171]. На протяжении многих десятилетий ацетаты целлюлозы традиционно используются для получения волокон и нитей, пленок и мембран, фильтров разного функционального назначения, пластмасс и других материалов [172–174].

Интерес к целлюлозе и ее уксусно-кислым эфирам не ослабевает и в настоящее время. Высокая сорбционная способность ацетатов целлюлозы используется в процессах нанофильтрации [175–177], обратного осмоса [178] и селективного переноса веществ [179–181], вторичного извлечения благородных металлов [182], очистки природных вод от терригенных частиц [183], фракционного разделения низко- и высокомолекулярных компонентов [184–186] и др. Проводятся исследования по созданию адсорбционных материалов из нановолокон, получаемых методом электроформования [187, 188]. Интересны исследования по получению и изучению разделительных свойств пленочных и полуволочнистых мембран из смесей ацетатов целлюлозы с другими природными и синтетическими полимерами [189–191].

Как показали исследования последних лет, для определения ПАУ, в частности пирена, в водных средах методом ТФЛ наибольшее распространение получила целлюлозная матрица (фильтровальная бума-

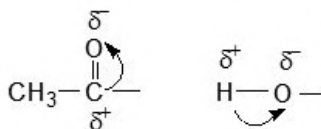
га), то есть исходное сырье для получения ацетатов целлюлозы [154, 155, 166, 169, 192, 193]. Однако в связи с гидрофильностью данного сорбента эффективность концентрирования гидрофобных ПАУ на фильтровальной бумаге невысока. Кроме того, при длительном нахождении в водной среде происходит потеря целостности сорбента с образованием водной суспензии с дисперсной фазой из волокнистого полуфабриката. Известно также, что фильтры из целлюлозы можно использовать для концентрирования ПАУ, которые сорбированы на взвешенных частицах в атмосферном воздухе [194].

Учитывая высокую эффективность целлюлозной матрицы при отборе проб ПАУ и их аналитическом определении методом ТФЛ, представляется актуальным и перспективным использование для этих целей производных целлюлозы, в частности диацетата целлюлозы (ДАЦ). Особенностью материалов на основе ДАЦ, предопределяющих их использование в ТФЛ, является высокая проницаемость, удовлетворительная устойчивость во многих средах, в частности в воде, и достаточный срок службы, который колеблется от нескольких месяцев до нескольких лет. Другая важная особенность – наличие на поверхности ацетатцеллюлозных пленок и мембран слоя связанной воды, обеспечивающего локализацию поверхностного заряда. В этой связи нами предпринята попытка использования ДАЦ для совмещения двух функций: как сорбентов для концентрирования ПАУ и других флуоресцентных зондов, а также как матриц для их определения методом ТФЛ.

Перед описанием исследований применения ацетатцеллюлозных матриц в ТФЛ рассмотрим основные свойства растворов этого полимера, имеющие принципиальное значение при получении сорбентов ДАЦ с заданными свойствами.

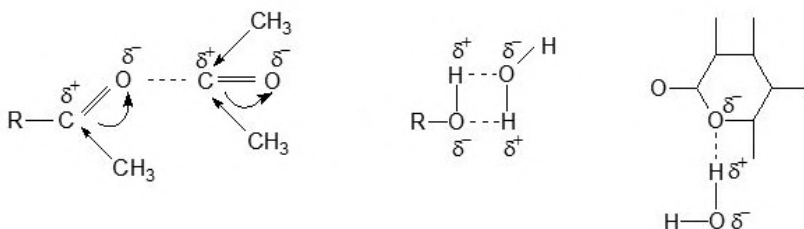
2.1.1. Физико-химические свойства исходных и модифицированных растворов ацетатов целлюлозы

Известно, что ДАЦ хорошо растворяется в одном наиболее доступном и дешевом растворителе – ацетоне. Однако в технологической практике для растворения ДАЦ (при получении пленок, мембран, волокон сухим способом формования) чаще всего используют не ацетон, а его смесь с водой [195]. Выбор такого бикомпонентного растворителя для получения формовочных композиций определяется несколькими факторами. Прежде всего химическим составом макроцепей эфира целлюлозы и специфической сольватацией функциональных групп низкомолекулярными жидкостями. Так, в макромолекулах ДАЦ присутствует два типа полярных групп: ацетатные ($\text{CH}_3\text{CO}-$) и гидроксильные ($\text{OH}-$) группы, представляющие собой диполи:



Кроме того, в глюкопиранозных циклах находится атом кислорода. Взаимное притяжение диполей макроцепей приводит к образованию как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей, в значительной степени определяющих характер перехода макромолекул в раствор.

Интенсивность сольватации и, соответственно, растворения полимера зависит от степени разрушения Н-связей полимер – полимер и от прочности образующихся связей между полярными группами высокомолекулярного вещества и полярными группами растворителя. Ацетон сольватирует в ДАЦ преимущественно ацетатные группы [196], а вода – гидроксильные и также образует Н-связи с атомом кислорода глюкопиранозного цикла [197]. Поэтому использование для растворения ДАЦ бинарного растворителя (ацетон: вода) приводит к разрыву как меж-, так внутримолекулярных связей и, соответственно, полной сольватации функциональных групп полимера [198]:



Во-вторых, согласно термодинамическим расчетам небольшие добавки воды к ацетону улучшают его качество как растворителя ДАЦ (рис. 2.1) [199].

Параметр взаимодействия Флори – Хаггинса (χ_1) для трехкомпонентной системы ДАЦ + ацетон + вода рассчитывали согласно [200] по соотношению

$$\chi_1 = \chi_{13}(1 - \gamma) + \chi_{23}\gamma - \chi_{12}\gamma(1 - \gamma) = \chi_{12}\gamma^2 + (\chi_{23} - \chi_{13} - \chi_{12})\gamma + \chi_{13},$$

а параметры парного взаимодействия (χ_{ij}) по соотношению

$$\chi_{ij} = \chi_s + V_{oi}/RT(\delta_j - \delta_i)^2,$$

где γ – объемная доля воды в системе полимер-растворитель, χ_s – энтропийная составляющая, V_{oi} – молярный объем i -го компонента, δ_j и δ_i – параметры растворимости Гильдебранда.

Согласно теоретическому расчету (см. рис. 2.1) наилучшее качество смешанного растворителя достигается при соотношении ацетон: вода $\sim 92:8$. Поскольку в ацетатцеллюлозном сырье уже присутствует гостированное количество воды ($\sim 2-3$ мас.%), для приготовления формовочных растворов в промышленности используют технологический состав ацетон с водой в соотношении компонентов $95:5$ (мас.%).

Кроме того, как показали наши экспериментальные исследования, использование бикомпонентного растворителя обеспечивает не только лучшее растворение ДАЦ (по сравнению с индивидуальным ацетоном), но и минимальные значения сдвиговой вязкости (η) концентрированных формовочных растворов (рис. 2.2). Наименьшие значения η достигаются при соотношении ацетон: вода, равном $95:5$ (мас.%) [196, 199].

Улучшение термодинамического качества ацетона как растворителя ДАЦ при введении в него небольших количеств воды подтверждают и исследования гидродинамических свойств разбавленных растворов ДАЦ.

Так, зависимости предельного числа вязкости ($[\eta]$) и константы Хаггинса (K), характеризующих состояние изолированного макромолекулярного клубка и взаимодействие макромолекул полимера друг с другом и с молекулами растворителя, имеют нелинейный характер

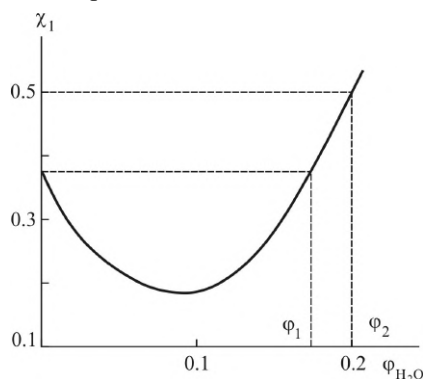


Рис. 2.1. Зависимость параметра взаимодействия Флори – Хаггинса для системы ДАЦ + ацетон + вода от объемной доли воды в трехкомпонентной системе

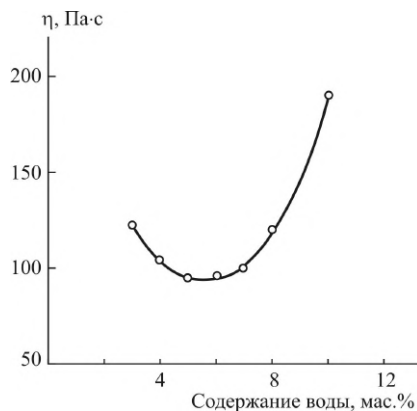


Рис. 2.2. Зависимость вязкости концентрированных формовочных растворов ДАЦ в смеси ацетон: вода от содержания воды в бикомпонентном растворителе, $T = 20^\circ\text{C}$

и определяются содержанием воды в полимерной системе (рис. 2.3). Константу Хаггинса находили из уравнения

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + K [\eta]^2 C,$$

где $\eta_{уд}/C$ – число вязкости, дл/г; C – концентрация полимера в растворе, г/дл.

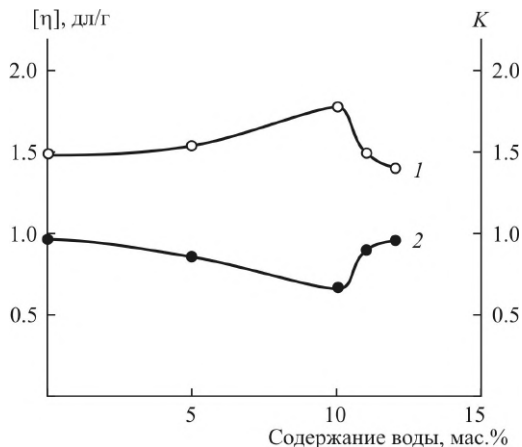


Рис. 2.3. Зависимость предельного числа вязкости (1) и константы Хаггинса (2) разбавленных растворов ДАЦ в смеси ацетон: вода от содержания воды в бicomпонентном растворителе, $T = 25^\circ\text{C}$

Известно, что чем меньше взаимодействие макромолекул полимера друг с другом, тем меньше значение константы K , и наоборот. Стало быть, улучшение термодинамического качества ацетона как растворителя ДАЦ при введении в него небольших порций H_2O связано с дополнительной сольватацией водой гидроксильных групп полимера. При большом содержании H_2O качество растворителя ухудшается.

При производстве пленок, мембран, сорбентов из раствора ДАЦ в ацетон-водной смеси полимерная система претерпевает фазовое разделение вследствие испарения растворителя. При этом соотношение ацетон: вода в формовочном растворе влияет как на скорость испарения жидкого компонента, так и на структуру формирующейся при этом конденсированной полимерной системы.

Например, капля раствора ДАЦ в ацетоне при высыхании на медной сетке без подложки образует сплошную бесструктурную пленку (рис. 2.4, а). Для растворов ДАЦ в ацетоне с водой при содержании

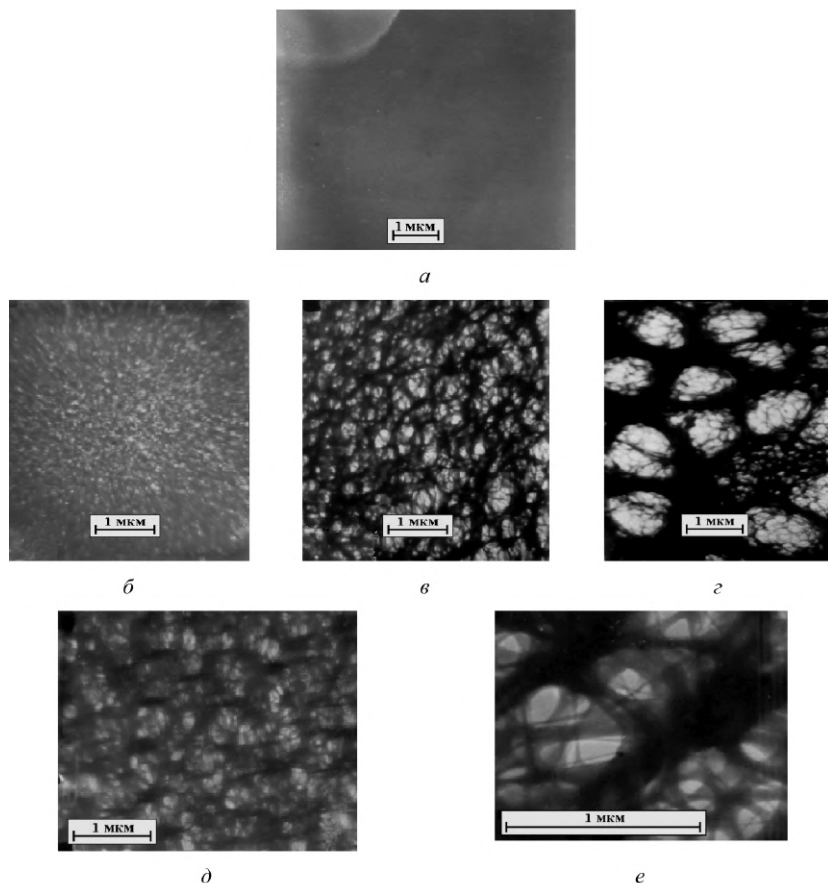


Рис. 2.4. Электронно-микроскопические фотографии структуры тонкой ацетатной пленки, полученной быстрым испарением раствора ДАЦ: *a* – в ацетоне, увеличение $\times 8 \cdot 10^3$; *б* – *г* – в смеси ацетон: вода состава 98:2. 95:5 и 80:20 (мас.%) соответственно, увеличение $\times 10^3$; *д*, *е* – в смеси ацетон: вода состава 95:5 (мас.%) при увеличении $\times 10^4$ и $\times 2.6 \cdot 10^4$ соответственно. Оттенение образцов не проводили, поэтому темные места на photographиях соответствуют наиболее плотным участкам полимерной пленки в просвечивающем потоке электронов

2, 5 и 20 мас.% H_2O в смеси в тех же условиях получается пленка ячеистой структуры (см. рис. 2.4, *б–г*).

Наиболее правильно организованная ячеистая структура характерна для тонкой ацетатной пленки, полученной из раствора ДАЦ в смеси ацетон: вода состава 95:5 (мас.%) (см. рис. 2.4, *в*). При большем уве-

личении (см. рис. 2.4, *д*, *е*) на фоне крупных пор видна сетка более мелких ячеек.

Таким образом, введение небольших количеств воды в ацетон улучшает его термодинамическое качество как растворителя ДАЦ, снижает вязкость формовочных растворов, влияет на гидродинамическое поведение макромолекул и определяет пористость твердофазных ацетатцеллюлозных структур. Для получения пленок, мембран, волокон и других материалов на основе ДАЦ сухим способом формования наиболее предпочтительным растворителем является смесь ацетон: вода = 95:5 (мас.%). Кроме того, одним из факторов, определяющих структурно-морфологические параметры ацетатцеллюлозных материалов, является концентрация полимера в формовочном растворе.

2.1.2. Оптимизация состава формирующей смеси для приготовления матрицы диацетата целлюлозы для твердофазной люминесценции

В продолжение описанных выше экспериментов исследовали влияние соотношения ацетон: вода и концентрации полимера в растворе на характеристики ТФЛ флуоресцентных зондов на ацетатцеллюлозных пленочных материалах.

Использовали ДАЦ со средневязкостной молекулярной массой $\overline{M}_\eta = 77$ кДа, степенью ацетилирования 55%, влажностью $W = 3\%$ (ООО НПП «Технофильтр», РФ, г. Владимир). Пленки формовали в стандартных условиях поливом растворов ДАЦ в ацетоне и смеси ацетон: вода (в разном соотношении компонентов) с последующим испарением растворителя. Раствор наносили на зеркальные плоские стекла, предварительно обезжиренные этиловым спиртом и ацетоном, с помощью круглой стеклянной фильеры. Полноту удаления растворителя контролировали по изменению массы.

Для сравнения использовали фильтровальную бумагу «красная лента», далее целлюлоза (Ц), ТУ 03–11–03 («ЭКРОС», РФ, г. Санкт-Петербург) и промышленную ацетатцеллюлозную мембрану.

Флуоресцентный анализ проводили на люминесцентном спектрометре LS 55 Perkin-Elmer (Perkin Elmer Life And Analytical Sciences, Inc., США). Измерения осуществляли в спектральном диапазоне 350–450 нм, точность установки длины волны 1 нм. Длина волны возбуждающего излучения 320 нм. Скорость сканирования 100 нм/мин.

Оптимизацию состава формирующей смеси для приготовления твердофазной ацетатцеллюлозной матрицы с заданными свойствами проводили на примере пленок ДАЦ и ТФЛ пирена. Использовали пирен марки «Purum» («Fluka») с содержанием 96% основного вещества.

На первом этапе проведена оценка влияния содержания воды в ацетоно-водной смеси на сорбционно-аналитические характеристики

пленок. Была получена серия пленочных образцов ДАЦ путем их формирования из растворов полимера стандартной концентрации в ацетоне и ацетонно-водных смесях с различным соотношением компонентов. На полученные матрицы проводили сорбцию пирена и снимали спектры его ТФЛ.

Установлено, что пленка, сформованная из раствора ДАЦ в ацетоне, дает слабый сигнал флуоресценции пирена по сравнению с пленкой, полученной из смеси ацетона с водой. Добавление в отливочную систему более 5 мас.% воды снижает растворимость полимера, менее 5 мас.% – делает образец пленки более прозрачным, что мешает получению качественного сигнала флуоресценции пирена. Введение в формовочный раствор 5 мас.% воды приводит к повышению числа микрогелевых частиц дисперсной фазы полимерной системы, росту пористости и проницаемости пленочного образца. Таким образом, для получения матрицы ДАЦ с оптимальными для ТФЛ параметрами наиболее целесообразным является соотношение ацетон: вода = 95 : 5 (мас.%).

На следующем этапе проведен выбор оптимальной концентрации ДАЦ в формовочном растворе. Для получения пленок использовали растворы ДАЦ концентрации 1.2–8.0 мас.% в ацетонно-водной смеси (95 : 5, мас.%). Для сравнения сорбционной способности матриц определены показатели степени извлечения пирена (R , %) из растворов и интенсивность его ТФЛ ($I_{\text{фл}}$) (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Степень извлечения пирена из водно-этанольной среды и интенсивность его ТФЛ на пленках ДАЦ, полученных из ацетонно-водной смеси (95 : 5) с различной концентрацией полимера

| Концентрация ДАЦ в растворе, мас.% | Степень извлечения пирена R , % | Интенсивность ТФЛ пирена $I_{\text{фл}}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 1.2 | 28 ± 2 | 41 ± 5 |
| 3.6 | 84 ± 1 | 122 ± 5 |
| 5.9 | 63 ± 2 | 93 ± 6 |
| 8.0 | 24 ± 1 | 35 ± 4 |

Лучшими эксплуатационными свойствами для сорбции и флуоресценции пирена обладают пленки, сформованные из раствора ДАЦ в смеси ацетон : вода (95 : 5) концентрации 3.6 мас.%. Полученные матрицы использовались нами в дальнейших исследованиях.

2.1.3. Морфология, поверхностно-энергетические, физико-химические и физико-механические характеристики твердофазных матриц диацетата целлюлозы

Для исследования возможности сорбционного концентрирования и ТФЛ-определения ПАУ и других люминесцентных зондов на новых

матрицах ДАЦ оценены их морфология, поверхностно-энергетические, физико-химические и физико-механические характеристики в сравнении с коммерческими мембранами ДАЦ и целлюлозным сорбционным материалом [201–205]. В данных исследованиях наряду с пленками ДАЦ использовали волокна ДАЦ, которые получали из растворов полимера в 70% уксусной кислоте (квалификации х.ч.) методом электроформования.

Морфологию поверхности пленок оценивали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA\\LMU (Tescan, Чешская Республика). По данным СЭМ, структура пленки ДАЦ представляет собой непрерывную «кружевную» полимерную сетку с размером пор ~ 100 – 500 нм (рис. 2.5, а, б). Коммерческий образец мембраны ДАЦ

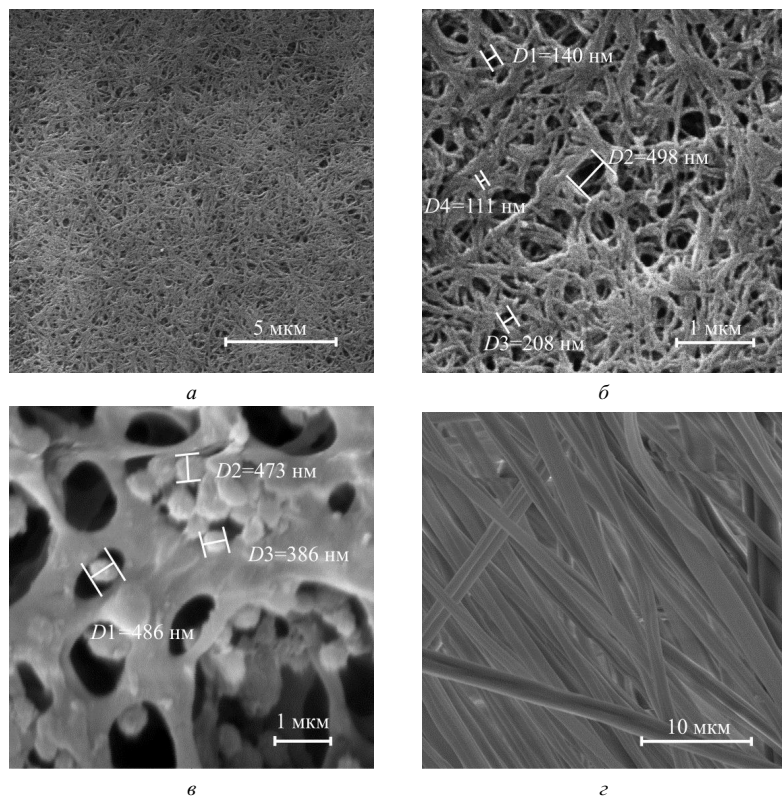


Рис. 2.5. СЭМ-фотографии поверхности лабораторной пленки ДАЦ при разном увеличении (а, б) и коммерческой мембраны ДАЦ (в), $D(1-4)$ – диаметр пор; а также электропряденого волокна ДАЦ (г)

также имеет пористую структуру, однако размеры пор на порядок больше (см. рис. 2.5, в). Поры коммерческого образца заполнены множеством шаровидных включений диаметром порядка 350–500 нм. В целом коммерческие мембраны менее плотные и более проницаемые для раствора, чем полученные нами в лабораторных условиях. Волокна ДАЦ имеют высокоупорядоченную укладку, диаметр индивидуального волокна $\sim 300\text{--}3000$ нм (рис. 2.5, з).

Для всех используемых матриц определен потенциал поверхности сорбентов (ξ) на границе с воздухом (табл. 2.2). При этом учитывали, что в поверхностном слое материала находится связанная вода. Измерение потенциала проводили на приборе Surface Potential Sensor (Nima KSV, Финляндия). Оказалось, что целлюлозная (Ц) матрица, пленка ДАЦ и коммерческая мембрана ДАЦ характеризуются отрицательными значениями потенциала поверхности ξ . Пленка и мембрана ДАЦ в сравнении с Ц имеют более высокие по модулю значения ξ . У лабораторного образца пленки ДАЦ потенциал поверхности по модулю почти в два раза выше по сравнению с образцом коммерческой мембраны ДАЦ. Поверхность волокна ДАЦ характеризуется большим по модулю положительным значением потенциала.

Таблица 2.2

Поверхностно-энергетическая характеристика твердофазных полисахаридных матриц

| Матрица | Потенциал поверхности ξ , мВ |
|--------------|-------------------------------------|
| Пленка ДАЦ | -31.5 ± 2.0 |
| Мембрана ДАЦ | -18.6 ± 2.0 |
| Целлюлоза | -10.0 ± 2.0 |
| Волокно ДАЦ | $+419.0 \pm 1.0$ |

Далее приведен анализ физико-химических и физико-механических характеристик полисахаридных матриц в сухом и мокром состоянии на примере лабораторной пленки ДАЦ в сравнении с целлюлозной матрицей.

Пористость и средний диаметр пор определяли из СЭМ-фотографий (см. рис. 2.5). Пористость оценивали по отношению суммарной поверхности порового пространства к общей поверхности анализируемого материала (отн. ед.). Сорбционные свойства твердофазных полимерных матриц характеризовались степенью набухания в дистиллированной воде (C_{sw} , мас.%) и степенью сорбции паров дистиллированной воды (C_s , мас.%). Физико-механические свойства исследовали на разрывной машине одноосного растяжения Instron 5944 (США) с ячейкой нагружения 500 Н и скоростью нагружения 5 мм/мин. Разрывное напряжение (σ_r , МПа) и относительное удлинение при разрыве

(ϵ_r , %) определяли с учетом площади поперечного сечения и первоначальной длины исходного образца. Для определения σ_r и ϵ_r образцов в мокром состоянии пленку ДАЦ (Ц) выдерживали в дистиллированной воде при температуре 20°C в течение 20 (10) минут. Перед испытанием излишнюю влагу удаляли впитывающей салфеткой. Модуль упругости (G , МПа) рассчитывали по тангенсу угла наклона ($d\sigma / d\epsilon$) касательной к начальному прямолинейному участку зависимости $\sigma = f(\epsilon)$. За истинные значения σ_r , ϵ_r и G принимали среднее арифметическое не менее 10 параллельных испытаний.

Сравнение пленки ДАЦ с целлюлозной матрицей показало, что первая имеет более высокие значения пористости и среднего диаметра пор по сравнению с аналогичными параметрами Ц (табл. 2.3). Сорбционные характеристики (C_{sw} и C_s), указывают на то, что пленка ДАЦ является более гидрофобным материалом по сравнению с Ц.

Таблица 2.3

Физико-химические характеристики твердофазных полисахаридных матриц

| Матрица | Степень набухания C_{sw} , мас.% | Степень сорбции C_s , мас.% | Пористость, отн. ед | Средний диаметр пор, мкм |
|------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Пленка ДАЦ | 115 ± 5.0 | 6.0 ± 1.0 | 0.20 ± 0.1 | 0.12 ± 0.03 |
| Целлюлоза | 295 ± 5.0 | 14 ± 2.0 | 0.15 ± 0.1 | 0.10 ± 0.02 |

Набухание в водной среде сопровождается изменением геометрических параметров анализируемых материалов. Так, толщина пленок ДАЦ и Ц в мокром состоянии больше, чем в воздушно-сухом (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Физико-механические характеристики твердофазных полисахаридных матриц

| Матрица | Состояние | Толщина, мкм | Модуль упругости G , МПа | Разрывное напряжение σ_r , МПа | Относительное удлинение при разрыве ϵ_r , % |
|------------|-----------|--------------|----------------------------|---------------------------------------|--|
| Пленка ДАЦ | Сухое | 45±5 | 380±30 | 9.80±2.00 | 9.10±5.00 |
| Целлюлоза | | 120±10 | 110±10 | 19.3±2.00 | 1.30±0.30 |
| Пленка ДАЦ | Мокрое | 55±5 | 180±20 | 3.70±1.20 | 24.5±7.00 |
| Целлюлоза | | 150±15 | 80±10 | 0.17±0.02 | 0.15±0.05 |

При исследовании физико-механических характеристик установлено, что разрывное напряжение пленок ДАЦ в сухом состоянии несколько ниже Ц в том же состоянии (см. табл. 2.4). Однако модуль упругости и относительное удлинение при разрыве сухих пленок ДАЦ

существенно превышают аналогичные показатели сухой Ц. В мокром состоянии значения G , σ_p и ϵ_p пленок ДАЦ значительно выше по сравнению с Ц. Это важно при использовании таких пленок в качестве твердофазных матриц для проведения процесса массопереноса в водных средах.

2.2. Твердофазные матрицы на основе хитозана

Хитозан – аминополисахарид, продукт частичного деацетилирования хитина, представляет собой поли-(β -1-4)-2-амино-2-дезоксид-глюкопиранозу. Относится к классу линейных полимеров, имеет высокую молекулярную массу. Наличие в макромолекуле аминогрупп предопределяет способность хитозана растворяться в водно-кислотной среде (рН ниже 6.5), в частности в уксусной кислоте – продукте крупнотоннажного органического синтеза. Основным источником сырья для получения хитозана является панцирь ракообразных: крабы, креветки, омары, лангусты, раки и другое хитинсодержащее сырье [206–208].

Пленко- и волокнообразующая способность, гидрофильность, растворимость в доступных растворителях и наличие легко поддающихся модификации функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) предопределяет использование материалов на основе хитозана в таких областях, как экология, химический анализ (хроматография, селективные электроды, химические сенсоры), пищевая промышленность, сельское хозяйство, биотехнология и др. [206, 207].

Данный полисахарид относится к классу природных полимеров, биологически совместим с тканями организма, нетоксичен, в процессе получения утрачивает антигенность, биodeградирует до обычных компонентов организма, обладает антитромбогенной способностью и усиливает процессы регенерации поврежденной ткани [208–213]. Используется в медицине как бактериостатик, гемостатик, фунгистатик, иммуномодулятор, оказывает антиопухольный эффект и снижает уровень холестерина. Все это позволило использовать хитозан в качестве перспективного полимера для создания пленочных и волокнистых материалов для тканевой инженерии [214–218].

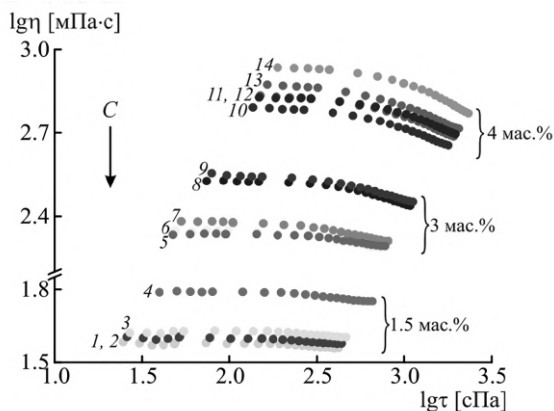
Известно также, что материалы из хитозана проявляют высокую сорбционную способность [208, 219, 220] и являются эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов, красителей, ПАВ и др. [220–223]. В зависимости от условий получения хитозан в готовом материале может присутствовать в разных химических формах: солевой (С-форма) и основной (О-форма). Это позволяет варьировать сорбционные и поверхностные характеристики полимерного сорбента. Наличие такого комплекса полезных свойств может явиться весьма полезным при создании твердофазных материалов на основе хитозана для флуоресцентной спектроскопии.

2.2.1. Физико-химические свойства растворов хитозана

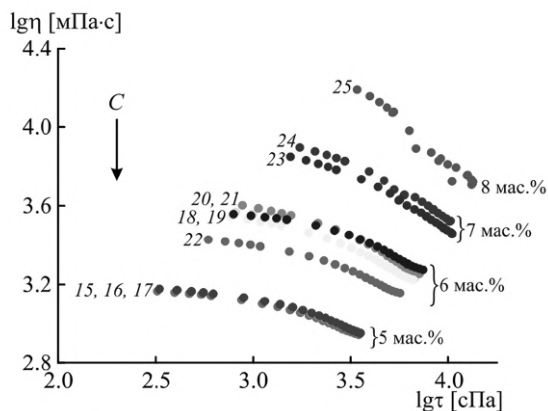
Использовали хитозан (ХТЗ) с $\overline{M}_n = 200$ кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.%, $W = 9\%$ (ЗАО «Биопрогресс», РФ, г. Щелково). Исследовали особенности реологических и поверхностно-энергетических свойств уксуснокислых растворов ХТЗ, определяющих его пленко- и волокнообразующую способность, в зависимости от концентрации полимера и концентрации уксусной кислоты ($C_{ук}$), которую варьировали в диапазоне $C_{ук} = 2\text{--}70\%$ [224–227]. Значения крайних концентраций уксусной кислоты обусловлены их широким применением в научных исследованиях и практических приложениях при формировании плёнок ($C_{ук} = 2\%$) [206, 217, 228] и электроформовании волокон ХТЗ ($C_{ук} = 70\%$) [229, 230].

На рис. 2.6 представлены реограммы сдвиговой вязкости растворов ХТЗ в уксусной кислоте в широком диапазоне концентрации полимера и кислоты [227]. Видно, что вязкость зависит от интенсивности деформирования растворов, концентрации ХТЗ и уксусной кислоты. Вязкость растворов сравнительно небольшой концентрации $C < 1.5$ мас.% практически не зависит от скорости сдвига, зависимость $\lg \eta = f(\lg \tau)$ представляет собой монотонно убывающую функцию (см., например, кривые 1–4). При этом максимальное уменьшение вязкости раствора при увеличении напряжения сдвига более чем на десятичный порядок не превышает 1.5–2%.

С увеличением концентрации полимера увеличивается η раствора и изменяется характер его течения. Например, для умеренно концентрированных растворов $C = 3$ и 4 мас.% ньютоновское течение сохраняется лишь в области малых $\lg \tau$. При достижении некоторых критических значений напряжения сдвига растворы переходят в режим аномально вязкого течения (область структурной вязкости), т. е. их η уменьшается с повышением τ (см. рис. 2.6, кривые 5–14). Для концентрированных растворов хитозана $C = 5$ и 6 мас.% падение $\lg \eta$ наблюдается во всем диапазоне напряжений сдвига (кривые 15–22). При этом в области сравнительно больших $\lg \tau$ вязкость уменьшается в большей степени, чем в области малых, что свойственно течению псевдопластических систем. Для еще более концентрированных растворов $C = 7$ и 8 мас.% данная тенденция не только сохраняется, но и выражена более ярко (кривые 23–25). При увеличении напряжения сдвига η таких концентрированных растворов резко уменьшается. При анализе кривых течения следует обратить внимание на относительно невысокие значения вязкости растворов. Так, для раствора хитозана концентрации 8 мас.% значение η в режиме установившегося течения не превышает 18 Па·с. В случае неионогенных полимеров близкой молекулярной массы аналогичная величина значительно больше и может достигать значений $\eta \sim 10^4$ Па·с [231].



а



б

Рис. 2.6. Реограммы сдвиговой вязкости растворов хитозана концентрации 1.5 (1–4), 3 (5–9), 4 (10–14), 5 (15–17), 6 (20–22), 7 (23, 24) и 8 мас.% (25) в уксусной кислоте концентрации 2 (1, 5), 4 (2, 6, 10, 15, 18), 5 (3, 7, 11, 16, 19), 10 (12, 17, 20, 23) 40 (8, 13, 21) и 70% (4, 9, 14, 22, 24, 25)

Необходимо отметить также влияние на значения сдвиговой вязкости растворов хитозана концентрации уксусной кислоты (см. рис. 2.6). Наиболее наглядно это проявляется для низкоконцентрированных систем, где ионная сила раствора полимера значительно меньше ионной силы, создаваемой кислотой. Однако, по мере повышения концентрации хитозана, сопровождающегося ростом собственной ионной силы раствора, влияние $C_{ук}$ на данный реологический параметр для растворов с $C = \text{const}$ становится менее выраженным. Например,

для $C = 1.5$ и 3 мас.% вязкость растворов хитозана в 40 и 70%-ной уксусной кислоте (кривые 4, 8, 9) значительно выше значений η тех же растворов в 2, 4 и 5% уксусной кислоте (кривые 1–3, 5–7). Для эквипонцентрированных растворов из диапазона $C = 4–7$ мас.% влияние концентрации кислоты на значения η не столь существенно (например, кривые 10–14, 15–17, 18–22). Таким образом, чем выше ионная сила водного раствора уксусной кислоты, используемого для растворения полимера, тем менее значимы различия в значениях η эквипонцентрированных растворов хитозана в уксусной кислоте разной концентрации. Этот факт означает, что концентрация уксусной кислоты незначительно влияет на структуру растворов хитозана.

Исследование температурной зависимости вязкости растворов ХТЗ показало, что с увеличением температуры η понижается. При этом форма реологических кривых существенно не изменяется. На основе полученных зависимостей $\ln \eta = f(RT)^{-1}$ рассчитана кажущаяся энергия активации вязкого течения (ΔE_a) растворов ХТЗ. Полученное значение $\Delta E_a \approx 28–30$ кДж/моль является типичным для растворов полужесткоцепных полимеров, каким и является ХТЗ [224].

Сравнительно высокую прочность структуры исследуемых хитозансодержащих систем подтверждают и высокие значения степени структурирования. С повышением C и $C_{ук}$ степень структурной организации раствора – способность структуры противостоять наложению механического поля – увеличивается.

В специальных опытах была изучена концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения (σ) растворов ХТЗ в 2 и 70%-ной уксусной кислоте [232, 233]. Данный полимер в водном растворе уксусной кислоты проявляет свойство ПАВ: с повышением концентрации полимера в растворе σ уменьшается, достигая постоянного значения при $C \geq 0.2$ г/дл. С увеличением концентрации уксусной кислоты значение σ существенно понижается, характер зависимости $\sigma = f(C)$ – аналогичный.

Проведенные исследования физико-химических свойств уксуснокислотных растворов ХТЗ позволяют констатировать высокую пленко- и волокнообразующую способность данной полимерной системы.

2.2.2. Структура и свойства волокнистых матриц хитозана

Волокнистые матрицы ХТЗ получали из растворов полимеров в 70% уксусной кислоте методом электроформования. Для перевода ХТЗ из С-формы в О-форму образцы выдерживали в 1 н растворе NaOH в течение часа. Затем промывали дистиллированной водой до pH = 7 и сушили при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение одних суток. Оценивали морфологию и размерные характеристики волокон, их поверхностный потенциал, а также физико-механические и сорбционные свойства

волокнистых матриц (условия проведения испытаний и используемое оборудование описаны в п. 2.1.3).

Матрица из ХТЗ в С-форме характеризуется слабоупорядоченной укладкой волокон с диаметром $D \sim 180\text{--}480$ нм (рис. 2.7 *а*) [202, 203]. Более 80% электропряденных волокон имеет диаметр от 180 до 340 нм (см. рис. 2.7 *в*). Среднее значение диаметра волокон составило 280 нм,

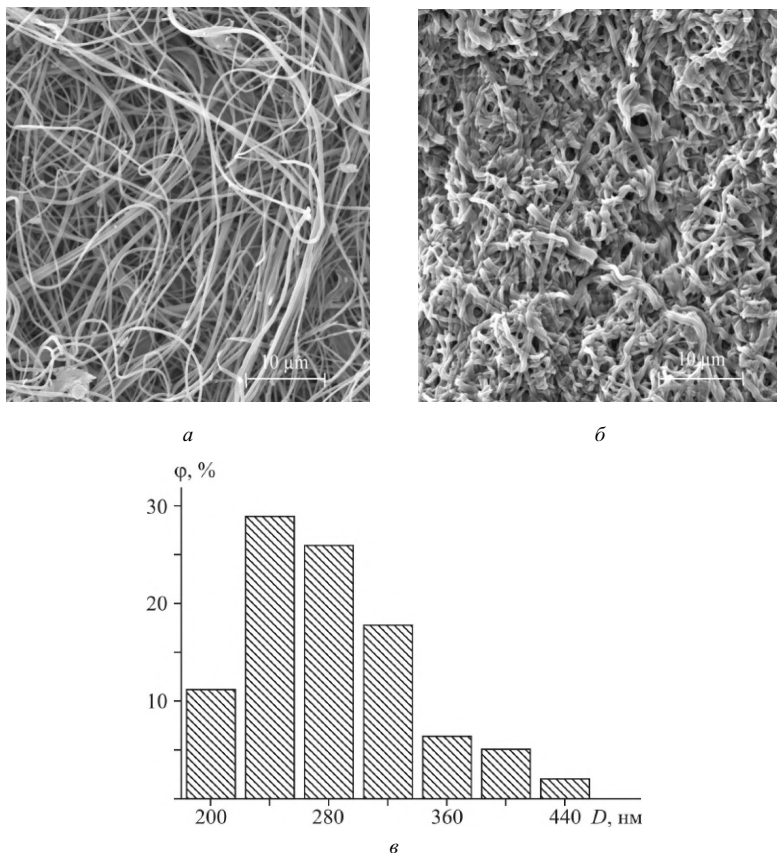


Рис. 2.7. СЭМ-фотографии: *а* – поверхности волокна ХТЗ в С-форме; *б* – волокнистой матрицы из ХТЗ в О-форме; *в* – диаграмма распределения волокон ХТЗ в С-форме по диаметру

среднеквадратичное отклонение и интервал вариации волокон по диаметру оказались равными 57 нм и 270 нм соответственно [233]. Волокнистая матрица из ХТЗ в О-форме характеризуется ячеистой струк-

турой (см. рис. 2.7 б). При переводе солевой формы ХТЗ в форму полиоснования происходит искривление волокон, увеличение их D и уменьшение размера пор в материале.

Поверхность волокон ХТЗ в С-форме имеет положительный заряд, в О-форме – отрицательный (табл. 2.5). Модуль величины ξ волокнистого материала из ХТЗ обеих химических форм различается незначительно, однако в 2.2–3.6 раза меньше этой величины для волокон ДАЦ (см. табл. 2.2).

Таблица 2.5

Поверхностно-энергетическая характеристика волокнистых матриц хитозана

| Волокно ХТЗ | Потенциал поверхности ξ , мВ |
|-------------|----------------------------------|
| О-форма | -192.0 ± 1.0 |
| С-форма | $+116.5 \pm 1.0$ |

Были изучены также физико-механические и сорбционные свойства матриц из волокон ХТЗ разных химических форм. Использовали образцы с разной поверхностной плотностью, $\rho = 5\text{--}25 \text{ г/м}^2$.

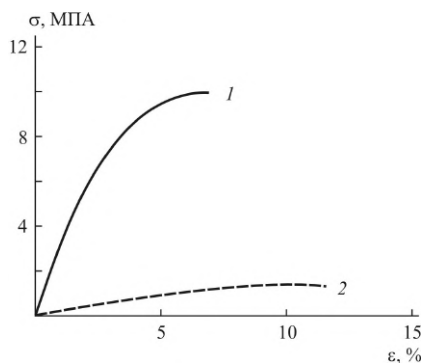


Рис. 2.8. Кривые «напряжение – деформация» воздушно-сухой волокнистой матрицы ХТЗ в С-форме с поверхностной плотностью 10 г/м^2 : 1 и 2 – растяжение вдоль и перпендикулярно преимущественной укладки волокон в образце соответственно

Эксперименты по одноосному растяжению волокнистых матриц ХТЗ проводили в двух направлениях – вдоль и перпендикулярно преимущественной укладке волокон. На рис. 2.8 приведены кривые «напряжение–деформация» на примере воздушно-сухих волокнистых матриц ХТЗ в С-форме. Форма деформационных кривых свидетельствует о развитии в образцах волокон пластической деформации. Упругая составляющая деформации присутствует, но составляет не более 1.5–2%. Кроме того, волокна характеризуются анизотропией механических свойств. Разрыв-

ное напряжение при одноосном растяжении образцов в направлении преимущественной укладки волокон (кривые 1) в ~6–10 раз больше этой величины при наложении растягивающей силы перпендикулярно укладке волокон (кривые 2).

В целом воздушно-сухие образцы волокон хитозана в С- и О-форме характеризуются умеренной прочностью и средней эластичностью (табл. 2.6). При этом образец с более высокой поверхностной плотностью характеризуется большими значениями разрывного напряжения σ_p и относительного удлинения при разрыве ϵ_p .

Таблица 2.6

Сорбционные и физико-механические свойства волокнистых матриц хитозана

| Поверхностная плотность матрицы ρ , г/м ² | Химическая форма ХТЗ | Степень | | Разрывное напряжение* σ_p , Н | | Удлинение при разрыве* ϵ_p , % | |
|---|----------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------|---|--------|
| | | набухания C_{sw} , мас.% | сорбции C_s , мас.% | Сухое | Мокрое | Сухое | Мокрое |
| 5 | С- | 640 ± 10 | 70 ± 5 | 4.3 | 1.8 | 6.1 | 40.4 |
| | О- | 330 ± 30 | – | – | 2.0 | – | 35.6 |
| 10 | С- | – | 65 ± 5 | 9.3 | – | 7.2 | – |
| 25 | С- | 440 ± 10 | 50 ± 5 | 33.6 | 13.2 | 7.5 | 35 |
| | О- | 265 ± 15 | – | – | 15.5 | – | 36.4 |

Примечание. *Определено при одноосном растяжении волокнистой матрицы вдоль преимущественной укладки волокон в образце.

Исследование сорбционных свойств образцов волокнистых матриц ХТЗ разных химических форм показало их высокую влаго- и паропоглощающую способность (см. табл. 2.6). Наибольшей гидрофильностью обладают волокна, в которых ХТЗ присутствует в солевой форме. Обращает внимание, что относительное удлинение волокнистых матриц ХТЗ в мокром состоянии существенно выше, чем в воздушно-сухом. Прочность набухших образцов несколько снижается, однако остается на удовлетворительном уровне и не оказывает существенного влияния на целостность полисахаридной матрицы.

При сравнении образцов волокнистых матриц ХТЗ обеих химических форм, характеризующихся разной поверхностной плотностью, видно, что с повышением ρ сорбционная способность материала ухудшается (см. табл. 2.6). Наименьшую сорбционную способность проявил образец с $\rho = 25$ г/м². Известно, что поверхностная плотность, по существу, является мерой толщины волокнистого слоя и вместе со средним диаметром волокна характеризует его объёмную плотность упаковки [234]. По-видимому, отмеченная особенность связана с перекрыванием активных центров в волокне и, как следствие, затруднением диффундирования сорбата внутрь материала.

Следует отметить, что степень набухания в жидкой воде (C_{sw}) и степень сорбции паров воды (C_s) хитозановых волокнистых матриц

несколько выше по сравнению с другими конденсированными формами этого полимера, например, по сравнению с порошком или плёнкой хитозана (полисоль, полиоснование) с близкой (к используемому нами образцу) \overline{M}_n [235, 236]. Известно, что сорбция воды или водных сред протекает преимущественно на аморфных участках полимера, в связи с чем следует ожидать более аморфной структуры полимера в электропряденом волокне по сравнению со структурой хитозана в плёнке или порошке. Данное предположение полностью подтвердили данные рентгеновской дифрактометрии.

Таким образом, используемые нами матрицы из полисахаридов ДАЦ и ХТЗ имеют различные структурные и энергетические характеристики, что отразилось на их взаимодействии с органическими субстратами при проведении ТФЛ анализа.

Глава 3

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НОВЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦАХ

3.1. Сорбция и люминесценция различных флуорофоров на полисахаридных матрицах

Нами исследована возможность применения полисахаридных матриц из ДАЦ и ХТЗ для твердофазной экстракции и твердофазной люминесценции полиароматических и гетероароматических соединений [201–205, 237–239]. В качестве матриц использовали: пленку ДАЦ (см. рис. 2.5, *а, б*), волокно ДАЦ (см. рис. 2.5, *з*), волокно ХТЗ С-формы (см. рис. 2.7, *а*) и волокнистую матрицу из ХТЗ О-формы (рис. 2.7, *б*). Характеристика сорбентов приведена в главе 2. Размер матриц составил 1×1 см.

В качестве люминесцентных зондов использовали полиароматические соединения различной химической структуры и растворимости в воде: гидрофильные зонды триафлавины (3,6-диамино-10-метилакридиний) и эозин Y (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) и гидрофобный зонд пирен, который является малотоксичным представителем ПАУ (рис. 3.1) [9].

Триафлавин относится к акридиновым красителям, хорошо растворим в воде, применяется в качестве антисептика и интеркалирующего красителя в анализе ДНК и белков [240]. Вещества, способные встраиваться (интеркалировать) в структуру ДНК, являются канцерогенами и мутагенами [3]. На основе зондов подобного строения (производных акридина) разработаны флуоресцентные молекулярные сенсоры для определения галоген-анионов (кроме F^-) [241].

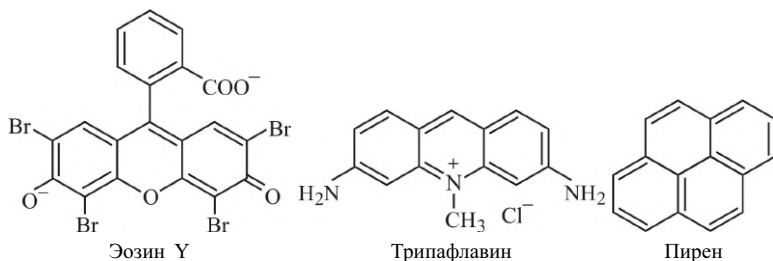


Рис. 3.1. Химические формулы люминесцентных зондов

Еозин Y – краситель семейства ксантена, растворим в воде, чувствителен к значениям pH среды, поэтому обычно используется в качестве флуоресцентного индикатора кислотности среды. Он известен как флуорофор, у которого не происходит фотоиндуцированного переноса ни протона, ни электрона. При повышении значений pH полосы поглощения и излучения его кислотной формы уменьшаются при одновременном увеличении полос поглощения и излучения основной формы [240].

Пирен хорошо известен как гидрофобный зонд, используемый в люминесцентных исследованиях для определения полярности микроокружения [166, 240]. Из-за малой токсичности он также используется как модельное соединение в исследованиях ПАУ [154]. Спектр флуоресценции пирена имеет вибронную структуру из пяти полос в диапазоне длин волн 360–450 нм [242]. По интенсивности флуоресценции пятой полосы (I_5 , $\lambda = 395$ нм) обычно первый и пятый определяют концентрацию и степень извлечения пирена (R , %). Отношение интенсивностей первой и третьей полос (I_1/I_3 , $\lambda = 375$ и 385 нм), называемое индексом полярности, используют для оценки полярности микроокружения зонда [242].

Для проведения сорбции люминесцентных зондов использовали специально сконструированную сорбционную колонку объемом 10 мл, состоящую из одноразового стерильного шприца Master UNI «PharmLine Limited» (Corwall Buildings, Великобритания) с держателем сорбента и приемного резервуара (рис. 3.2, а). Сорбцию проводили в динамическом режиме. Для этого пробу анализируемого раствора пятикратно пропускали через колонку. После этого сорбент извлекали, высушивали и регистрировали спектры флуоресценции зонда непосредственно на твердофазной матрице. Для оценки эффективности сорбции и степени извлечения зонда регистрировали спектры флуоресценции растворов до и после сорбционной колонки.

Флуоресцентный анализ проводили на люминесцентном спектрометре LS 55 Perkin-Elmer («Perkin Elmer Life And Analytical Sciences,

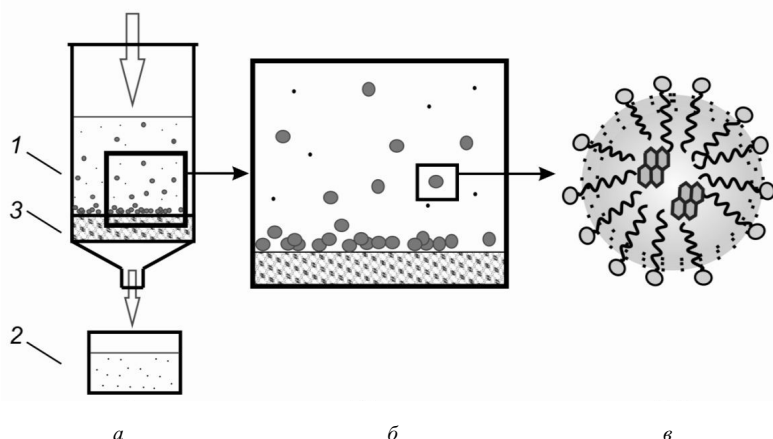


Рис. 3.2. Колонка (*а*) для проведения твердофазной сорбции люминесцентных зондов из растворов: 1 и 2 – анализируемый раствор до и после сорбционной колонки, 3 – сорбент; *б* – фрагмент водно-мицеллярного раствора пирена в объеме и на границе водная фаза–твердофазная матрица; *в* – схематическое представление структуры мицеллы ПАВ с солюбилизованным пиреном

Inc., США). Измерения проводили в следующих спектральных диапазонах: для трипафлавина 475–575 нм, эозина 520–580 нм, пирена 350–450 нм. Длина волны возбуждающего излучения трипафлавина $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм, эозина – 500 нм, пирена – 320 нм. Скорость сканирования 100 нм/мин. Для измерения флуоресценции зондов в растворе использовали стандартные кварцевые кюветы длиной 1 см, на матрице – держатели для твердых образцов. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров флуоресценции не превышала $\pm 2\%$.

3.1.1. Люминесценция гидрофильных зондов в водных растворах и на полисахаридных матрицах

Флуоресцентные зонды эозин и трипафлавин являются представителями гетероароматических соединений ксантенового и акридинового рядов, к которым принадлежат различные красители и лекарственные препараты. Задача экспресс-контроля соединений данного класса является актуальной для экологического мониторинга. Эти зонды используются для разработки хемо- и биосенсоров [240]. Кроме того, применение в исследованиях гидрофильных анионного (эозин) и катионного (трипафлавин) флуоресцентных зондов позволяет изучить особенности процессов взаимодействия положительно и отрицательно заряженных ионов с полисахаридными матрицами.

Исследовалась флуоресценция эозина и трипафлавина в водных растворах до и после проведения их динамической сорбции на полисахаридных матрицах [202, 203], а также в сорбированном состоянии. В экспериментах использовали $2.9 \cdot 10^{-6}$ М водные растворы эозина (рН = 5.3), $1.21 \cdot 10^{-6}$ М водные растворы трипафлавина (рН = 7.4).

На рис. 3.3 и 3.4 представлены спектры флуоресценции ($I_{\text{фл}} = f(\lambda)$) трипафлавина и эозина Y в водных растворах до сорбции, после сорбции и в фазе сорбентов – полисахаридных матриц на основе ДАЦ и ХТЗ.

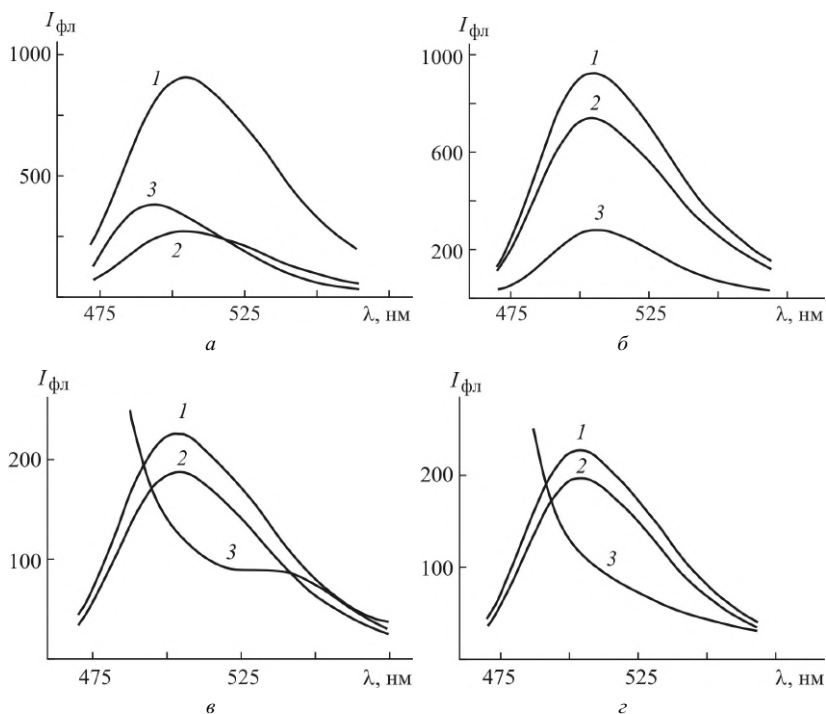


Рис. 3.3. Спектры флуоресценции трипафлавина в водных растворах до сорбции (1), после сорбции (2) и на соответствующем сорбенте (3): а – пленка ДАЦ, б – волокно ДАЦ, в – волокно ХТЗ О-формы, з – волокно ХТЗ С-формы; $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм

В водной фазе и, как правило, в фазе сорбентов трипафлавин и эозин Y имеют один максимум при длинах волн 505 и 537 нм соответственно. По значению интенсивности флуоресценции в максимуме спектра оценено содержание веществ в растворе и на поверхности сорбента, а также определена степень извлечения (R , %) вещества сор-

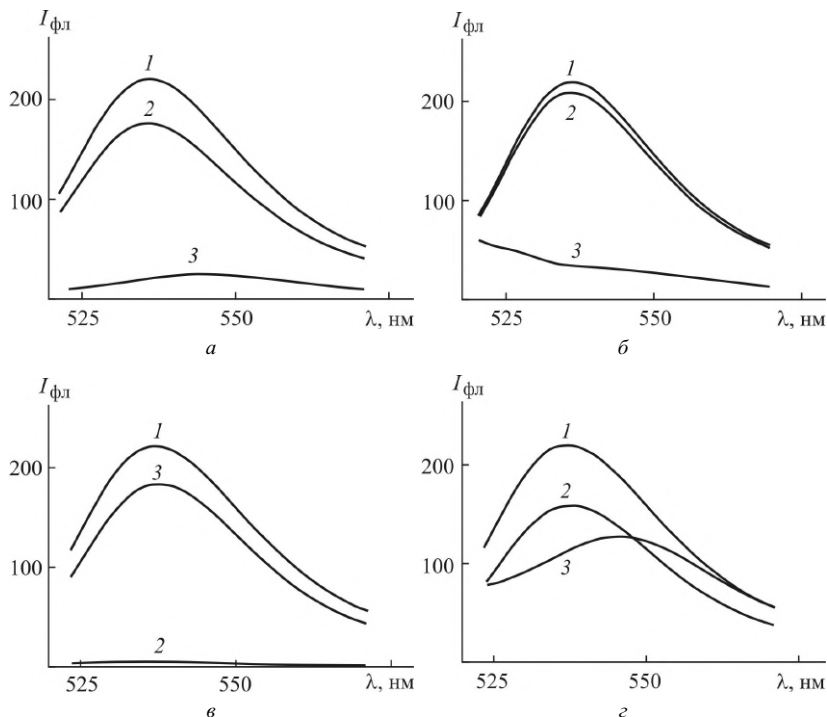


Рис. 3.4. Спектры флуоресценции эозина в водных растворах до сорбции (1), после сорбции (2) и на соответствующем сорбенте (3): а – пленка ДАЦ, б – волокно ДАЦ, в – волокно ХТЗ О-формы, г – волокно ХТЗ С-формы; $\lambda_{\text{возб}} = 500$ нм

бентом (табл. 3.1). Поскольку интенсивность флуоресценции люминофора пропорциональна его концентрации в синглетном возбужденном состоянии [243], R можно определять по формуле

$$R = \frac{I'_{\text{max}} - I''_{\text{max}}}{I'_{\text{max}}} \cdot 100\%,$$

где I'_{max} и I''_{max} – максимальные значения интенсивности флуоресценции ($I_{\text{фл}}$) вещества в исходном растворе и после сорбционного концентрирования на матрице.

Из рис. 3.3 (спектры 1 и 2) видно, что интенсивность флуоресценции триафлавина в водном растворе после сорбции уменьшается при использовании всех матриц, но в большей степени в результате сорбции на пленку ДАЦ. Степень извлечения триафлавина пленкой ДАЦ составляет 70%, волокном ДАЦ – 24.2%, минимальные значения R отмечены для волокон ХТЗ (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1

Показатели сорбции красителей из водных растворов различными матрицами

| Матрица | Степень извлечения зонда R , % | |
|-----------------------|----------------------------------|---------|
| | Трипафлавин | Эозин Y |
| Пленка ДАЦ | 70.0 | 20.5 |
| Волокно ДАЦ | 24.2 | 3.3 |
| Волокно ХТЗ в О-форме | 18.2 | 95.5 |
| Волокно ХТЗ в С-форме | 15.9 | 31.8 |

Концентрирование трипафлавина на матрицах ДАЦ подтверждается появлением сигнала ТФЛ (см. рис. 3.3, *а*, *б*). На пленке ДАЦ он имеет сдвиг до $\lambda = 490$ нм (см. рис. 3.3, *а*, спектр 3), что указывает на рост полярности микроокружения трипафлавина на поверхности матрицы по сравнению с водной средой. Этот эффект можно объяснить распределением катионов вещества в полярных областях поверхности матрицы, которая имеет общий отрицательный заряд ($\xi 31.5 \pm 2.0$ мВ, см. табл. 2.2).

Интенсивность сигнала ТФЛ на волокне ДАЦ несколько выше ожидаемого значения (см. рис. 3.3, *б*, спектр 3). Поверхность волокон гидрофобная, имеет общий положительный заряд ($\xi = +419.0 \pm 1.0$ мВ, см. табл. 2.2). Возможно, хлорид-ионы, образующиеся при диссоциации трипафлавина в нейтральной среде (рН 7.4), перезаряжают поверхность полимерного материала, и катионы трипафлавина за счет электростатического притяжения частично задерживаются на поверхности матрицы.

В случае использования матриц из ХТЗ для сорбционного концентрирования трипафлавина нами регистрируется в большей степени флуоресценция матриц, нежели вещества, поэтому в диапазоне длин волн ниже 520 нм наблюдается рассеяние света на волокнах ХТЗ обеих химических форм (см. рис. 3.3, *в*, *г*; спектры 3).

Анализ спектров $I_{\text{фл}}$ эозина Y позволяет заключить, что данный зонд практически не сорбируется волокном ДАЦ и мало сорбируется пленкой ДАЦ ($R = 20\%$) (см. рис. 3.4, *а*, *б*; спектры 1 и 2; см. табл. 3.1). Сигнал флуоресценции эозина Y на этих матрицах отсутствует (см. рис. 3.4, *а*, *б*; спектры 3), что, вероятно, обусловлено гидрофобностью поверхности.

Волокна ХТЗ проявляют большую сорбционную способность по отношению к эозину (см. рис. 3.4, *в*, *г*; спектры 1 и 2): волокно ХТЗ О-формы сорбирует 95.5% эозина, С-формы – 31.8% (см. табл. 3.1). Сигнал ТФЛ эозина зарегистрирован на обеих матрицах ХТЗ (см. рис. 3.4, *в*, *г*; спектры 3). Однако отмечено, что волокно ХТЗ О-формы сорбирует в три раза больше эозина, чем волокно ХТЗ С-формы, но сигнал ТФЛ увеличивается только в 1.5 раза. Возможно,

эозин, существующий при $\text{pH} > 5$ в виде дианиона, концентрируется на поверхности второй матрицы с общим положительным зарядом ($\xi = +116.5 \pm 1.0$ мВ, см. табл. 2.5), при этом сигнал ТФЛ усиливается. При сорбции на матрицу из ХТЗ О-формы зонд может проникать внутрь сорбента, чему способствует ячеистая структура материала.

Чтобы определить причины различного взаимодействия изучаемых зондов с поверхностью используемых матриц, нами проведены квантово-химические исследования катиона триафлавина, моноаниона и дианиона эозина [244, 245]. Их осуществляли гибридным методом теории функционала плотности (DFT) [246, 247] аналогично тому, как это реализовано в работах, цитируемых в [248]. На уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p) была рассчитана пространственная и электронная структура выбранных ионов. Распределение зарядов в молекулах триафлавина и эозина показано на рис. 3.5.

Установлено [244, 245], что катион триафлавина почти плоский (не считая атомов водорода метильной группы), с небольшими искажениями планарности центрального цикла. Одна из связей С–Н метильной группы составляет со средней плоскостью центрального кольца угол, практически равный 90° . Все три атома азота в катионе триафлавина имеют тригональный характер расположения. Наличие высокосопряжённой π -системы с выравненными по электронной плотности концевыми фрагментами линейного аннелированного катиона триафлавина и конформационная жёсткость (жёсткая трициклическая система, заторможенные вращение и торсионные колебания первичных аминогрупп) обуславливают благоприятные характеристики люминесценции. Положительный заряд катиона триафлавина делокализован, кватернизированный атом азота гетерокольца характеризуется даже отрицательным натуральным зарядом. Выравнивание положительного заряда молекулярной системы делает возможной адсорбцию всего квазиплоского катиона на поверхности твердофазной подложки (матрицы), в особенности в случае полярного (содержащего отрицательный локализованный заряд) адсорбента.

Близки к планарности также моно- и дианионы эозина, с почти перпендикулярным разворотом фрагмента $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ относительно трициклической системы. Карбоксилатная группа COO^- располагается в плоскости фениленового кольца C_6H_4 . Во фрагменте $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$ моноаниона эозина межатомное расстояние $\text{Br}\cdots\text{H}$ составляет 2.439 Å. Это меньше величины 2.72 Å, граничной между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием $\text{Br}\cdots\text{H}$. Следовательно, имеет место внутримолекулярная водородная связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$ с замыканием пятичленного квазицикла. Формирование последнего – фактор, способствующий люминесценции ввиду расширения сопряжённой квазипла-

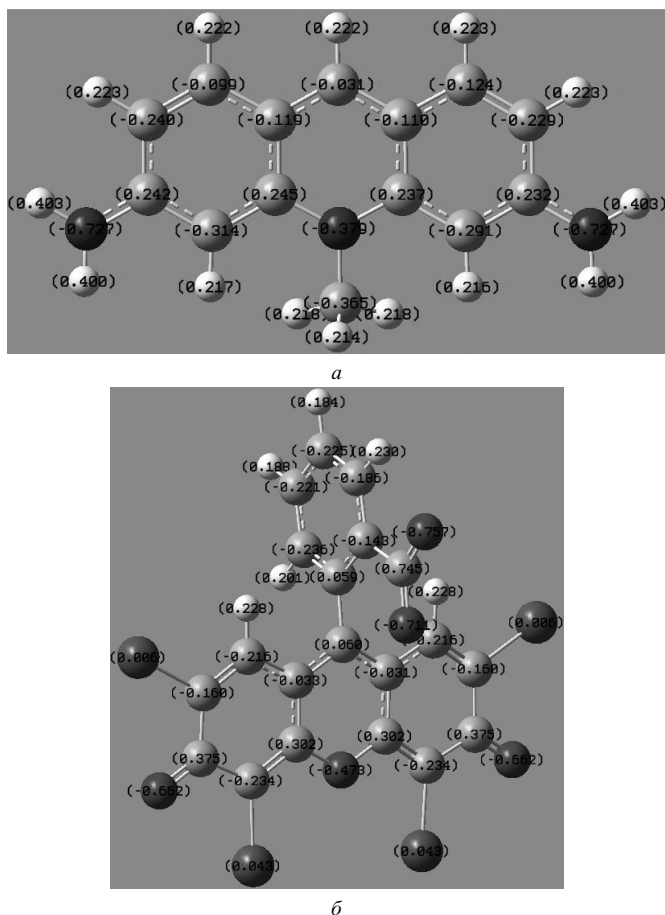


Рис. 3.5. Натуральный заряд на атомах катиона: *a* – трипафлавина, *б* – дианиона эозина

нарной молекулярной системы и наличию препятствия для внутримолекулярного вращения и торсионных колебаний группы О–Н.

Обращает на себя внимание перераспределение электронной плотности в системе эозина при переходе от моноаниона к дианиону. Выравниваются электронное распределение в обоих крайних кольцах, натуральный заряд на экзоциклических атомах кислорода, брома и несущих их углеродных центрах. Оба названные О-атома и крайние кольца в целом становятся химически эквивалентными. В дианионе эозина несколько повышается двоевязанность экзоциклических связей $C \equiv O$. В дианионе по сравнению с моноанионом заметно сни-

жается положительный натуральный заряд на узловом атоме углерода, несущем заместитель $C_6H_4COO^-$; с отрицательного на небольшой положительный изменяется заряд на атоме углерода фрагмента $C_6H_4COO^-$, связанном с узловым углеродом. Отрицательный заряд моноаниона и (в наибольшей степени) дианиона эозина делокализован. Делокализация благоприятствует адсорбции всего квазиплюсового катиона на поверхности подложки, в особенности в случае полярного (содержащего положительный локализованный заряд) адсорбента.

Квантово-химические расчеты позволяют прогнозировать концентрирование положительно заряженного триафлавина на поверхности матрицы с отрицательным зарядом, отрицательно заряженного эозина – на матрице с положительным зарядом, что будет сопровождаться увеличением сигнала ТФЛ этих веществ.

В эксперименте мы наблюдали максимальные сигналы ТФЛ веществ относительно степени их извлечения: триафлавина на пленке ДАЦ с общим отрицательным зарядом поверхности, эозина – на волокне ХТЗ С-формы с общим положительным зарядом поверхности, что подтвердило прогноз. Вероятно, кулоновские взаимодействия определяют концентрирование и флуоресценцию данных зондов на полисахаридных матрицах. Что касается абсорбции вещества матрицами, видимо, заряд мало влияет на эффективность этого процесса, поскольку волокна ХТЗ О-формы проявили наибольшую сорбционную способность по отношению к отрицательно заряженному эозину.

Представленные результаты могут быть использованы при разработке метода ТФЭ соединений акридинового и ксантенового рядов. Пленки и волокна ДАЦ могут служить матрицами для ТФЛ триафлавина, волокна хитозана О-формы – платформой для ТФЛ эозина, что представляет интерес для сенсорных технологий.

3.1.2. Люминесценция пирена в водно-спиртовом, водно-мицеллярных растворах и на полисахаридных матрицах после сорбционного концентрирования

Нами исследована флуоресценция пирена в водно-этанольном растворе (1 : 1) до и после проведения динамической сорбции на матрицах и в твердой фазе изучаемых сорбентов [201, 203]. Сорбцию пирена проводили в динамическом режиме из 0.2 мкМ водно-спиртового раствора объемом $V_{p-ра} = 10$ мл. В качестве примера на рис. 3.6 представлены спектры флуоресценции пирена в водно-этанольном растворе до и после сорбции волокном ДАЦ и на волокне ДАЦ. Спектры люминофора в растворе и на матрице имеют типичную вибронную структуру [10]. Установлено, что интенсивность сигнала пирена в водно-этанольном растворе после сорбции на волокне ДАЦ уменьшается

незначительно. Такой типичен ТФЛ типичен для всех используемых матриц.

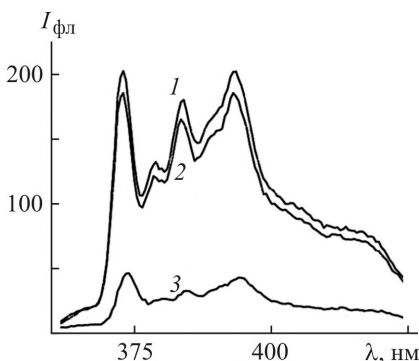


Рис. 3.6. Спектры флуоресценции пирена в водно-этанольном растворе до сорбции (1), после сорбции волокном ДАЦ (2) и на волокне ДАЦ (3), $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм

Из рис. 3.6 видно, что сигнал пирена в твердой фазе сорбента ДАЦ ниже, чем в растворе. Однако, учитывая степень извлечения вещества – 15% для пленки ДАЦ, 10% для волокна ДАЦ (см. табл. 3.2), – он гораздо выше ожидаемого. Сигнал пирена на волокнах ХТЗ обеих химических форм практически равен нулю, сорбция пирена на поверхности этих матриц из водно-этанольного раствора проходит слабо, степень извлечения – незначительная (3–4%, см. табл. 3.2).

Таблица 3.2

Индекс полярности пирена в водно-этанольном растворе и в сорбированном состоянии на матрицах, степень извлечения углеводорода матрицами

| Матрица | Индекс полярности пирена I_1/I_3 , отн. ед. | | Степень извлечения пирена R , % |
|-----------------------|---|-----------------|-----------------------------------|
| | В растворе | На матрице | |
| Пленка ДАЦ | 1.31 ± 0.02 | 1.51 ± 0.02 | 15 ± 3 |
| Волокно ДАЦ | | 1.45 ± 0.02 | 10 ± 3 |
| Волокно ХТЗ в О-форме | | 1.17 ± 0.02 | 3 ± 3 |
| Волокно ХТЗ в С-форме | | 1.22 ± 0.02 | 4 ± 3 |

Ранее исследовалось влияние полярности микроокружения пирена на эффективность его сорбции на целлюлозную и пенополиуретановую матрицы и интенсивность его ТФЛ [155]. Было установлено, что при переходе от этанола к водно-этанольным смесям и воде наблюдается увеличение индекса полярности (I_1/I_3) пирена как в растворах (с 1.10 до 1.67), так и в сорбированном состоянии на целлюлозной матрице (с 1.23 до 1.33). На пенополиуретане индекс полярности сорбированного пирена практически не изменялся. В растворах это связано

с увеличением полярности растворителя, на матрицах – с изменением их свойств под действием воды. С увеличением полярности растворов степень извлечения пирена на гидрофобный пенополиуретан возрастала с 69 до 99%, на гидрофильную целлюлозу – с 24 до 50% (сорбция из воды). Но максимальный сигнал ТФЛ пирена на целлюлозе удалось получить при использовании в качестве растворителя этанола с добавлением уксусной кислоты, т. е. степень сорбции пирена не определяет интенсивность его ТФЛ.

Из данных табл. 3.2 видно, что окружение пирена на матрицах ДАЦ при сорбции из водно-этанольного раствора является более полярным. Вероятно, в совокупности с гидрофобностью ДАЦ это обуславливает возможность сорбционного концентрирования пирена данными материалами. Наличие сигнала ТФЛ пирена, сорбированного на матрицах ДАЦ, говорит о перспективности их применения в качестве платформ для флуоресцентного определения ПАУ.

Для улучшения сорбционных характеристик полисахаридных матриц нами были использованы ПАВ различной природы: анионный додецилсульфат натрия (ДСН), катионный цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и неионогенный полиоксиэтилен (10) моно-4-изооктилфенилового эфира (ТХ-100) (табл. 3.3). Подобный подход был описан в работах [167–169].

Таблица 3.3

Характеристики используемых ПАВ

| Наименование | Молярная масса, г/моль | Молекулярная формула | ККМ ₁ , мМ | ККМ ₂ , мМ | Литературный источник |
|--|------------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | 25°С | | |
| Додецилсульфат натрия (ДСН) | 288.38 | C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na | 8 | 50 | [249] |
| Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) | 364.46 | C ₁₉ H ₄₂ BrN | 0.9 | 21 | [250, 251] |
| Полиоксиэтилен (10) моно-4-изооктилфенилового эфира (TX-100) | 646.85 | C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁ | 0.2 | 1.4 | [252] |

Условия проведения сорбции пирена были аналогичны описанным выше: концентрация 0.2 мкМ, $V_{p-ра} = 10$ мл, динамическая сорбция. Концентрация ПАВ 10 мМ была заведомо выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ₁), поскольку ранее было установлено, что максимальная интенсивность флуоресценции пирена на целлюлозной матрице наблюдается при его сорбции из водно-мицеллярных растворов с концентрацией близкой или равной ККМ₁ [168, 252]. Спектры флуоресценции пирена в водно-мицеллярных средах до и после сорбции на матрицах ДАЦ представлены на рис. 3.7.

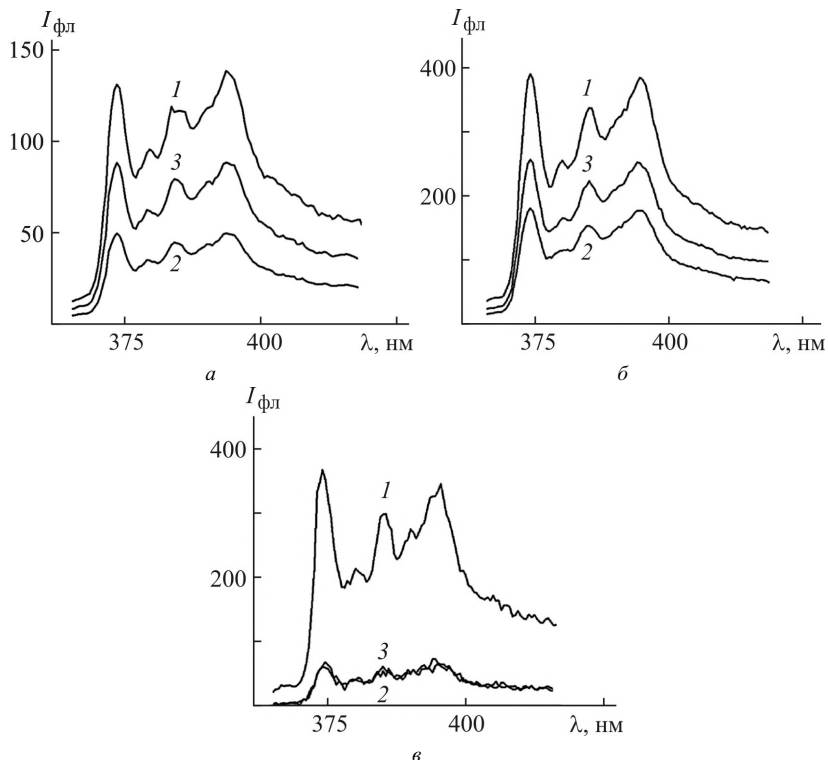


Рис. 3.7. Спектры флуоресценции пирена в водно-мицеллярных растворах: *а* – ДСН, *б* – ЦТАБ, *в* – TX-100, до сорбции (1) и после сорбции пленкой ДАЦ (2), волокном ДАЦ (3), $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$

Установлено, что при растворении пирена в водно-мицеллярном растворе любого ПАВ интенсивность его флуоресценции возрастает по сравнению с водно-этанольным раствором. Наибольший сигнал флуоресценции пирена наблюдается в растворах ЦТАБ и TX-100 (см. рис. 3.7, *б*, *в*; спектры 1). Отмечено, что сорбция пирена из растворов ДСН и ЦТАБ пленкой ДАЦ выше, чем волокном (см. рис. 3.7, *а*, *б*; спектры 2 и 3). Сорбция пирена из раствора TX-100 на обеих матрицах проходит одинаково эффективно (см. рис. 3.7, *в*, спектры 2 и 3).

В табл. 3.4 приведены значения индекса полярности пирена и степени его извлечения матрицами ДАЦ из водных сред различного состава. Видно, что индекс полярности углеводорода в сорбированном состоянии на матрицах ДАЦ уменьшается при переходе от водно-этанольных растворов к водно-мицеллярным. Степень извлечения пирена при этом увеличивается. Это свидетельствует о том, что сорбцион-

ное концентрирование пирена из растворов ПАВ более эффективно по сравнению с сорбцией из водно-этанольных растворов. Наибольшая сорбционная активность пленки и волокна ДАЦ отмечена при сорбции пирена из раствора ТХ-100.

Таблица 3.4

Влияние растворителя на индекс полярности пирена (в растворе, на матрице) и степень его извлечения в условиях сорбции на матрицах ДАЦ

| Компонентный состав растворителя | Индекс полярности пирена I_1/I_3 , отн. ед. | | | Степень извлечения пирена R , % | |
|--|--|----------------|-------------|---|---------|
| | В исходном растворе | На матрице ДАЦ | | | |
| | | Пленка | Волокно | Пленка | Волокно |
| Этанол + H ₂ O | 1.31± 0.02 | 1.51 ± 0.02 | 1.45 ± 0.02 | 15 ± 2 | 10 ± 3 |
| ДСН + H ₂ O | 1.12 ± 0.02 | 1.04 ± 0.02 | 1.09 ± 0.02 | 58 ± 3 | 39 ± 4 |
| ЦТАБ + H ₂ O | 1.15 ± 0.02 | 1.02 ± 0.02 | 1.06 ± 0.02 | 56 ± 3 | 33 ± 3 |
| TX-100 + H ₂ O | 1.25 ± 0.02 | 1.09 ± 0.02 | 1.10 ± 0.02 | 84 ± 4 | 83 ± 3 |

Исследованы также спектры флуоресценции пирена до и после сорбции из водно-мицеллярных сред волокнами ХТЗ обеих химических форм и в твердой фазе хитозановых матриц. По изменению интенсивности флуоресценции пирена в растворах до и после сорбции и на сорбенте (рис. 3.8) и по значениям степени извлечения пирена (табл. 3.5) можно сделать вывод, что сорбция пирена волокнами ХТЗ О- и С-формы наиболее эффективна из водно-мицеллярной среды с ТХ-100 (степень извлечения составила 74 и 72% соответственно), из других водно-мицеллярных растворов ПАВ она незначительна.

Таблица 3.5

Степень извлечения пирена при сорбции из водно-мицеллярных растворов волокнами ХТЗ

| Компонентный состав растворителя | Степень извлечения пирена R , % | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------|
| | Химическая форма ХТЗ | |
| | О-форма | С-форма |
| ДСН + H ₂ O | 15 ± 3 | 12 ± 3 |
| ЦТАБ + H ₂ O | 2 ± 3 | 11 ± 3 |
| ТХ-100 + H ₂ O | 74 ± 3 | 72 ± 3 |

Значения интенсивности флуоресценции пирена, сорбированного на волокнах ХТЗ обеих химических форм, близки к нулю (см. рис. 3.8), несмотря на высокую степень извлечения зонда в среде с ТХ-100. Это, возможно, обусловлено проникновением зонда в поры волокнистого материала и тушением флуоресценции. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии перспектив использования матриц из ХТЗ для твердофазной флуоресценции пирена.

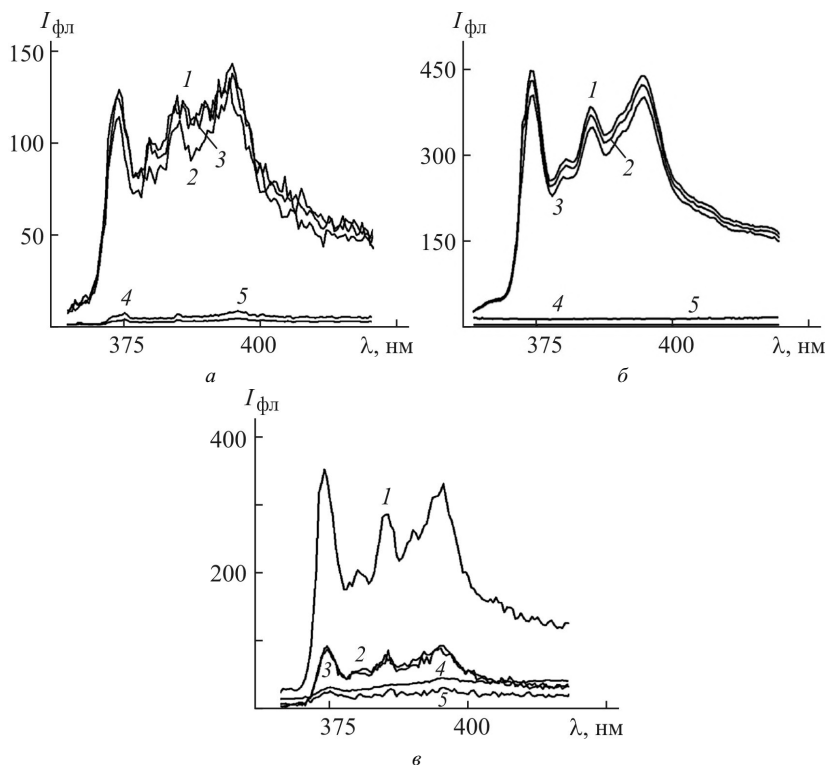


Рис. 3.8. Спектры флуоресценции пирена в водно-мицеллярных растворах: *а* – ДСН, *б* – ЦТАБ, *в* – ТХ-100, до сорбции (1) и после сорбции волокном ХТЗ О-формы (2) и С-формы (3), а также на волокне ХТЗ О-формы (4) и С-формы (5), $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм

Анализ спектров $I_{\text{фл}} = f(\lambda)$ пирена в твердой фазе волокон и пленок ДАЦ, модифицированных различными ПАВ, показал, что интенсивность флуоресценции пирена на пленке ДАЦ значительно выше, чем на волокне ДАЦ (рис. 3.9). Максимальный сигнал ТФЛ наблюдался после сорбции вещества из водно-мицеллярного раствора ТХ-100, наименьший сигнал – из водно-мицеллярного раствора ДСН. Отмечено, что использование катионного ЦТАБ приводит к максимальному усилению сигнала ТФЛ пирена при минимальной степени извлечения матрицей ДАЦ.

Известно, что в мицеллярных средах ПАВ происходит переход молекул ПАУ из водной макрофазы в мицеллярную микросевдофазу (см. рис. 3.2, в). По оценкам авторов [117], эффективность перехода пирена в мицеллы ДСН достигает 99%. Мицеллы могут сорбироваться на матрице и концентрировать пирен на поверхности сорбента (см.

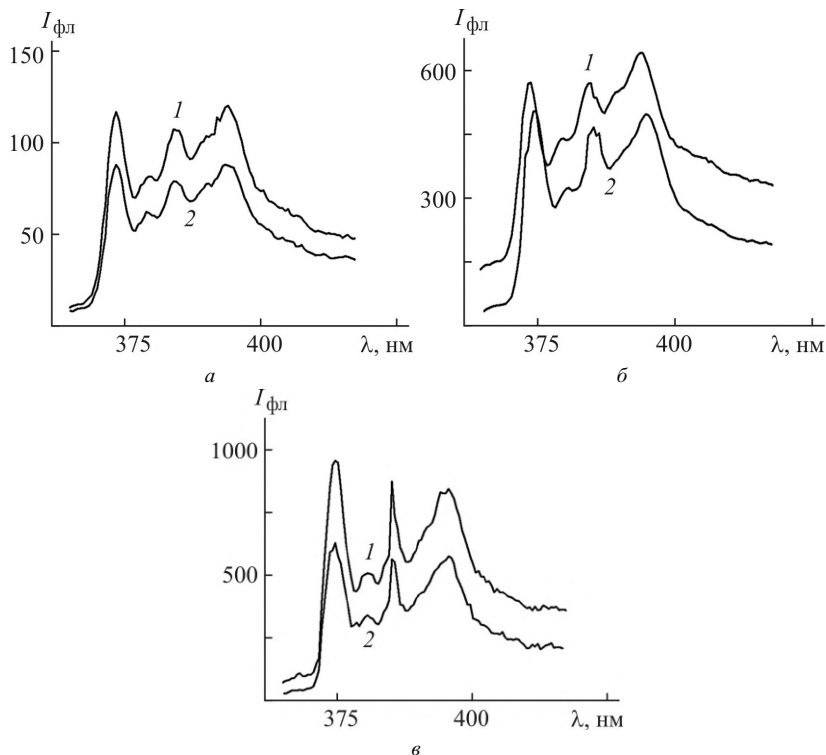


Рис. 3.9. Спектры флуоресценции пирена на пленке ДАЦ (1) и волокне ДАЦ (2) после его сорбции из водно-мицеллярных растворов: *a* – ДСН, *б* – ЦТАБ, *в* – ТХ-100, $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм

рис. 3.2, *б*). Следовательно, увеличение сигнала ТФЛ указывает на эффективное взаимодействие мицелл с поверхностью матриц.

Известно также [253], что сорбция катионных ПАВ на отрицательно заряженную матрицу более эффективна по сравнению с анионными. Полученные нами результаты это подтверждают: при сорбции пирена на пленку ДАЦ ($\xi = -31.5 \pm 2.0$ мВ, см. табл. 2.2) из водно-мицеллярного раствора ЦТАБ интенсивность его ТФЛ была гораздо выше, чем из водно-мицеллярного раствора ДСН. У неионогенного ПАВ обнаружена еще более высокая способность концентрировать ПАУ на поверхности матриц ДАЦ.

Полученные результаты свидетельствуют также о том, что волокно на основе ХТЗ, видимо, из-за ячеистой структуры (см. рис. 2.7, *a*, *б*), является хорошо проницаемым для ионогенных ПАВ и пирена. Напротив, пирен, солюбилизированный в мицеллах ТХ-100, активно сор-

бируется волокнистыми матрицами. Высокоупорядоченный материал – пленка ДАЦ (рис. 2.5, а, б) – задерживает на своей поверхности мицеллы с солюбилизированным пиреном, поэтому пленочные матрицы ДАЦ представляют интерес для разработки на их основе сенсорных систем.

3.2. Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на сорбцию пирена из водно-мицеллярных сред и люминесценцию в твердой фазе пленок диацетата целлюлозы

Для дальнейших исследований выбраны пленки ДАЦ как наиболее перспективные матрицы для сорбционно-люминесцентного анализа пирена. Представляло интерес выяснить, как природа ПАВ и критическая концентрация мицеллообразования будут влиять на степень извлечения пирена из водно-мицеллярного раствора и интенсивность его ТФЛ на матрице ДАЦ [238]. В экспериментах применяли водно-мицеллярные растворы с концентрацией пирена 0.5 мкМ, в отдельных экспериментах – 0.2 мкМ. Концентрацию ПАВ в водно-мицеллярных растворах варьировали в диапазоне $C_{\text{ПАВ}} = 0.01 \text{ ККМ}_1 - 5 \text{ ККМ}_2$. Значения ККМ_1 (критическая концентрация образования сферических мицелл) и ККМ_2 (критическая концентрация преобразования сферических мицелл в анизометрические мицеллярные агрегаты) приведены в табл. 3.3. Условия проведения твердофазной сорбции пирена из мицеллярных растворов ПАВ соответствовали описанным выше (см. рис. 3.2).

На первом этапе исследованы зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена от концентрации ПАВ в исходных водных растворах ПАВ + пирен и на пленке ДАЦ после сорбционного концентрирования. Для сравнения использовали матрицу из целлюлозы (Ц) и коммерческую мембрану ДАЦ (см. п. 2.1.3).

На рис. 3.10 приведены типичные спектральные характеристики исследуемых систем на примере системы ДСН + пирен. Спектры $I_{\text{фл}} = f(\lambda)$ позволяют судить об интенсивности сигнала флуоресценции при изменении полярности среды, концентрационные зависимости $I_1/I_3 = f(C_{\text{ПАВ}})$ – о полярности раствора, в котором находится пирен.

Установлено, что вибронная структура спектра флуоресценции пирена чувствительна к изменению полярности анализируемых растворов. Интенсивность флуоресценции пирена в водно-мицеллярном растворе увеличивается по мере повышения концентрации ДСН, начиная с $C_{\text{ДСН}} = \text{ККМ}_1$, достигая максимального значения при $C_{\text{ДСН}} = \text{ККМ}_2$ (см. рис. 3.10, а).

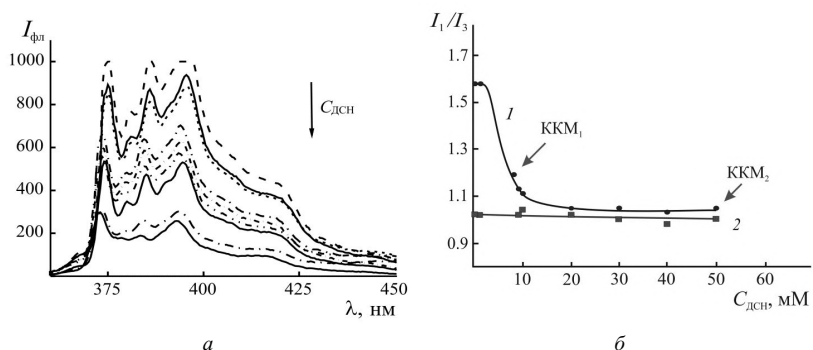


Рис. 3.10. Спектры флуоресценции пирена (0.5 мкМ) в исходных водных растворах ДСН + пирен с $C_{\text{ДСН}} = 0.08, 0.8, 8, 9, 10, 20, 30, 40$ и 50 мМ (уменьшение концентрации ДСН показано стрелкой); б – зависимости индекса полярности пирена от концентрации ДСН в водных растворах, из которых осуществлялась твердофазная сорбция, при люминесцентном анализе вещества в растворе (1) и на пленке ДАЦ (2)

Наиболее существенное увеличение $I_{\text{фл}}$ наблюдается для растворов с $C_{\text{ДСН}}$ в диапазоне концентраций $\text{ККМ}_1 - \text{ККМ}_2$. Важно отметить, что статистически значимое увеличение $I_{\text{фл}}$ с повышением ДСН отмечено в 6 параллельных опытах. Можно предположить, что увеличение концентрации ДСН способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения и, соответственно, увеличению интенсивности флуоресценции. Увеличение $I_{\text{фл}}$ таких ПАУ, как пирен, антрацен, фенантрен и флуорен, с повышением $C_{\text{ДСН}}$ отмечалось в работе [154] при изучении твердофазной экстракции для люминесцентного определения ПАУ на целлюлозной матрице. Об увеличении интенсивности люминесценции комплекса Tb (III) с дигидрацетовой кислотой с увеличением концентрации ПАВ отмечалось в статье [254].

Кривая, описывающая зависимость индекса полярности пирена от концентрации ДСН (см. рис. 3.10, б, кривая 1), показывает, что интенсивное уменьшение полярности микроокружения молекул пирена в водном растворе имеет место до достижения концентрации ДСН, близкой к ККМ_1 ($\sim 1.2 \text{ ККМ}_1$). Известно, что в водных растворах ДСН при концентрации молекул ПАВ, не превышающей ККМ_1 более чем на порядок, происходит образование сферических мицелл, способных солюбилизовать малополярные молекулы ПАУ. Эффективность перехода молекул ПАУ из водной макрофазы в мицеллярную микропсевдофазу характеризуется величиной константы распределения (K_p), которая для пирена составляет $1.7 \cdot 10^6$ [117]. Такая большая величина K_p свидетельствует о том, что более 99% молекул пирена связаны с мицеллами ДСН.

При определении индекса полярности пирена в водных растворах этого ПАУ с ДСН при $C_{\text{ДСН}} = 0.01 \text{ ККМ}_1 - 0.1 \text{ ККМ}_1$ установлено,

что $I_1/I_3 = 1.58$. Это согласуется с литературными данными [96]. При увеличении $C_{\text{ДСН}}$ до значений $C_{\text{ДСН}} = \text{ККМ}_1$ и $\sim 1.2 \text{ ККМ}_1$ наблюдалось уменьшение I_1/I_3 пирена в его водно-мицеллярных растворах до значений $I_1/I_3 = 1.10$ и 1.05 соответственно (см. рис. 3.10, б, кривая 1), что свидетельствует о солюбилизации пирена в гидрофобной части мицеллы (см. рис. 3.2, в). При этом роль мицелл ДСН состоит не только в концентрировании флуорофора и сближении компонентов системы, но и в повышении «жесткости» флуоресцирующих центров, удалении молекул воды из ближайшего окружения молекул пирена, экранировании его от посторонних тушителей и уменьшении вероятности безызлучательных переходов. Все это, естественно, способствует увеличению интенсивности флуоресценции пирена в водно-мицеллярных растворах ДСН при повышении концентрации ПАВ (см. рис. 3.10, а). При $C_{\text{ДСН}} > \sim 1.2 \text{ ККМ}_1$ значения I_1/I_3 пирена более не изменяются и лежат в пределах 1.03 ± 0.01 (см. рис. 3.10, б, кривая 1).

Индекс полярности микроокружения пирена, определенный по спектрам флуоресценции высушенной пленки ДАЦ после сорбционного концентрирования, имеет значение ~ 1.02 и не зависит от концентрации раствора ДСН, из которого осуществлялась сорбция этого ПАУ (см. рис. 3.10, б, прямая 2). Отметим, что при проведении процесса в тех же условиях, но с использованием Ц в качестве твердофазной матрицы, $I_1/I_3 = 1.15$. Это (наряду с результатами анализа сорбционных свойств пленки ДАЦ и Ц, см. п. 2.1.3, табл. 2.3) свидетельствует о том, что пленка ДАЦ является более гидрофобной матрицей, чем Ц, способствует увеличению интенсивности сигнала флуоресценции, что делает её применение в качестве твердофазной матрицы более привлекательным.

Для систем ЦТАВ + пирен и ТХ-100 + пирен зависимости $I_{\text{фл}} = f(\lambda)$ и $I_1/I_3 = f(C_{\text{ПАВ}})$ – аналогичные. Во всех случаях в диапазоне концентраций $C_{\text{ПАВ}} = 0.1 \text{ ККМ}_1 \sim 2 \text{ ККМ}_2$ наблюдали увеличение интенсивности флуоресценции пирена в растворе. Индекс полярности пирена, определенный по спектрам флуоресценции пленки ДАЦ после сорбционного концентрирования углеводорода из мицеллярных растворов ЦТАВ и ТХ-100, составил ~ 1.1 и ~ 1.02 соответственно.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в анализируемых многокомпонентных растворах образуются мицеллы ПАВ, солюбилизирующие молекулы гидрофобного пирена в своей внутренней неполярной углеводородной области (см. рис. 3.2, в). Причем в случае солюбилизации пирена в мицеллах ЦТАВ полярность микроокружения его молекул несколько выше, чем в мицеллах ДСН и ТХ-100. Последний факт, вероятно, может быть связан с тем, что мицеллы ЦТАВ более проницаемы для молекул воды, чем мицеллы ДСН и ТХ-100 [255, 256]. Выявлено, что уменьшение значений I_1/I_3 , наблюдаемое в спектрах флуоресценции пирена

в водно-мицеллярных средах ПАВ, можно описать следующим образом: ЦТАВ > ДСН > ТХ-100. Эффективность переноса энергии возрастает с повышением концентрации ПАВ. Максимальное 4-кратное увеличение флуоресценции наблюдалось в присутствии мицелл анионного ДСН.

На следующем этапе проведены оценки влияния концентрации ПАВ на люминесцентное определение пирена. На рис. 3.11 представлены гистограммы относительной интенсивности флуоресценции пирена в водных растворах ПАВ до и после сорбционной колонки, а также на пленке ДАЦ и для сравнения на Ц после сорбционного концентрирования. Относительную интенсивность флуоресценции ($I_{\text{фл. отн}}$) пирена в растворе определяли как $I_5/1000$, где I_5 – максимальное значение $I_{\text{фл}}$ пятой вибронной полосы спектра. Значение $I_{\text{фл. отн}}$ пирена в сорбированном состоянии на пленке ДАЦ определяли как I_5/I_5 (ККМ₂), на Ц – I_5/I_5 (ККМ₁), где I_5 (ККМ₂) и I_5 (ККМ₁) – значения I_5 пирена на твердофазной матрице после динамической сорбции водно-мицеллярных растворов ПАВ + пирен с $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_2$ и ККМ_1 соответственно. Выбор этих концентраций ПАВ обусловлен тем, что при данных условиях эксперимента реализуемая интенсивность флуоресценции пирена максимальна.

Значение $I_{\text{фл. отн}}$ исходных водно-мицеллярных растворов пирена, как и значение $I_{\text{фл}}$, зависит от концентрации ПАВ в системе, увеличиваясь с повышением $C_{\text{ПАВ}}$ (см. рис. 3.11, столбцы 1). Такая ситуация сохраняется при использовании ПАВ в диапазоне концентраций до $\text{ККМ}_2 - 2\text{ККМ}_2$. В качестве подтверждающего примера на рис. 3.11, б приведены данные для системы СТАВ + пирен в диапазоне концентраций $C_{\text{СТАВ}} = \text{ККМ}_1 - 2 \text{ККМ}_2$. При более высоких концентрациях ПАВ значение $I_{\text{фл. отн}}$ понижается. Пример приведен на рис. 3.11, в для раствора ТХ-100 + пирен в диапазоне $C_{\text{ТХ-100}} = \text{ККМ}_1 - 5 \text{ККМ}_2$.

После проведения сорбционного концентрирования из водно-мицеллярных сред используемых ПАВ относительная интенсивность флуоресценции пирена во всех растворах существенно уменьшается (см. рис. 3.11, столбцы 2). Это свидетельствует о высокой сорбционной способности пленки ДАЦ к мицеллам ПАВ + пирен и может быть обусловлено солюбилизацией пирена в гемимицеллах (агрегатах мицелл) ПАВ, формирующихся на поверхности сорбента. Визуализация агрегатов, образующихся на поверхности пленки ДАЦ после сорбционного концентрирования водно-мицеллярных растворов пирена, приведена на рис. 3.12. СЭМ-фотографии поверхности исходной пленки ДАЦ обсуждались в п. 2.1.3 (см. рис. 2.5 а, б).

Далее нами изучена флуоресценция пирена на пленке ДАЦ после предварительного твердофазного концентрирования ПАУ в его мицеллярной микрофазе (см. рис. 3.11, столбцы 3). Как и для растворов

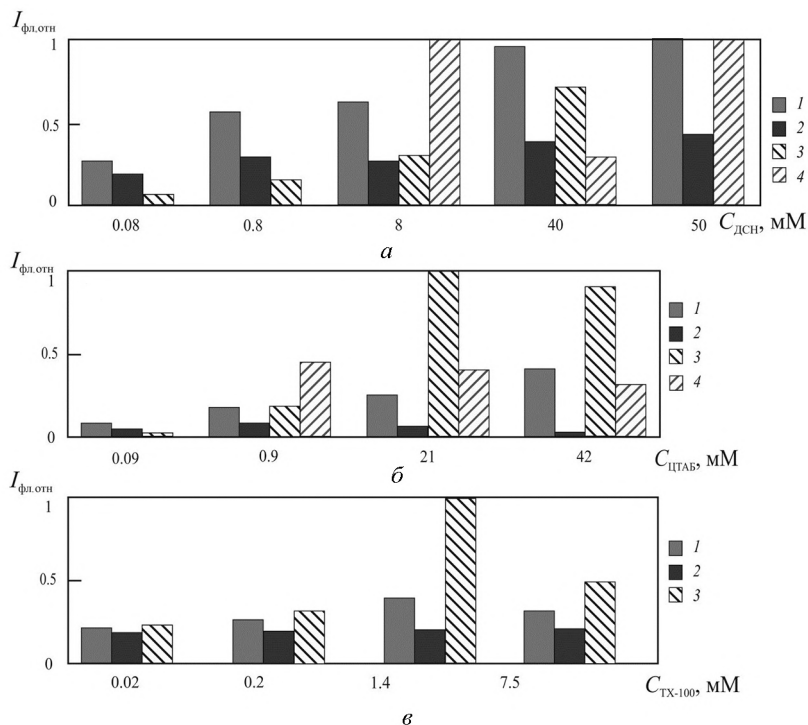


Рис. 3.11. Гистограммы относительной интенсивности флуоресценции пирена ($I_{\text{фл. отн}}$) в водных растворах ПАВ до (1) и после (2) сорбционной колонки при использовании пленки ДАЦ, а также на пленке ДАЦ (3) и Ц (4) после твердофазной сорбции при использовании: а – ДСН, б – ЦТАБ и в – Тритон Х-100

ПАВ + пирен, относительная интенсивность флуоресценции пирена на пленке увеличивается по мере повышения $C_{\text{ПАВ}}$. Максимальная интенсивность сигнала пирена на пленке наблюдается при концентрациях, близких к ККМ_2 . Например, для системы ДСН + пирен максимальное значение $I_{\text{фл. отн}}$ реализуется при $C_{\text{ДСН}} = 5 \text{ ККМ}_1 - \text{ККМ}_2$, ЦТАБ + пирен – при $C_{\text{ЦТАБ}} = \text{ККМ}_2 - 2 \text{ ККМ}_2$, ТХ-100 + пирен – при $\text{СТХ-100} = \text{ККМ}_2$. Практически при этих же концентрациях интенсивность сигнала пирена на твердофазной матрице становится выше значения аналогичного сигнала, характерного для исходного раствора. При дальнейшем повышении $C_{\text{ПАВ}}$ значение $I_{\text{фл. отн}}$ пирена в фазе ДАЦ понижается. При использовании Ц наибольшее значение относительной интенсивности флуоресценции пирена наблюдается при $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_1$ (см. рис. 3.11, столбцы 4).

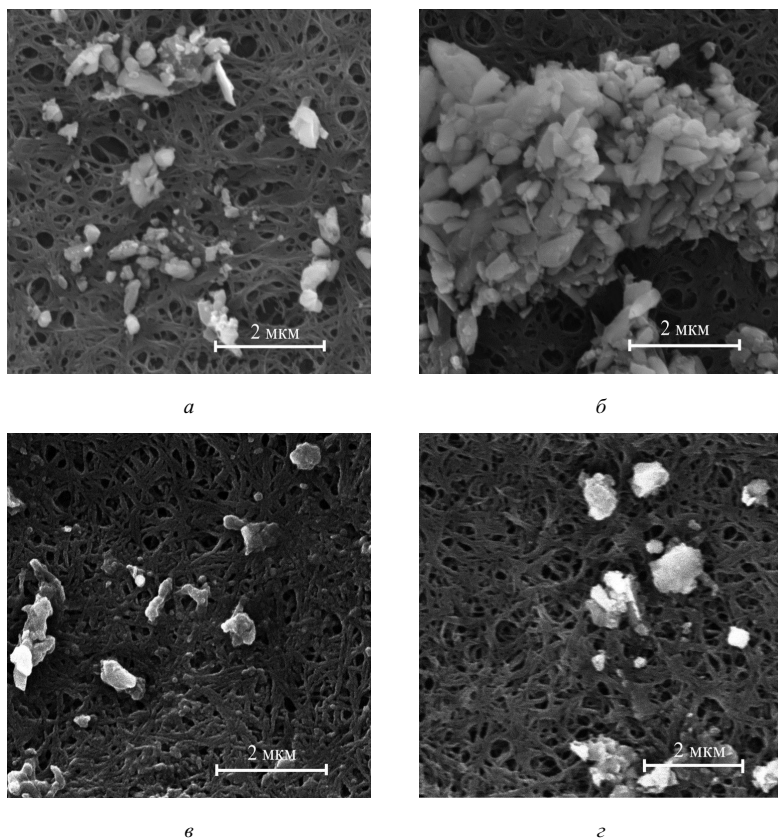


Рис. 3.12. СЭМ-фотографии поверхности пленок ДАЦ после сорбции мицелл ЦТАБ (*а*, *б*), ДСН (*в*) и ТХ-100 (*г*) с солюбилизированным пиреном при $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_2$ (*а*, *в*, *г*) и 2 ККМ_2 (*б*)

Концентрация и природа ПАВ в исследуемых системах существенно влияют и на степень извлечения пирена из водно-мицеллярного раствора (табл. 3.6). В принятых условиях эксперимента наибольшее значение R пирена при его сорбционном концентрировании из мицеллярных растворов на пленке ДАЦ достигается при $C_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}_1 - 2 \text{ ККМ}_2$, на Ц – только при концентрациях, равных ККМ_1 . При этом степень извлечения ПАУ в фазе Ц всегда ниже, чем в фазе ДАЦ.

Наибольшая степень извлечения пирена наблюдается при его сорбционном концентрировании на пленке ДАЦ из мицеллярных растворов ЦТАВ. Это позволяет предположить, что мицеллы ЦТАВ с со-

Таблица 3.6

Степень извлечения пирена из водных растворов ПАВ + пирен при сорбционном концентрировании на твердофазных матрицах

| ПАВ | $C_{\text{ПАВ}}$, мМ | ККМ | Степень извлечения пирена R , % | |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------|
| | | | Пленка ДАЦ | Целлюлоза |
| ДСН | 0.08 | 0.01 ККМ ₁ | 27±2.1 | 7±1.9 |
| | 0.8 | 0.1 ККМ ₁ | 48±2.2 | 30±4.4 |
| | 8 | ККМ ₁ | 58±2.2 | 50±4.0 |
| | 40 | 5 ККМ ₁ | 60±2.0 | 4±1.1 |
| | 50 | ККМ ₂ | 57±1.9 | – |
| ЦТАБ | 0.09 | 0.1 ККМ ₁ | 37±3.0 | – |
| | 0.9 | ККМ ₁ | 50±3.5 | 27±4.0 |
| | 21 | ККМ ₂ | 72±3.0 | 21±4.6 |
| | 42 | 2 ККМ ₂ | 95±3.3 | 20±4.5 |
| Тритон ТХ-100 | 0.02 | 0.1 ККМ ₁ | 14±2.2 | – |
| | 0.2 | ККМ ₁ | 27±2.1 | – |
| | 1.4 | ККМ ₂ | 50±2.0 | – |
| | 7.5 | 5 ККМ ₂ | 32±2.0 | – |

любилизированными молекулами пирена, имеющие локализованный положительный заряд на границе раздела мицеллярная микропсевдофаза–водная фаза, лучше сорбируются на отрицательно заряженной поверхности пленки ($\xi = -31.5 \pm 2.5$ мВ, см. табл. 2.3), по сравнению с мицеллами ДСН и ТХ-100.

Сравнительно высокие значения R (более 50%) при сорбционном концентрировании на пленке ДАЦ из водно-мицеллярных растворов отрицательно заряженного ДСН с $C_{\text{ДСН}} = \text{ККМ}_1 - \text{ККМ}_2$ обусловлены, вероятно, перезарядкой (смена знака электрического потенциала) поверхности полимерной матрицы из-за адсорбции поверхностно-активного аниона. Аналогичное изменение знака электрического потенциала с отрицательного на положительный с переходом через изоэлектрическое состояние описано в работе [137] для волокон целлюлозы (исходных и покрытых пленкой ДАЦ) в растворах низко- и высокомолекулярных ПАВ.

При использовании неионогенного ТХ-100 значение степени извлечения пирена, равное 50%, наблюдается лишь для $C_{\text{ТХ-100}} = \text{ККМ}_2$. Но при использовании меньшей концентрации пирена 0.2 мкМ и $C_{\text{ТХ-100}} = 10$ мМ (см. табл. 3.4) степень извлечения пирена достигала 84%, и на пленках ДАЦ был получен сигнал ТФЛ наибольшей интенсивности (см. рис. 3.9, в).

Отмечено, что степень извлечения пирена целлюлозной матрицей в аналогичных условиях существенно ниже. Коммерческая мембрана ДАЦ свойство сорбционного концентрирования пирена из водно-мицеллярных сред не проявляет.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что пленки ДАЦ проявляют высокую сорбционную способность к мицеллам ДСН, ЦТАВ и ТХ-100 с солюбилизированным пиреном. Установлено, что в водно-мицеллярных средах в диапазоне концентраций $C_{\text{ПАВ}} = 0.01 \text{ ККМ}_1 - 2 \text{ ККМ}_2$ флуоресценция пирена увеличивается в 2–4 раза. Использование организованных сред снижает индекс полярности пирена в рабочих растворах, что объясняется уменьшением вероятности безызлучательных переходов вследствие понижения полярности ближайшего микроокружения молекул этого ПАУ.

Сорбционное концентрирование пирена из водно-мицеллярных сред на пленке ДАЦ сопровождается формированием на поверхности сорбента гемимицелл ПАВ с солюбилизированным пиреном. Это приводит к повышению «жесткости» флуоресцирующих центров и значительному увеличению интенсивности флуоресценции ПАУ на твердофазной матрице. Установлено, что максимальный сигнал флуоресценции пирена на пленках ДАЦ наблюдается при концентрациях ПАВ в растворах, соответствующих ККМ_2 .

Таким образом, твердофазная сорбция пирена на пленках ДАЦ с применением мицеллярных растворов ЦТАВ, ДСН, ТХ-100 может быть использована для количественного определения ПАУ методом ТФЛ [257]. Наибольшая степень извлечения пирена достигается при использовании мицеллярных растворов катионного ЦТАВ. При этом использование пленок ДАЦ весьма перспективно, поскольку сорбент доступен, дешев, практически не набухает в воде, а сорбированный пирен интенсивно люминесцирует на пленке. Это позволяет применять пленку ДАЦ для сочетания двух функций – извлечения пирена из водных сред и его определения сорбционно-люминесцентным методом. Данные матрицы могут быть использованы для разработки сенсорных систем для проведения экологического мониторинга водных сред, в фармакологических и токсикологических исследованиях.

Глава 4

ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЦ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАРЕНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В настоящее время значительное внимание уделяется проблеме загрязнения природных вод стойкими токсичными веществами, к которым относятся ПАУ. Основными путями поступления данных веществ в водные среды являются атмосферный перенос и загрязнения нефтью и нефтепродуктами [47, 48, 62, 75, 76]. ПАУ находятся в воде в растворенном виде и во взвешях, растворимость полиаренов увеличивается в присутствии различных органических веществ (растворителей, компонентов нефти, ПАВ) [21, 50]. Происходит постоянный обмен ПАУ между водой и донными осадками, последние могут являться источником вторичного загрязнения воды токсикантами [60].

О степени загрязнения водных систем полиаренами говорят результаты мониторинга содержания растворенных и взвешенных форм ПАУ в реках различных стран [62]. Так, в наиболее загрязненной р. Перл (Китай) обнаружено 16 представителей ПАУ, концентрация растворенных полиаренов составила 92–431 нг/л, взвешенных – 691–6457 нг/л. В р. Амур (Россия) обнаружено 10 ПАУ, содержание растворенных – 24–90 нг/л, взвешенных – 6–13 нг/л. В России содержание различных ПАУ в природных водах не нормируется. Известно только, что ПДК бензо(а)пирена в воде центральных систем водоснабжения составляет 0.005 мкг/л (СанПиН 2.1.4.1074–01). Поэтому представленные данные свидетельствуют о том, что загрязнение рек можно оценить как очень высокое. Его последствием может стать не только занос ПАУ в системы питьевого водоснабжения, но также

накопление токсикантов гидробионтами (моллюсками, рыбой) [86, 87] и поступление с пищей в организм человека.

Таким образом, контроль ПАУ в водных объектах представляется важной задачей обеспечения экологической безопасности населения. Для проведения мониторинговых исследований актуальной остается проблема разработки метода экспресс-анализа ПАУ, применимого вне стационарных аналитических лабораторий, не требующего дорогостоящего оборудования, реагентов и расходных материалов. Анализ литературных данных показывает стремление авторов многочисленных работ в этой области к сокращению и упрощению процесса пробоподготовки при выполнении анализа ПАУ (например, активное применение ТФЭ и ТФЛ), а также использование различных приемов математической обработки спектров люминесценции аналитов.

4.1. Разработка условий сорбционно-люминесцентного анализа пирена в водных средах с использованием пленочных матриц из диацетата целлюлозы

4.1.1. Подбор условий концентрирования пирена на матрицах диацетата целлюлозы

В представленных выше исследованиях показано, что наиболее высокую эффективность сорбции ПАУ с последующим получением интенсивного аналитического сигнала флуоресценции при комнатной температуре в фазе сорбента проявляют пленки ДАЦ. Поэтому для разработки качественного и количественного способа определения ПАУ в водных средах нами были выбраны данные пленочные матрицы. В экспериментах использовали пленки ДАЦ размером 1×1 см, масса сорбента составила 8.0 ± 2.5 мг.

Все исследования, описанные в гл. 4, проводили на спектрофлуориметре Флюорат-0.2-Панорама, традиционно используемом в эколого-аналитической практике для анализа нефтепродуктов и различных органических веществ в водных средах. Флуоресценцию вещества в твердой фазе определяли с помощью держателя для твердых образцов. Применимость данного оборудования доказана экспериментально путем сравнения спектров пирена, снятых в водных растворах при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм на приборах с различным разрешением (рис. 4.1). В спектре пирена, полученном на приборе Perkin-Elmer с чувствительностью 0.5 нм (исследования гл. 3), различимы все пять полос, соответствующие литературным данным [242]. В спектре пирена, полученном на приборе Флюорат-0.2-Панорама, хорошо различимы только два пика – первый и пятый, по интенсивности последнего определяют концентрацию данного вещества. Длины волн максимумов первой

и пятой полос спектров, снятых на обоих приборах, совпадают. Таким образом, содержание пирена в системе можно анализировать на более дешевом и простом в обращении приборе, широко используемом в лабораторной практике, в том числе в передвижных экологических лабораториях [258].

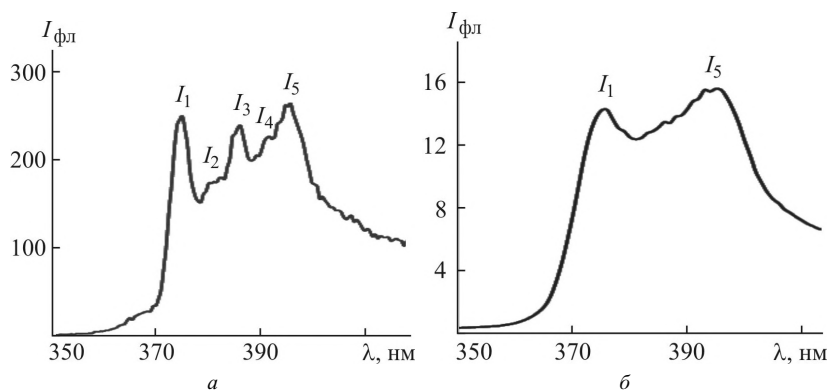


Рис. 4.1. Спектры флуоресценции пирена (10^{-6} М) в водном растворе, полученные на приборах с разным разрешением: *а* – люминесцентный спектрометр LS 55 Perkin-Elmer (США), точность установки длины волны 0.5 нм, высокая чувствительность; *б* – Флюорат-0.2-Панорама, точность установки длины волны 1 нм, низкая чувствительность

Как отмечалось ранее, сложность определения ПАУ в объектах окружающей среды обусловлена их низкими концентрациями и многокомпонентным составом анализируемых смесей, т. е. разрабатываемые способы анализа должны обладать высокой чувствительностью и селективностью. В связи с этим перед нами стояла задача подобрать условия концентрирования пирена на пленках ДАЦ из сильноразбавленных водных сред, в которых флуоресценция люминофора не регистрируется.

Поскольку пирен малорастворим в воде, его модельные водные растворы готовили методом последовательного разведения водой 10^{-5} М раствора пирена в этаноле. Водно-мицеллярные растворы пирена готовили в $1.4 \cdot 10^{-3}$ М растворе ТХ-100 с использованием ультразвукового воздействия, концентрация ПАВ соответствовала ККМ₂ (см. табл. 3.3). Сорбцию пирена на пленки ДАЦ проводили, как описано в п. 3.1.

На первом этапе установили, что в растворах с концентрацией пирена 10^{-7} М флуоресцентный сигнал зонда мало отличается от фоновых значений. В растворах с содержанием пирена $5 \cdot 10^{-8}$ М флуоресцентный сигнал отсутствует (рис. 4.2, кривая 3), однако сорбционное

концентрирование пирена из данных растворов на матрицу ДАЦ приводит к появлению сигнала люминофора в фазе сорбента (кривая 1). Следовательно, метод ТФЛ весьма перспективен для разработки методик определения малых концентраций (менее 10^{-7} М) пирена в водных средах.

В п. 3.2 показано, что применение мицеллярных растворов ПАВ приводит к улучшению показателей сорбции пирена (концентрация зонда составляла 5×10^{-8} М) на пленку ДАЦ, что позволяло контролировать процесс сорбции вещества по изменению интенсивности его флуоресценции в сорбате. В соответствии с задачей исследований необходимо было оценить влияние мицеллярной среды на интенсивность флуоресценции пирена, сорбированного на пленку ДАЦ, при его концентрации в сорбате 10^{-7} М и ниже. На рис. 4.3 приведены спектры ТФЛ пирена на пленке ДАЦ после его сорбционного концентрирования из водно-этанольных и водно-мицеллярных растворов с содержанием вещества 10^{-7} М. Видно, что интенсивность флуоресценции пирена в фазе ДАЦ практически не зависит от присутствия ПАВ в сорбате.

Полученные нами результаты отличаются от данных, приведенных в работах [154, 168], где показано, что при сорбции пирена из растворов с концентрацией вещества $5 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-8}$ М на целлюлозные матрицы наблюдается повышение сигнала ТФЛ (приблизительно в 2 раза) при переходе от водных растворов к мицеллярным. Авторами [169] проведена оценка площади поверхности целлюлозы, покрытой ассоциатами

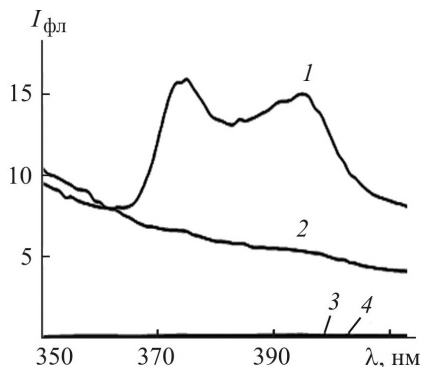


Рис. 4.2. Спектры флуоресценции: пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из водно-этанольного раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-8}$ М (1), матрицы ДАЦ (2), пирена в водно-этанольном растворе с концентрацией $5 \cdot 10^{-8}$ М (3) и водно-этанольного раствора (4); $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм

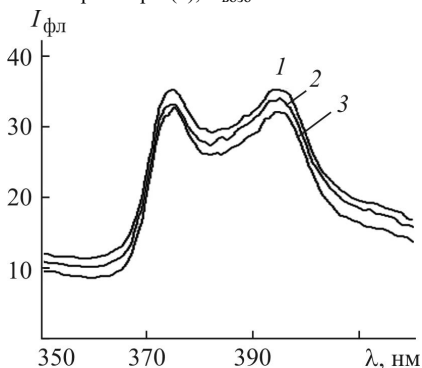


Рис. 4.3. Спектры флуоресценции пирена на матрице ДАЦ после сорбции из растворов с концентрацией зонда 10^{-7} М с содержанием 0.5% этанола (1), 0.5% этанола и $1.4 \cdot 10^{-3}$ М TX-100 (2), $1.4 \cdot 10^{-3}$ М TX-100 (3); $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм

ПАВ с пиреном, и поверхности, занятой мигрировавшими из мицелл молекулами зонда. При концентрации пирена 10^{-3} М соотношение площадей различалось в 3.3 раза, что свидетельствует о конкуренции двух процессов сорбции: пирена в составе мицелл и молекулярно растворенного пирена из водного раствора. Те же заключения могут быть сделаны на основании полученных нами СЭМ-фотографий поверхности пленок ДАЦ после сорбции мицелл ПАВ с солюбилизированным пиреном (см. рис. 3.11), из которых видно, что только часть поверхности матрицы занята конгломератами мицелл, большая часть – свободна. Поскольку пленка ДАЦ является более гидрофобной и полярной, чем целлюлозная матрица (см. табл. 2.2), сродство пирена к поверхности ДАЦ должно быть выше, чем к поверхности целлюлозы. Следовательно, сорбционное концентрирование пирена из водной среды на ДАЦ будет более эффективным, чем на целлюлозе, а влияние мицеллярных сред на этот процесс при низких концентрациях пирена будет проявляться в меньшей степени. Кроме того, образование конгломератов мицелл на поверхности пленки ДАЦ может приводить к экранированию молекул пирена, находящихся в мицеллах, и снижению интенсивности сигнала ТФЛ, что и регистрируется нами экспериментально. Таким образом, применение ПАВ для сорбции пирена на ДАЦ при низком содержании вещества в водной среде, на наш взгляд, нецелесообразно.

Сравнение динамических и статических условий сорбции пирена из водно-спиртовых сред на матрицу ДАЦ, варьирование времени проведения сорбционного процесса выявили, что интенсивность ТФЛ пирена на матрице ДАЦ возрастает при увеличении времени сорбции вещества до 30 мин при проведении сорбции в динамическом режиме. Предварительное кондиционирование сорбента в водно-этанольной среде, по аналогии с ТФЭ, приводит к ухудшению результатов ТФЛ-анализа.

4.1.2. Модификация матрицы диацетата целлюлозы с использованием поверхностно-активного вещества

С целью увеличения чувствительности определения пирена методом ТФЛ нами проводилась модификация полимерной матрицы ДАЦ в процессе ее изготовления с использованием ТХ-100 [259, 260]. Было предположено, что ПАВ, введенное непосредственно в матрицу, будет, с одной стороны, способствовать более эффективной сорбции пирена из водных сред, с другой стороны – не создавать экранирующего эффекта для люминесценции зонда. Пленочные образцы формовали, как описано в п. 2.1.2, используя вместо воды водно-мицеллярные растворы ТХ-100 разной концентрации: KKM_1 , KKM_2 , $50 KKM_2$, $100 KKM_2$

и 350 ККМ₂. Сорбцию пирена на модифицированные пленки проводили из водно-этанольной среды, концентрация зонда в растворе составляла 10^{-6} М.

Оказалось, что способность пирена к сорбции и ТФЛ на матрицах ДАЦ зависит от содержания в них ПАВ (рис. 4.4). Наибольший сигнал флуоресценции пирена в фазе сорбента получен при содержании модификатора в формовочном растворе 0.26 мас.% (50 ККМ₂). При дальнейшем увеличении концентрации ТХ-100 в матрице интенсивность флуоресценции зонда и, соответственно, сорбционная способность пленки ДАЦ резко уменьшаются.

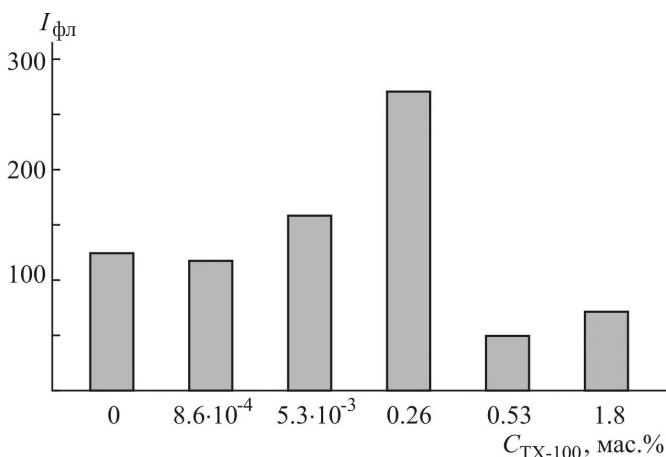


Рис. 4.4. Влияние содержания ТХ-100 в формовочном растворе на интенсивность ТФЛ пирена на пленке ДАЦ; в качестве сорбата использовали водно-этанольные растворы пирена концентрации 10^{-6} М, $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 394$ нм

Для выяснения чувствительности ТФЛ определения пирена проведена сорбция вещества из его 10^{-6} – 10^{-9} М водно-этанольных растворов на пленки ДАЦ, в том числе модифицированные ПАВ (с добавкой 0.26 мас.% ТХ-100), и сняты спектры ТФЛ пирена на матрицах. Значения интенсивности ТФЛ пирена на матрицах ДАЦ приведены в табл. 4.1. Можно констатировать, что модификация пленки ДАЦ введением в ее состав ТХ-100 позволяет увеличить интенсивность сигнала флуоресценции и снизить предел обнаружения пирена методом ТФЛ до концентрации 10^{-9} М.

Таким образом, применение ТХ-100 в качестве модификатора пленок ДАЦ позволяет получить более интенсивный сигнал ТФЛ пирена

Таблица 4.1

Значения интенсивности ТФЛ пирена, сорбированного на матрицы ДАЦ из водно-этанольных сред с различной концентрацией люминесцентного зонда

| Концентрация пирена в сорбате, М | $I_{\text{фл}}$ пирена в твердой фазе сорбента, $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{фл.}} = 394$ нм | |
|----------------------------------|---|-------------------------------------|
| | Пленка ДАЦ | Пленка ДАЦ, модифицированная TX-100 |
| 10^{-6} | 122 ± 5 | 270 ± 7 |
| 10^{-7} | 38 ± 3 | 100 ± 5 |
| 10^{-8} | 5 ± 1 | 44 ± 3 |
| 10^{-9} | – | 21 ± 3 |

в сорбированном состоянии и существенно увеличить чувствительность метода.

4.1.3. Исследование влияния растворителя на сорбцию и твердофазную люминесценцию пирена

Известно, что природа растворителя в значительной степени оказывает влияние как на процессы сорбции [155, 197, 261], так и на интенсивность люминесценции [166, 197, 262–265] большинства веществ. Поэтому нами исследовалось [266, 267] влияние природы растворителя пирена на его сорбцию и твердофазную люминесценцию на матрице ДАЦ.

В данных экспериментах использовали растворы пирена в водно-органических средах с концентрацией вещества 10^{-6} , 10^{-7} и 10^{-8} М. В качестве второго компонента растворяющей среды выбраны такие растворители, как ацетонитрил, этанол, диметилсульфоксид (ДМСО) и диоксан. Выбор данных органических жидкостей обусловлен растворимостью в них пирена и других ПАУ, а также их высокой растворимостью в воде. Физико-химические свойства и токсичность данных жидкостей приведены в табл. 4.2 [197, 268]. Исходные растворы готовили растворением пирена в соответствующем растворителе, рабочие растворы получали последовательным разведением водой исходных растворов. Концентрация растворителя в наиболее концентрированном водном растворе пирена составила 0.2 об. %.

На диаграмме рис. 4.5 приведен сравнительный анализ интенсивности ТФЛ пирена на пленке ДАЦ после сорбции из водно-органических растворов. Как видно, при концентрации пирена 10^{-8} М добавки органического растворителя и его природа слабо влияют на интенсивность ТФЛ вещества. При большей концентрации пирена наблюдаются существенные отличия интенсивности ТФЛ в зависимости от природы используемого растворителя. При концентрации пирена 10^{-7} М наибольший сигнал флуоресценции зафиксирован в случае применения

для растворения зонда смеси вода–ДМСО, при 10^{-6} М – водно-этанольной среды.

Из полученных данных следует, что высокая интенсивность флуоресценции пирена на пленке ДАЦ реализуется при использовании для растворения люминофора таких органических растворителей, как

Таблица 4.2

Физико-химические свойства и токсичность используемых растворителей

| Растворитель | ММ, г/моль | $T_{\text{кип}},$ °С | $\rho^*,$ г/см ³ | ϵ_r^* | $\mu \times$ $\times 10^{30}^*,$ Кл·м | $E_T^N^*$ | β^* | α^* | ЛД ₅₀ , мг/кг [268] |
|--------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|----------------|---|-----------|-----------|------------|--------------------------------------|
| Вода | 18 | 100.0 | 1.0000 | 78.30 | 5.9 | 1.000 | – | 1.17 | – |
| Этанол | 46 | 78.3 | 0.7893 | 24.55 | 5.8 | 0.654 | – | 0.83 | 10300 |
| Ацетонитрил | 41 | 81.6 | 0.7875 | 35.94 | 11.8 | 0.460 | 0.31 | – | 2460 |
| ДМСО | 78 | 189.0 | 1.1004 | 46.46 | 13.5 | 0.444 | 0.76 | – | 20000 |
| Диоксан | 88 | 101.3 | 1.0330 | 2.21 | 1.5 | 0.164 | 0.37 | – | 5170 |

Примечание. *Значения физико-химических параметров приведены по данным [197]: ρ – плотность, ϵ_r – диэлектрическая проницаемость, μ – дипольный момент, E_T^N – эмпирический параметр полярности растворителя, β и α – сольватохромные параметры Камлета – Тафта (β – параметр основности растворителя как донора водородной связи, α – параметр кислотности растворителя как акцептора водородной связи).

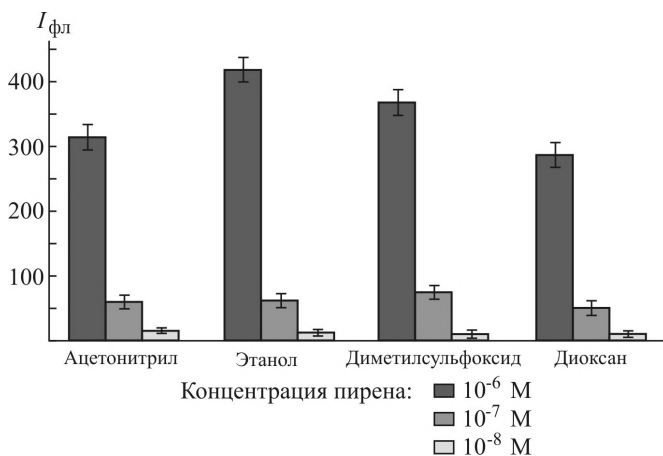


Рис. 4.5. Влияние органического растворителя на интенсивность ТФЛ пирена на матрице ДАЦ при его сорбции из водных сред, содержащих ацетонитрил, этанол, диметилсульфоксид и диоксан; в качестве сорбента использовали растворы пирена концентрации 10^{-6} , 10^{-7} и 10^{-8} М в водно-органической смеси; $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 394$ нм

ДМСО и этанол. Использование этих растворителей в аналитической практике более предпочтительно и вследствие их наименьшей токсичности (см. табл. 4.2).

Далее проведена оценка влияния концентрации ДМСО и этанола в водно-органическом сорбате на интенсивность ТФЛ пирена на матрице. В данных экспериментах использовали 10^{-7} М растворы пирена, зонд сорбировали на пленки ДАЦ и снимали спектры флуоресценции вещества в твердой фазе матрицы. Установлено, что наиболее высокие значения интенсивности ТФЛ пирена реализуются при содержании в сорбате 1.2 – 4.2 об.% органического растворителя (табл. 4.3). При этом интенсивность сигнала ТФЛ пирена, сорбированного из водной среды с добавкой ДМСО, в среднем в 1.7 раз выше по сравнению с добавкой этанола.

Таблица 4.3

Значения интенсивности ТФЛ пирена, сорбированного на матрицы ДАЦ из водно-органических сред с различной концентрацией растворителя

| Концентрация растворителя в водно-органической среде (сорбате), об.% | $I_{\text{фл}}$ пирена в твердой фазе матрицы после сорбции из водно-органического сорбата, $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 394$ нм | |
|--|--|-------------|
| | Вода + этанол | Вода + ДМСО |
| 0.2 | 72 ± 4 | 80 ± 5 |
| 1.2 | 121 ± 5 | 204 ± 7 |
| 2.2 | 109 ± 6 | 195 ± 6 |
| 4.2 | 114 ± 5 | 188 ± 6 |
| 6.2 | 104 ± 4 | 150 ± 7 |
| 10.0 | 92 ± 3 | 132 ± 5 |
| 15.0 | 87 ± 5 | 126 ± 5 |
| 20.0 | 83 ± 6 | 98 ± 6 |

Вероятно, процессы сольватации пирена в бинарной среде вода–ДМСО приводят к более эффективному концентрированию зонда на гидрофобной полярной матрице ДАЦ. Анализ физико-химических свойств данного растворителя (см. табл. 4.2) показывает, что ДМСО по сравнению с этанолом обладает более высокой диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом. Вместе с тем, судя по эмпирическому параметру E_T^N , полярность ДМСО гораздо ниже, чем у этанола. Кроме того, он является акцептором водородной связи ($\beta = 0.73$), а этиловый спирт – донором ($\alpha = 0.86$), т. е. протонным растворителем. Известно, что при использовании бинарной растворяющей смеси происходит избирательная сольватация вещества – образование сольватной оболочки около молекулы растворенного компонента происходит за счет молекул предпочтительного растворителя [197]. Пирен – гидрофобное, неполярное соединение, планарное, с распределенной по всей

молекуле электронной плотностью [245]. В водной среде ДМСО благодаря своему химическому строению и указанным физико-химическим свойствам (ϵ_r , μ) является более эффективным сольватирующим агентом пирена, чем этанол. В водном растворе сольватная оболочка из молекул ДМСО имеет свою микрополярность, которая, вероятно, и влияет на сорбционные процессы. Возможно также, что способность ДМСО быть акцептором водородной связи (за счет группы $-S=O$) определяет эффективность концентрирования пирена на поверхности матрицы ДАЦ, содержащей свободные гидроксильные группы – доноры водородной связи. Объяснение обнаруженного явления, конечно же, требует дополнительных исследований. Необходимо также отметить, что увеличение содержания ДМСО в водной среде более 20 об.% приводит к изменению свойств пленки ДАЦ, что негативно сказывается на результатах ТФЛ-анализа.

Таким образом, небольшие добавки ДМСО способствуют наиболее эффективной сорбции пирена из водной среды на пленку ДАЦ с целью определения данного зонда по ТФЛ-сигналу. Оптимальный концентрационный диапазон ДМСО в водной среде составляет 1.2–4.2 об.%.

4.1.4. Определение пирена в модельных водных растворах методом твердофазной люминесценции

Для определения возможности количественного анализа пирена в водных средах была проанализирована интенсивность флуоресценции пирена в фазе сорбента в зависимости от его концентрации в водных растворах, содержащих 1.2 об.% ДМСО в качестве растворяющей ПАУ добавки. Диапазон концентрации пирена был расширен до 10^{-8} – 10^{-13} М. Динамическую сорбцию пирена из растворов на матрицы ДАЦ проводили пропусканием 10 мл раствора зонда через сорбционную колонку со скоростью 1 капля/с. Каждый раствор пропускали через сорбент не менее пяти раз. Пленки с сорбированным пиреном высушивали при комнатной температуре до постоянной массы, после чего снимали спектры ТФЛ в диапазоне $\lambda = 350$ – 450 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм. Зависимость $I_{\text{фл}} = f(-\lg C)$ строили по значениям интенсивности пятой полосы спектра флуоресценции пирена при $\lambda_{\text{фл}} = 394$ нм (см. рис. 4.1, б).

Установлено, что в диапазоне концентрации пирена 10^{-8} – 10^{-10} М зависимость $I_{\text{фл}} = f(-\lg C)$ имеет практически прямолинейный характер (рис. 4.6). При снижении концентрации пирена в сорбате до 10^{-13} М интенсивность ТФЛ-сигнала имеет очень низкие значения и мало изменяется. При дальнейшем снижении концентрации пирена сигнал на матрице не обнаружен. Таким образом, предел обнару-

жения пирена в принятых условиях эксперимента составил 10^{-13} М ($2 \cdot 10^{-11}$ г/л).

При построении градуировочного графика (зависимости $I_{\text{фл}} = f(-\lg C)$) молярную концентрацию пирена переводили в массовую – традиционно используемую в гостированных методиках анализа ПАУ. Из рис. 4.7 видно, что пропорциональность между интенсивностью ТФЛ пирена в бинарной смеси вода–ДМСО и его содержанием в сорбате (логарифмическая шкала) наблюдается в диапазоне концентрации $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-8}$ г/л ($10^{-8} - 10^{-10}$ М). Данные статистической обработки результатов эксперимента представлены в табл. 4.4.

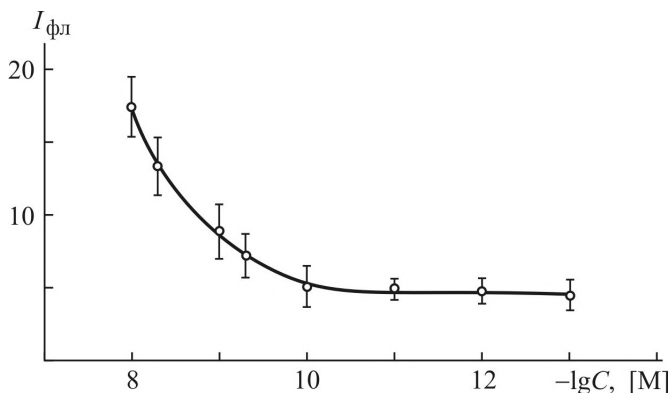


Рис. 4.6. Концентрационная зависимость интенсивности ТФЛ пирена на матрицах ДАЦ в полулогарифмических координатах; в качестве сорбата использовали растворы пирена в бинарном растворителе вода–диметилсульфоксид (1.2 об.%); значения $I_{\text{фл}}$ определены при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 394$ нм

Таким образом, нами построена зависимость сигнала ТФЛ от концентрации пирена в сорбате. Зависимость $I_{\text{фл}} = f(-\lg C)$ имеет линейный характер в диапазоне концентрации пирена $2 \cdot 10^{-6} - 2 \times 10^{-8}$ г/л. Чувствительность детекции вещества зафиксирована на уровне $2 \cdot 10^{-11}$ г/л, что ниже ПДК наиболее токсичного ПАУ – бензо(а)пирена в питьевой воде. Можно констатировать, что применение разработанных нами матриц ДАЦ и условий ТФЛ-анализа позволяет определять следовые количества ПАУ в объектах окружающей среды.

Поскольку пирен является аналогом бензо[а]пирена, данный способ анализа может быть предложен для проведения скрининга водных проб на содержание токсиканта с последующим его количественным определением в положительных пробах с помощью общепринятых методик ВЭЖХ или ГХ-МС. Таким способом можно упростить и зна-

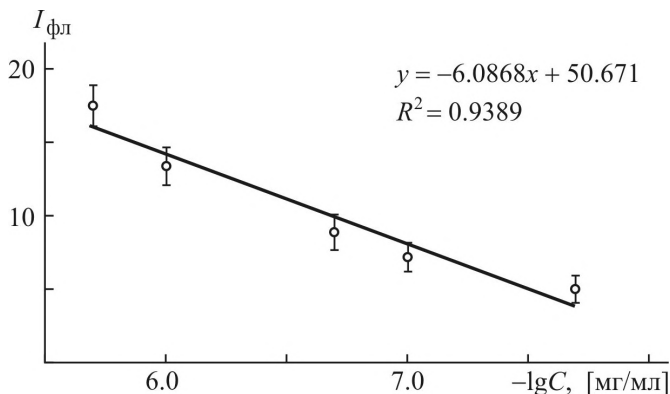


Рис. 4.7. Градуировочная зависимость интенсивности ТФЛ пирена от логарифма его концентрации в бинарном растворителе вода–диметилсульфоксид (1.2 об.%); значения $I_{\text{ФЛ}}$ определены при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{ФЛ}} = 394$ нм

Таблица 4.4

Данные статистической обработки концентрационной зависимости интенсивности ТФЛ пирена на матрицах ДАЦ (см. рис. 4.7)

| Концентрация пирена | | Статистические параметры* | | | | |
|---------------------|--------------------|---------------------------|----------|-----|------|------|
| C , мг/мл | $-\lg C$, [мг/мл] | $\bar{X}(I_{\text{ФЛ}})$ | σ | N | d | p |
| $2 \cdot 10^{-6}$ | 5.7 | 17.47 | 2.12 | 10 | 1.31 | 0.05 |
| 10^{-6} | 6.0 | 13.37 | 1.97 | 10 | 1.22 | 0.05 |
| $2 \cdot 10^{-7}$ | 6.7 | 8.87 | 1.87 | 10 | 1.15 | 0.05 |
| 10^{-7} | 7.0 | 7.17 | 1.51 | 10 | 0.93 | 0.05 |
| $2 \cdot 10^{-8}$ | 7.7 | 5.02 | 1.43 | 10 | 0.89 | 0.05 |

Примечание. * \bar{X} – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, N – объем выборки, d – доверительный интервал, p – критический уровень значимости.

чительно удешевить рутинные процедуры, принятые в экологическом мониторинге.

4.2. Спектрально-кинетические характеристики полиароматических углеводов, сорбированных на матрицы диацетата целлюлозы в индивидуальном состоянии и в смеси

В списке ПАУ, подлежащих обязательному контролю, утвержденном Агентством по охране окружающей среды США, находятся 16 соединений (см. табл. 1.1). Включение в данный список соединений, не обладающих канцерогенной и мутагенной активностью, обусловле-

но их доминирующим содержанием в выбросах ряда технологических процессов и, следовательно, возможностью установления источника загрязнения при их определении в исследуемых объектах. Так, пирен и флуорантен не обладают канцерогенной активностью, но относятся к основным компонентам (фракции ПАУ) продуктов пиролиза органического топлива.

В России в объектах окружающей среды и продуктах питания контролируют содержание бензо(а)пирена. Из всех ПАУ он обладает наиболее выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами. Данные о его наличии характеризуют уровень токсичности объекта, однако не позволяют однозначно судить об источнике загрязнения, поскольку бензо(а)пирен присутствует в продуктах горения самых разных материалов.

Нами исследована возможность определения различных ПАУ (перечень приведен в табл. 4.5) по их ТФЛ на поверхности матрицы ДАЦ [269–271]. В экспериментах использовали растворы ПАУ в дихлорметане с концентрацией 1.0 – 10.0 г/л (стандартные образцы ПАУ, «Sigma», США). Рабочие растворы с концентрацией 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-4} г/л готовили последовательным разбавлением стандартных растворов этиловым спиртом до достижения концентрации 10^{-2} – 10^{-3} г/л, далее – последовательным разбавлением водой, учитывая растворимость ПАУ в воде. Сорбцию веществ из водных растворов на матрицы ДАЦ проводили в динамическом режиме (см. п. 3.1).

Спектр флуоресценции вещества регистрировали, используя для каждого ПАУ характеристическую $\lambda_{\text{возб}}$. Интенсивность флуоресценции ПАУ в водной среде и в твердой фазе ДАЦ в зависимости от концентрации вещества в сорбате определяли при характеристической $\lambda_{\text{фл}}$ (см. табл. 4.5).

Установлено, что в условиях динамической сорбции ПАУ на матрицы ДАЦ из водно-этанольных растворов интенсивность ТФЛ сигнала 13 соединений оказалась гораздо выше, чем интенсивность их флуоресценции в водной среде. Из данных табл. 4.5 видно, что чувствительность определения ПАУ с тремя циклами в водной среде методом ТФЛ ограничена концентрацией порядка 10^{-4} г/л. Большинство ПАУ с четырьмя циклами определяются методом ТФЛ в концентрациях 10^{-4} – 10^{-5} г/л, отдельные представители (в частности, пирен) – во всем диапазоне исследуемых концентраций (10^{-4} – 10^{-6} г/л). Исключение из перечня исследованных ПАУ составляет хризен, для которого ТФЛ сигнал не получен. Большинство ПАУ с пятью циклами определяются методом ТФЛ в водной среде в концентрациях порядка 10^{-4} г/л, отдельные представители (бензо(к)флуорантен и бензо(а)пирен) – во всем диапазоне исследуемых концентраций (10^{-4} – 10^{-6} г/л). Наименьшую

Таблица 4.5

Спектральные характеристики люминесценции ПАУ, значения интенсивности их флуоресценции в водной среде и на матрице ДАЦ

| № | Соединение (ПАУ) | $\lambda_{\text{возб.}}$ нм | $\lambda_{\text{фл.}}$ нм | Диапазон $\lambda_{\text{фл.}}$, нм | $I_{\text{фл}}$ ПАУ | | | | | |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-----------|
| | | | | | В водном растворе | | | На матрице ДАЦ | | |
| | | | | | Концентрация ПАУ, г/л | | | | | |
| | | | | | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| Трициклические ПАУ | | | | | | | | | | |
| 1 | Фенантрен | 248 | 366 | 310–410 | 8.8 | – | – | 17.1 | – | – |
| 2 | Флуорен | 261 | 308 | 280–380 | 17.2 | – | – | 13.8 | – | – |
| 3 | Антрацен | 343 | 402 | 360–450 | – | – | – | 3.5 | – | – |
| 4 | Аценафтен | 290 | 324 | 305–395 | 2.2 | – | – | 2.2 | – | – |
| 5 | Аценафтилен | 292 | 324 | 310–400 | – | – | – | – | – | – |
| Тетрациклические ПАУ | | | | | | | | | | |
| 6 | Пирен | 320 | 394 | 350–420 | 2.4 | 0.6 | – | 19.9 | 3.9 | 1.4 |
| 7 | Флуорантен | 287 | 460 | 390–550 | 1.8 | 0.4 | – | 23.3 | 1.5 | – |
| 8 | Бензо(а)антра- цен | 288 | 390 | 360–480 | Не рас- тв. | 1.5 | – | 11.9 | 3.5 | – |
| 9 | Хризен | 264 | 368 | 340–470 | 1.3 | – | – | – | – | – |
| Пентациклические ПАУ | | | | | | | | | | |
| 10 | Бензо(а)пирен | 296 | 408 | 380–480 | 7.2 | 0.9 | – | 52.3 | 5.1 | 1.1 |
| 11 | Бензо(к)флу- орантен | 308 | 414 | 380–500 | Не рас- тв. | 0.5 | – | 7.0 | 2.7 | 0.4 |
| 12 | Бензо(б)флу- орантен | 300 | 436 | 370–570 | 1.5 | – | – | 11.1 | – | – |
| 13 | Бензо(е)пирен | 290 | 401 | 350–500 | 1.1 | – | – | 18.6 | – | – |
| 14 | Перилен | 249 | 443 | 415–475 | 0.6 | – | – | 7.8 | – | – |
| 15 | Дибензо(а, h)ан- трацен | 299 | 398 | 370–490 | 1.0 | – | – | 4.5 | – | – |
| Гексациклические ПАУ | | | | | | | | | | |
| 16 | Бензо(g, h, i)пе- рилен | 300 | 410 | 380–500 | 0.7 | – | – | 4.0 | – | – |
| 17 | Индено(1, 2, 3- с, d)пирен | 300 | 506 | 440–560 | – | – | – | – | – | – |

Примечание. Прочерк означает отсутствие значимого отличия сигнала от фона.

сорбционную способность проявляют ПАУ с шестью циклами: интенсивность ТФЛ незначительна даже при наибольшей концентрации из исследуемого диапазона – 10^{-4} г/л.

Таким образом, ПАУ с 3, 4 и 5 циклами хорошо определяются при концентрациях 10^{-4} г/л и выше, при более низких концентрациях (10^{-5} – 10^{-6} г/л) – лишь некоторые представители ПАУ с 4 и 5 циклами. Возможно, различия в чувствительности ТФЛ-определения ПАУ обу-

словлены различной способностью веществ к сорбции на поверхности матрицы ДАЦ. Наилучшая способность к сорбции на пленке ДАЦ и к ТФЛ зафиксирована для пирена и бензо(а)пирена. Важно отметить, что условия сорбции нами не оптимизировались, поскольку задачей сравнительного эксперимента было оценить принципиальную возможность получения ТФЛ-сигнала ПАУ на матрице ДАЦ.

Особое внимание было уделено определению индикаторных ПАУ. Известно, что для выявления источников загрязнения используют соотношение изомеров ПАУ с различной термодинамической устойчивостью из числа 16 наиболее токсичных представителей [272]. На антропогенное происхождение ПАУ указывает увеличение доли термодинамически менее стабильных изомеров. Предложены коэффициенты соотношения техногенных (результат процессов горения, в том числе бытовых отходов) и природных (не связано с горением, например нефтяное загрязнение) изомеров ПАУ [273]. Так, отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена ($An/An+Ph$) более 0.5 свидетельствует о процессах горения как источнике этих изомеров. Соотношение флуорантен/флуорантен+пирен ($Fl/Fl+Py$) более 0.5 отражает горение угля, древесины, бензина. Соотношение изомеров бензо(а)антрацена и хризена ($BaA/BaA+Cr$) более 0.4 также служит индикатором процессов горения органического топлива [274, 275]. В работе [276] соотношения изомеров ПАУ использованы для оценки источников загрязнения почвы вблизи железной дороги, по низким значениям коэффициента $An/An+Ph$ определены участки, загрязненные нефтепродуктами. Для установления концентрации компонентов таких смесей при их совместном присутствии успешно применяются хемометрические алгоритмы MILCA, SNICA, ALS и др. [277, 278].

В спектре антрацена (рис. 4.8, *a*), снятого в растворе вещества с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/л, нет выраженных пиков флуоресценции. При сорбции антрацена из растворов с концентрацией $5 \cdot 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$ г/л обнаружен заметный ТФЛ-сигнал вещества в фазе сорбента. Причем интенсивность данного сигнала уменьшается прямо пропорционально содержанию ПАУ, что свидетельствует о возможности количественного определения антрацена данным способом.

Фенантрен (см. рис. 4.8, *б*) определяется в том же диапазоне концентраций, что и антрацен. Несмотря на различия в длинах волн возбуждения и испускания фенантрена и антрацена, спектры ТФЛ этих веществ перекрываются незначительно – в диапазоне $\lambda_{фл} = 380-400$ нм. Два характеристических пика у каждого соединения не совпадают и не перекрываются. Это делает возможным идентификацию антрацена и фенантрена при совместном присутствии. Определяемый диапазон концентраций соединений позволяет рассчитывать широкий спектр

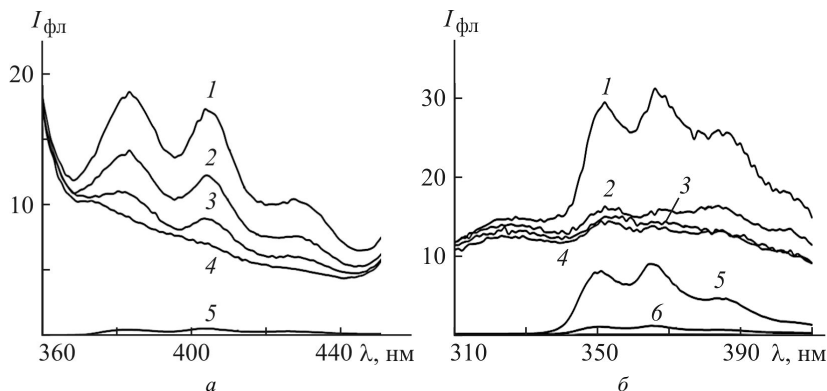


Рис. 4.8. Спектры флуоресценции: *а* – антрацена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ (1), 10^{-4} (2) и $5 \cdot 10^{-5}$ г/л (3), пленки ДАЦ (4), а также антрацена в водно-спиртовом растворе концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г/л (5), $\lambda_{\text{возб}} = 343$ нм; *б* – фенантрена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} (1), 10^{-5} (2) и 10^{-6} г/л (3), пленки ДАЦ (4), а также фенантрена в водно-спиртовом растворе концентрации 10^{-4} (5) и 10^{-5} г/л (6), $\lambda_{\text{возб}} = 248$ нм

значений коэффициента $An/An+Ph$ и, как следствие, идентифицировать источник эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары Ру–Fl установлено, что ТФЛ-сигнал пирена (рис. 4.9, *а*) не является самым высоким по относительной шкале люминесценции по сравнению с другими ПАУ. Тем не менее диапазон определяемых концентраций пирена шире (охватывает 2 порядка от 10^{-6} до 10^{-4} г/л), а предел обнаружения ниже (достигает 10^{-6} г/л). Флуорантен (см. рис. 4.9, *б*) можно определять методом ТФЛ при его содержании в сорбате в диапазоне $5 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} г/л. При концентрации 10^{-5} г/л ТФЛ сигнал флуорантена не отличим на фоне, создаваемом матрицей, т. е. определению этого ПАУ мешает пик матрицы ДАЦ при 460 нм. Спектры ТФЛ этой индикаторной пары перекрываются незначительно, характеристические пики не совпадают и не перекрываются, что делает возможным идентификацию этих веществ при их совместном присутствии. Поскольку величина коэффициента $Fl/Fl+Ру$ зависит от содержания пирена, возможность его определения в широком диапазоне концентраций позволяет считать метод ТФЛ применимым для оценки источника эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары бензо(а)антрацен–хризен (BaA–Cr) выявлено, что высокий сигнал ТФЛ после сорбции ПАУ из раствора наблюдается только у бензо(а)антрацена (рис. 4.10, *а*). Хризен в растворах с концентрациями 10^{-4} – 10^{-6} г/л и на матрице ДАЦ не проявлял выраженного сигнала

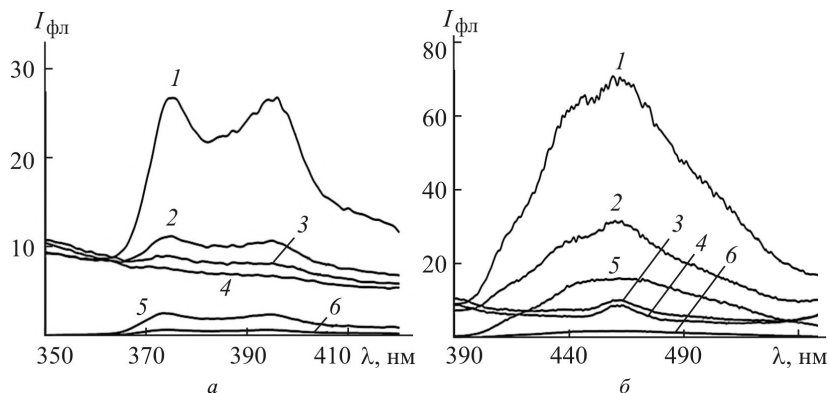


Рис. 4.9. Спектры флуоресценции: *а* – пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} (1), 10^{-5} (2) и 10^{-6} г/л (3), пленки ДАЦ (4), а также пирена в водно-спиртовом растворе концентрации 10^{-4} (5) и 10^{-5} г/л (6), $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм; *б* – флуорантена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-3} (1), 10^{-4} (2) и 10^{-5} г/л (3), пленки ДАЦ (4), а также флуорантена в водно-спиртовом растворе концентрации 10^{-3} (5) и 10^{-4} г/л (6), $\lambda_{\text{возб}} = 261$ нм

флуоресценции (рис. 4.10, *б*). Возможно, хризен плохо сорбируется на поверхности матрицы. Таким образом, расчет индикаторного коэффициента для данной пары изомеров невозможен.

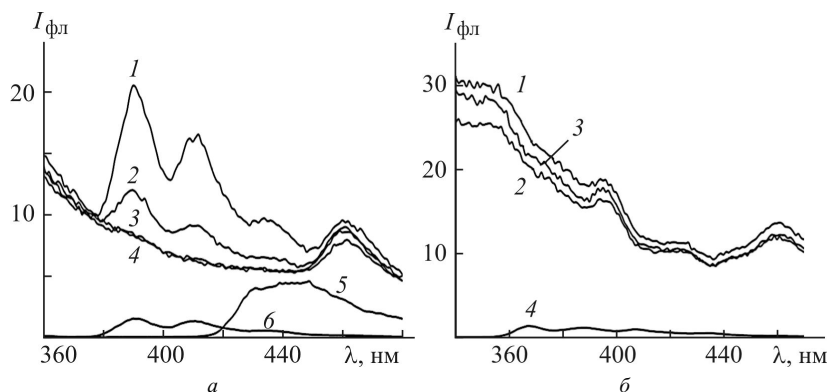


Рис. 4.10. Спектры флуоресценции: *а* – бензо(а)антрацена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} (1), 10^{-5} (2) и 10^{-6} г/л (3), пленки ДАЦ (4), а также бензо(а)антрацена в водно-спиртовом растворе концентрации 10^{-4} (5) и 10^{-5} г/л (6), $\lambda_{\text{возб}} = 288$ нм; *б* – хризена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} (1) и 10^{-5} г/л (2), пленки ДАЦ (3), а также хризена в водно-спиртовом растворе концентрации 10^{-4} (4) и 10^{-5} г/л (5), $\lambda_{\text{возб}} = 264$ нм

С целью определения возможности применения ТФЛ-анализа для контроля источников эмиссии ПАУ нами исследованы спектры флуоресценции индикаторных пар антрацен–фенантрен, пирен–флуорантен при совместном присутствии изомеров в анализе.

На рис. 4.11, *а* представлены спектры флуоресценции смеси антрацен–фенантрен в твердой фазе ДАЦ в зависимости от длины волны возбуждения.

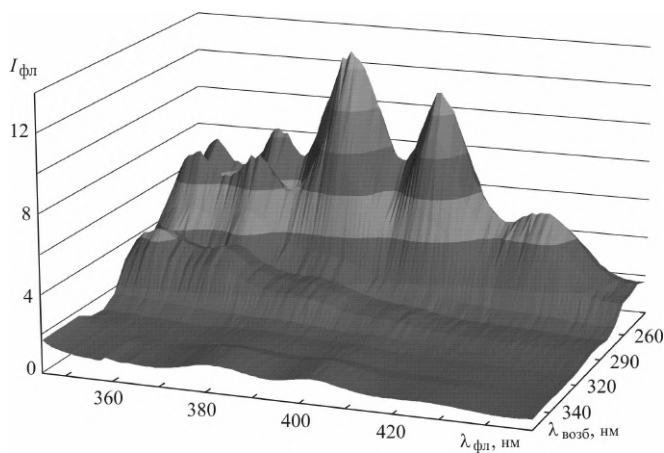
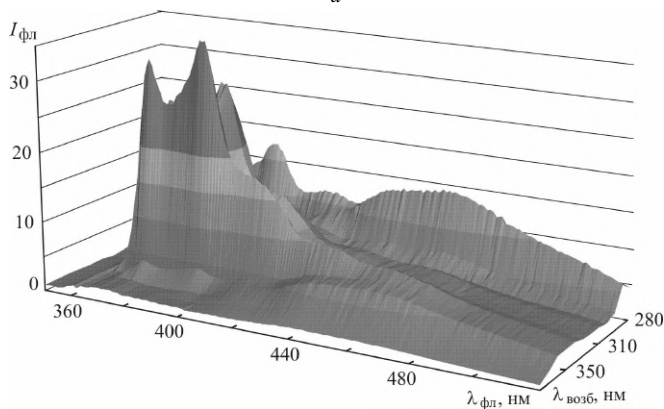
*а**б*

Рис. 4.11. Спектры флуоресценции антрацена и фенантрена (*а*), пирена и флуорантена (*б*), сорбированных на матрицы ДАЦ из водно-этанольных растворов соответствующих смесей, в зависимости от длины волны возбуждения

При $\lambda_{\text{возб}} = 248$ нм зафиксированы по три характеристических пика с максимальными значениями интенсивности флуоресценции для обоих соединений. В диапазоне $\lambda_{\text{возб}} = 363\text{--}393$ нм пики соединений перекрываются. При $\lambda_{\text{возб}} = 261$ нм заметны только пики фенантрена, при 343 нм фенантрен не проявляет флуоресцентного сигнала, проявляются только пики антрацена, но их интенсивность гораздо меньше, чем при $\lambda_{\text{возб}} = 248$ нм. Таким образом, варьирование длины волны возбуждения позволяет идентифицировать ПАУ при их совместном присутствии. Определяемый диапазон концентраций соединений позволяет рассчитывать широкий спектр значений коэффициента $An/An+Ph$ и, как следствие, определять источник эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары пирен-флуорантен (см. рис. 4.11, б) установлено, что спектры ТФЛ перекрываются незначительно, характеристические пики не совпадают и не перекрываются, что делает возможным идентификацию этих веществ при совместном присутствии. При $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм проявляется пик флуорантена, интенсивность флуоресценции пирена при этом незначительна, при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм максимум люминесценции наблюдается у пирена. Поскольку величина коэффициента $Fl/Fl+Py$ зависит

от содержания пирена, возможность его определения в широком диапазоне концентраций позволяет считать метод ТФЛ применимым для оценки источника эмиссии ПАУ.

Исследования ТФЛ бензо(а)пирена (см. табл. 4.5) выявили наиболее интенсивный сигнал его люминесценции в твердой фазе ДАЦ среди тестируемых ПАУ (рис. 4.12). Определение бензо(а)пирена как индивидуального соединения актуально для проведения санитарно-гигиенических исследований в РФ. Важно, что в течение 2 месяцев интенсивность сигнала вещества на матрице остается на прежнем уровне, что удобно для сохранения результатов определения, например, с целью последующей их проверки.

Таким образом, полученные спектральные характеристики ПАУ позволяют полагать, что с помощью метода ТФЛ можно обнаруживать пары индикаторных изомеров ПАУ, рассчитывать коэффициенты

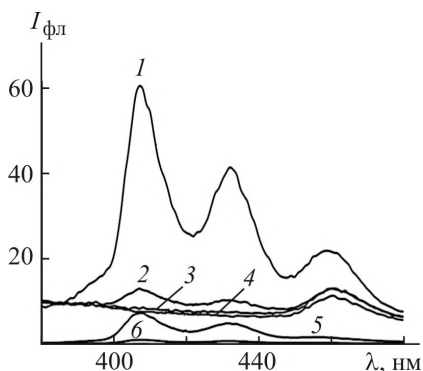


Рис. 4.12. Спектры флуоресценции бензо(а)пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} (1), 10^{-5} (2) и 10^{-6} г/л (3), пленки ДАЦ (4), а также бензо(а)пирена в водно-спиртовом растворе концентрации 10^{-4} (5) и 10^{-5} г/л (6), $\lambda_{\text{возб}} = 296$ нм

Ап/Ап+Ph и Fl/Fl+Py, а также определять бензо(а)пирен, подлежащий гигиеническому нормированию в РФ. На основании полученных результатов может быть разработан экспресс-метод определения источника поступления ПАУ в объекты окружающей среды.

4.3. Технологическая схема получения и применения тест-систем на основе матриц диацетата целлюлозы

По результатам исследований нами предложена принципиальная технологическая схема получения и применения тест-систем на основе ДАЦ-матриц для анализа ПАУ в подготовленных водных средах (рис. 4.13).

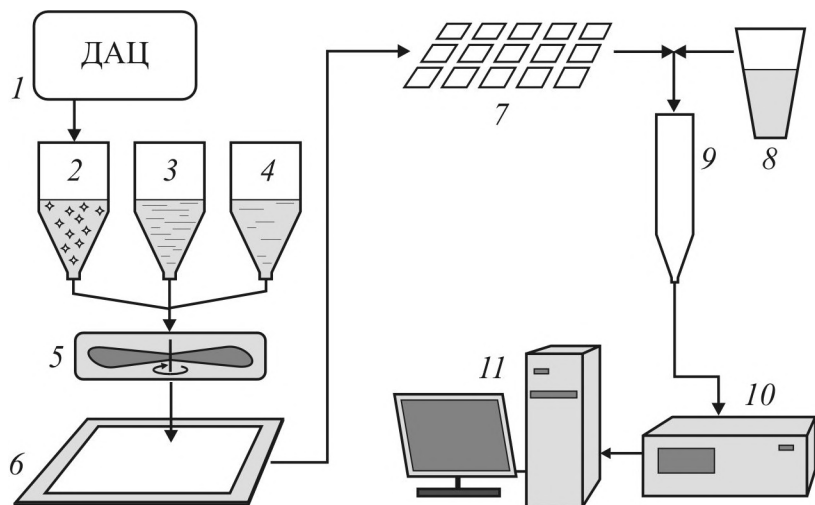


Рис. 4.13. Технологическая схема получения и применения тест-систем на основе пленки ДАЦ для определения ПАУ в водных средах: 1 – порошок ДАЦ, 2 – дозатор полимера, 3 – дозатор воды, 4 – дозатор ацетона, 5 – смеситель, 6 – подложка для формирования пленки ДАЦ, 7 – нарезка пленки ДАЦ на образцы, 8 – анализируемый раствор с ПАУ, 9 – сорбционная колонка с образцом пленки ДАЦ, 10 – люминесцентный спектрометр, 11 – вывод спектров флуоресценции на дисплей компьютера

Ниже приведены основные стадии приготовления матриц ДАЦ, их использования для сорбции ПАУ из водной среды и ТФЛ образцов ПАУ на матрице:

- растворение порошка ДАЦ в ацетоно-водной смеси,
- формирование пленочной матрицы поливом полученного раствора на стеклянную подложку,
- нарезка пленки ДАЦ на образцы размером 1×1 см,

- подготовка анализируемого раствора ПАУ,
- динамическая сорбция аналита на ДАЦ-матрицу в сорбционной колонке,
- помещение матрицы в держатель для твердых образцов,
- получение спектров флуоресценции ПАУ в матрице сорбента на люминесцентном спектрометре,
- определение количественных характеристик (интенсивности флуоресценции, индекса полярности, степени извлечения ПАУ и др.).

Разработанный нами способ определения ПАУ обладает повышенной чувствительностью и информативностью, поскольку позволяет предварительно концентрировать анализируемые вещества на сорбенте, упростить пробоподготовку и проводить анализ непосредственно в фазе сорбента. Он применим для анализа как водных сред, так и других объектов окружающей среды, например, почвы, иловых осадков, а также продуктов питания, жиров. Анализ любого объекта (кроме водного) требует предварительной экстракции ПАУ растворителем (например, ДМСО) с последующим приготовлением водной среды для проведения сорбции. Для оптимизации условий пробоподготовки в каждом конкретном случае необходимы дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что полисахариды диацетат целлюлозы и хитозан могут быть использованы при разработке сорбционных матриц для люминесцентного анализа полиароматических и гетероциклических соединений. В зависимости от способа формования материалы из диацетата целлюлозы и хитозана можно получать в разных морфологических формах: в виде пленки или волокна. Использование хитозана позволяет варьировать и химической формой (солевая, основная) полимера в матрице. Это создает широкие возможности регулирования свойств полимерного сорбента и его избирательности по отношению к анализируемому веществу.

Анализ физико-химических свойств растворов данных полисахаридов, а также морфологических особенностей, поверхностно-энергетических характеристик, сорбционных и физико-механических свойств получаемых на их основе материалов позволил выявить оптимизированные условия формирования матриц с высокой сорбционной способностью по отношению к органическим флуорофорам.

Установлено, что волокнистые матрицы из хитозана проявляют высокую сорбционную способность по отношению к гидрофильным красителям ряда ксантена. Необходимо отметить, что в последние годы пленки хитозана находят широкое применение при создании люминесцентных биосенсоров и хемосенсоров для иммобилизации ферментов, красителей, соединений металлов и др. С целью сорбционного концентрирования аналитов с последующим применением в качестве платформ ТФЛ сорбенты из хитозана применялись нами впервые.

Пленочные матрицы из диацетата целлюлозы весьма эффективны в определении следовых количеств экотоксикантов ПАУ. Совокупность свойств матриц – непрозрачность, гладкая поверхность, мелкопористая структура (0.2 ± 0.1 отн. ед.), размер пор 100–500 нм, потенциал поверхности $\xi = -32.0 \pm 2.0$ мВ – обуславливают высокие показатели

сорбции и люминесценции ПАУ в твердой фазе сорбента. При этом степень извлечения флуорофора существенно выше по сравнению с традиционными сорбентами, в частности целлюлозной матрицей. Это также отражает новизну полученных результатов, поскольку информация о применении диацетата целлюлозы для аналогичных целей в доступных информационных источниках нами не обнаружена.

Оказалось, что добавление в анализируемый раствор ПАУ (сорбат) небольших количеств диметилсульфоксида или ПАВ, а также введение последнего в структуру твердофазной пленочной матрицы позволяет значимо повысить эффективность сорбции вещества и интенсивность его флуоресценции в фазе сорбента. Проведенные эксперименты легли в основу разработки способа количественного определения ПАУ в водных средах методом ТФЛ на пленочных матрицах из диацетата целлюлозы. На примере пирена показана возможность достоверного определения вещества на твердофазной матрице в интервале концентраций люминофора в сорбате $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-8}$ г/л. При этом чувствительность детекции флуорофора зафиксирована на уровне $2 \cdot 10^{-11}$ г/л, что соответствует ПДК наиболее токсичного ПАУ – бензо(а)пирена.

Протестирована возможность применения пленочных матриц из диацетата целлюлозы для определения 17 различных ПАУ, содержание которых нормируется международными экологическими организациями. Для 12 представителей группы ПАУ установлено существенное повышение сигнала флуоресценции на матрице по сравнению с водными растворами. Наиболее высокая чувствительность определения зафиксирована для пирена и бензо(а)пирена. Установлено, что варьирование длины волны возбуждения при снятии спектров твердофазной флуоресценции позволяет идентифицировать индикаторные пары изомеров ПАУ (антрацен–фенантрен, пирен–флуорантен) в анализе при их совместном присутствии, что важно для контроля источников эмиссии ПАУ.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования сорбентов из диацетата целлюлозы для мониторинга ПАУ в объектах окружающей среды. Разработанные полисахаридные матрицы отличаются сравнительно низкой стоимостью, возможностью воспроизводства сырья и биodeградации отходов, что немаловажно для их использования в тест-системах и экспрессных методах анализа.

Что касается направлений дальнейших исследований, то, на наш взгляд, перспективным является разработка на основе хитозана и диацетата целлюлозы энантиоселективных сорбционных элементов и сенсоров. Известно, что наличие в макромолекулах этих полисахаридов асимметрично замещенных атомов углерода (хиральных центров) приводит к возникновению оптической активности звена и, как

следствие, макроцепи в целом. Кроме молекулярной гомохиральности полисахариды в твердофазном состоянии (пленки, мембраны, волокна и др.) могут проявлять структурную хиральность. Все это открывает широкие возможности для формирования на их основе материалов с заданной стереоструктурой и управляемыми сайтами специфических взаимодействий. Мы полагаем, что хиральные матрицы, подобно биомакромолекулам, будут избирательно взаимодействовать с малыми органическими молекулами и с биообъектами молекулярного и субмолекулярного уровней организации. В этой связи полисахаридные матрицы заданной хиральности могут найти применение в медицине, фармацевтике при создании принципиально новых диагностических систем с высокой чувствительностью и избирательностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клар Э. Полициклические углеводороды: в 2 т. М.: Химия, 1971. Т. 1. 442 с.
2. Безрукова С. А. Ароматические углеводороды. Способы получения. Химические свойства. Правила ориентации в ароматическом ядре: учеб. пособие. Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2011. 50 с.
3. Шабад Л. М. О химических канцерогенах в окружающей человека среде // Комплексный глобальный мониторинг загрязнения окружающей природной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. С. 69–77.
4. Пурмаль А. П. Антропогенная токсикация планеты // Сорос. образоват. журн. 1998. № 9. С. 46–51.
5. Пиковский Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1993. 208 с.
6. Ильницкий А. П. Канцерогенные углеводороды в почве, воде и растительности // Канцерогены в окружающей среде. М.: Гидрометеоиздат, 1975. С. 53–71.
7. Larsen J. C. Alexander J., Autrup H., Barlow S., Crebelli R., Gott D., Knaap A. G. A. C., Lambré C., Van Leeuwen F. X. R., Menichini E., Schlatter J., Walker R., Yates D. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects // Health and consumer protection directorate-general. European Commission, 2002. 195 p.
8. Lerda D. JRC 66955 Technical Notes. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) factsheet. 4th ed. Belgium. European Union. U. S. Government printing office, 2011. 27 p.
9. Satcher D. Toxicological profile for polycyclic aromatic. U. S. Department of health and human services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Belgium. U. S. Government printing office: 1995–639–298, 1995. 487 p.
10. Чикидова А. Л. Полициклические ароматические углеводороды в экосистемах г. Москвы (на примере Восточного административного округа): дис. ... канд. биол. наук. М., 2017. С. 8–9.

11. United States Environmental Protection Agency, Office of Environmental Information, Emergency Planning and Community Right-to-Know Act – Section 313: Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Polycyclic Aromatic Compounds. Washington, DC 20460, 2001. P. 25.
12. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.2041-06. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.
13. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. М.: СТК Аякс, 2004. 154 с.
14. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01, приложение 1 к п. 3.4, п. 3.16, п. 3.17. М.: СТК Аякс, 2001. 269 с.
15. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1313-03. М.: СТК Аякс, 2003. 268 с.
16. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1338-03. М.: СТК Аякс, 2003. 84 с.
17. Ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.1339-03. М.: СТК Аякс, 2003. 172 с.
18. Hosoya H., Kumazaki H., Chida K., Ohuchi M., Gao Y.-D. How do the polycyclic aromatic hydrocarbons approach infinity? // Pure & Appl. Chem. 1990. Vol. 62, № 3. P. 445–450.
19. Медведева А. В. Микробная деградация полициклических ароматических углеводородов // Изв. НАН РК. Сер. биол. и мед. 2013. № 5. 7 с. URL: <http://nblib.library.kz/elib/library.kz/journal/Medvedeva.pdf>
20. Cerniglia C. E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons // Biodegrad. 1992. Vol. 3, № 2–3. P. 351–368.
21. Kunep P. A. Свойства веществ: Справочник по химии. Хабаровск: Прондо, 2013. 1016 с.
22. Siegmanna K. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 2. P. 698–709.
23. Lv J., Xu R., Wu G., Zhang Q., Li Y., Wang P., Liao C., Liu J., Jiang G., Weibab F. Indoor and outdoor air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xuanwei and Fuyuan, China // J. Environ. Monit. 2009. № 11. P. 1368–1374.
24. Wang J.-Z., Zhua C.-Z., Chena T.-H. PAHs in the Chinese environment: levels, inventory mass, source and toxic potency assessment // Environ. Sci.: Processes Impacts. 2013. № 15. P. 1104–1112.
25. Цымбалюк К. К., Деньга Ю. М., Антонович В. П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8, № 2. С. 50–62.
26. Анищук А. Г. Куртеева Л. И., Цыганова С. И., Суздорф А. Р., Анищук Н. Н., Морозов С. В. Сравнительная оценка эмиссии канцерогенных

веществ при использовании средне- и высокотемпературных пиков в производстве алюминия в электролизерах Содерберга // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 345–352.

27. *Wu S.-P.* Seasonal variation for the ratio of BaP to BeP at different sites in Great Xiamen Bay // *J. Environ. Monit.* 2012. Vol. 14, № 4. P. 1220–1229.

28. *Morillo E., Romero A. S., Maqueda C., Madrid L., Ajmone-Marsan F., Grèman H., Davidson C. M., Hursthouse A. S., Villaverde J.* Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities // *J. Environ. Monit.* 2007. Vol. 9, № 9. P. 1001–1008.

29. *Baek S. O., Field R. A., Goldstone M. E., Kirk P. W., Lester J. N., Perry R.* A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior // *Water, Air, and Soil Pollution.* 1991. Vol. 60, iss. 3–4. P. 279–300.

30. *Глушков А. Н.* Канцерогенез: основные понятия, источники и классификация канцерогенов // *Медицина в Кузбассе.* 2003. № 2. С. 8–13.

31. *Максимова Е. Ю., Цибарт А. С., Абакумов Е. В.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах, пройденных верховым и низовым пожаром // *Изв. Самар. науч. центра РАН.* 2013. Т. 15, № 3. С. 63–68.

32. *Цибарт А. С.* Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий (Хакасский заповедник) // *География и природные ресурсы.* 2012. № 2. С. 50–55.

33. *Дымов А. А., Дубровский Ю. А., Габов Д. Н., Жангуров Е. В., Низовцев Н. А.* Влияние пожара в северотаежном ельнике на органическое вещество почвы // *Лесоведение.* 2015. № 1. С. 52–62.

34. *Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К.* Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.

35. *Майстренко В. Н., Ключев Н. А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2004. 323 с.

36. *Габов Д. Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М.* Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // *Почвоведение.* 2007. № 3. С. 282–291.

37. *Soren T., Gerhard W.* Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions // *Soil Biol. & Biochem.* 2002. Vol. 34, iss. 5. P. 733–735.

38. *Геннадиев А. Н., Цибарт А. С.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение // *Почвоведение.* 2013. № 7. С. 788–802.

39. *Геннадиев А. Н., Пиковский Ю. А., Флоровская В. Н., Алексеева Т. А., Козин И. С., Оглоблина А. И., Раменская М. Е., Теплицкая Т. А., Шурубор Е. И.* Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во МГУ, 1996. 196 с.

40. *Цибарт А. С.* Полициклические ароматические углеводороды в составе нефти // *География и природные ресурсы.* 2012. № 2. С. 50–55.

41. *Li X., Ma L., Liu X., Fu S., Cheng H., Xu X.* Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China // *J. Environ. Sci.* 2006. Vol. 18, № 5. P. 944–950.

42. Литвиненко И. В. Особенности распределения полициклических ароматических углеводородов в донных осадках арктических морей : автореф. дис. ... канд. геогр. наук. СПб., 2012. 23 с.
43. Ожегов Э. А. Исследование состава нефти при анализе чрезвычайных ситуаций с целью их идентификации и диагностики загрязнений : автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2013. 23 с.
44. Кырова С. А., Ситников А. С., Бордунов С. В. Анализ уровня загрязнения приоритетными экотоксикантами в г. Абакане Республики Хакасия // Вестн. Том. гос. пед. ун-та. 2006. № 6. С. 76–81.
45. Котельникова И. М., Куимова Н. Г., Павлова Л. М., Сергеева А. Г., Шумилова Л. П. Полициклические ароматические углеводороды в твердых частицах снежного покрова как показатели загрязнения городской атмосферы // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13, № 1. С. 1341–1346.
46. Menichini E. Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability // Sci. of the Total Environ. 1992. Vol. 116, № 1–2. P. 323–327.
47. Сафарова В. И., Хатмуллина Р. М., Кудашева Ф. Х., Фатьянова А. Д., Шихова Л. К., Китаева М. И., Шайдулина Г. Ф. Загрязнение бенз(а)пиреном объектов окружающей среды на территории республики Башкортостан // Экологическая химия. 2002. Т. 11, № 1. С. 54–59.
48. Akyüz M., Çabuk H. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey // Sci. of the Total Environ. 2008. Vol. 405, № 1–3. P. 62–70.
49. Wilcke W. Synopsis Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil-a Review // J. of Plant Nutrition and Soil Sci. 2000. Vol. 163, iss. 3. P. 229–248.
50. Гречищева Н. Ю. Взаимодействие гумусовых кислот с полиядерными ароматическими углеводородами : химические и токсикологические аспекты : дис. ... канд. хим. наук. М., 2000. 157 с.
51. Keyte I. J., Harrison R. M., Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review // Chem. Soc. Rev. 2013. № 42. P. 9333–9391.
52. Jin A., He J., Chen S., Huang G. Distribution and transport of PAHs in soil profiles of different water irrigation areas in Beijing, China // Environ. Sci.: Processes Impacts. 2014. № 16. P. 1526–1534.
53. Banger K., Toor G. S., Chirenje T., Ma L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Miami, Florida // Soil and Sediment Contamination. 2010. Vol. 19, iss. 2. P. 231–243.
54. Atanassova I., Brümmer G. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe // Geoderma. 2004. Vol. 120, № 1. P. 27–34.
55. Wang W., Simonich S. L. M., Xue M., Zhao J., Zhang N., Wang R., Cao J., Tao S. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China // Environ. Pollut. 2010. Vol. 158, № 5. P. 1245–1251.
56. Амирова З. К., Белан Л. Н., Валиуллина А. У., Шамсутдинова Л. Р., Саитова Л. Р., Хакимова А. А. Мониторинг стойких органических соединений

и полиароматических углеводов в почвах индустриального, рекреационного и селитебного назначения города Уфы // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2015. Т. 17, № 5. С. 9–15.

57. *Белинская Е. А., Зыкова Г. В., Семенов С. Ю., Финаков Г. Г.* Мониторинг стойких токсических веществ в почве г. Москвы // Экология. 2015. Т. 16. С. 1–7.

58. *Немировская И. А.* Углеводы в снежном ледяном покрове различных районов Белого моря // Докл. Академии наук. 2014. Т. 455, № 2. С. 199–204.

59. *Маркова Ю. Л.* Оценка воздействия промышленности и транспорта на экосистему национального парка «Лосиный остров»: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2003. 20 с.

60. *Wang D.-G., Alaei M., Byer J., Liu Y.-J., Tian C.-G.* Fugacity approach to evaluate the sediment–water diffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons // J. Environ. Monit. 2011. Vol. 13, № 6. P. 1589–1596.

61. *Кондратьева Л. М., Фишер О. Ю., Золотухина Г. Ф.* Загрязнение р. Амур полиароматическими углеводородами // Вестн. ДВО РАН. 2007. № 4. С. 17–26.

62. *Чижова Т. Л., Тищенко П. Я., Кондратьева Л. М., Кудряшова Ю. В., Каваниши Т.* Полициклические ароматические углеводороды в эстуарии р. Амур // Вода: химия и экология. 2013. № 10. С. 14–22.

63. *Павленко Л. Ф., Скрыпник Г. В., Кленкин А. А., Корпакова И. Г.* Загрязнение Азовского моря полиароматическими углеводородами // Вопросы рыболовства. 2008. Т. 9, № 4 (36). С. 861–869.

64. *Корпакова И. Г., Павленко Л. Ф., Ларин А. А., Скрыпник Г. В., Клименко Т. Л., Анохина Н. С., Евсеева А. И., Экилик В. С., Темердашев З. А.* Углеводороды в воде и донных отложениях Азовского моря в пределах лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть» // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 11. С. 10–17.

65. *Матишов Г. Г., Степанян О. В., Харьковский В. М., Сойер В. Г.* Современные данные по загрязнению Азовского и Черного морей углеводородами нефти // Вестн. Юж. науч. центра. 2014. Т. 4, № 4. С. 49–52.

66. *Немировская И. А., Онегина В. Д., Коновалов Б. В.* Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря // Мор. гидрофиз. журн. 2017. № 4. С. 48–60.

67. *Немировская И. А.* Углеводороды в воде, взвесах, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 1. С. 68–79.

68. *Леонов А. В., Семеняк Л. В., Чичерина О. В.* Углеводороды в Белом море: их поступление и трансформация в морской среде в различных районах // Водные ресурсы. 2017. Т. 44, № 1. С. 38–62.

69. *Немировская И. А.* Содержание и состав углеводородов в воде, взвеси и донных осадках Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50, № 5. С. 758–770.

70. *Немировская И. А.* Углеводороды донных осадков Штокманского месторождения Баренцева моря // Водные ресурсы. 2014. Т. 41, № 6. С. 585–595.

71. Немировская И. А., Бреховских В. Ф., Казмирук Т. Н. Происхождение углеводородов в донных осадках Иваньковского водохранилища // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 3. С. 354–362.
72. Петрова В. Н., Хорошко Л. О., Жаковская З. А., Викторовский И. В. Содержание и состав полиароматических углеводородов в малых реках водостока восточной части Финского залива // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 4. С. 452–458.
73. Никаноров А. М., Резников С. А., Матвеев А. А., Аракелян В. С., Ирха Н., Курсо У., Пальме Л. Загрязнение донных отложений оз. Байкал полициклическими ароматическими углеводородами // Изв. РАН. Сер. геогр. 2013. № 1. С. 105–117.
74. Шипатова Г. С., Утюжникова Н. С., Рабина О. А., Вялков А. И., Морозов С. В., Батоев В. Б. Загрязнение полиароматическими углеводородами бассейна озера Байкал: озеро Гусиное // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 189–195.
75. Островская Е. В., Асаева К. И., Самсонов Д. П., Кочетков А. И., Пантюхина А. Г., Коршенко А. Н. Загрязненность донных отложений российского сектора недропользования Каспийского моря углеводородами и хлорорганическими соединениями // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 12. С. 45–49.
76. Островская Е. В., Асаева К. И., Коршенко А. Н., Самсонов Д. П., Колесникова Н. И., Кочетков А. И., Пантюхина А. Г. Загрязнение донных отложений северо-западной части Каспийского моря углеводородами и стойкими органическими загрязнителями // Юг России: география и развитие. 2014. № 4. С. 129–131.
77. Farooq S., Eqani S., Malik R. N., Katsoyiannis A., Zhang G., Zhang Y., Li J., Xiang L., Jones K. C., Shinwari Z. K. Occurrence, finger printing and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Chenab River, Pakistan // J. Environ. Monit. 2011. Vol. 13, № 11. P. 3207–3215.
78. Gagné F., André C., Douville M., Talbot A., Parrott J., McMaster M., Hewitt M. An examination of the toxic properties of water extracts in the vicinity of an oil sand extraction site // J. Environ. Monit. 2011. № 13. P. 3075–3086.
79. Lu Q., Yang Z., Wu L., Ruan X., Yang W. The temporal distribution, source and potential toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from an urban lake in Wuhan, China // Environ. Sci.: Processes Impacts. 2015. Vol. 17, № 4. P. 825–834.
80. An T., Qiao M., Li G., Sun H., Zeng X., Fu J. Distribution, sources, and potential toxicological significance of PAHs in drinking water sources within the Pearl River Delta // J. Environ. Monit. 2011. № 13. P. 1457–1463.
81. Simonich L. S., Hites A. R. Organic pollutant accumulation in vegetation // Environ. Sci. & Technology. 1995. Vol. 29, № 12. P. 237–240.
82. Smith E. C. K., Jones C. K. Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation // Science of the Total Environ. 2000. Vol. 246, № 2–3. P. 207–236.
83. Калугина О. В., Тараненко Е. Н., Михайлова Т. А., Шергина О. В. Техногенное загрязнение сосновых лесов полициклическими ароматическими углеводородами // Сиб. лесн. журн. 2015. № 4. С. 51–57.

84. Горшков А. Г., Михайлова Т. А., Бережная Н. С., Верецагин А. Л. Хвоя сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) как биоиндикатор загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. № 16. С. 159–166.
85. Яковлева Е. В., Габов Д. Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза // Почвоведение. 2014. № 6. С. 685–696.
86. Ларин А. А. Особенности определения и оценка накопления углеводородов в гидробионтах Азовского моря: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2010. 22 с.
87. Хромых Н. Н., Копыленко Л. Р., Катышкова Т. И. Алифатические и полиароматические углеводороды в гидробионтах Северного и Каспийского бассейнов // Труды ВНИРО. 2004. Т. 143. С. 110–114.
88. Plaza-Bolanos P., Frenicha A. G., Vidal J. L. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends // J. Chromatogr. A. 2010. Vol. 1217, iss. 41. P. 6303–6326.
89. Дикун П. П. Полициклические ароматические углеводороды и их влияние на организм // Проблемы аналит. химии. 2009. № 6. С. 100–116.
90. Muñoz B., Albores A. DNA damage caused by polycyclic aromatic hydrocarbons: mechanisms and markers // Selected Topics in DNA Repair. Hard cover / ed. prof. C. C. Chen. Rijeka: InTech, 2011. P. 125–144.
91. Болотина Н. А., Шаровская Ю. Ю., Кобляков В. А. Независимое от Ah-рецептора ингибирование межклеточных щелевых контактов канцерогенными полициклическими ароматическими углеводородами в культуре клеток Гепатомы 27 // Цитология. 2009. Т. 51, № 5. С. 428–432.
92. Чанышев М. Д. Экспрессия генов-мишеней гормонального канцерогенеза под воздействием ДДТ, бензо[а]пирена и 3-метилхолантрена: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2014. 23 с.
93. Дикун П. П. Определение полициклических ароматических углеводородов // Проблемы аналитической химии. Методы определения газообразных загрязнений в атмосфере. М.: Наука, 1979. С. 100–116.
94. Басова Е. М., Иванов В. М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2011. Т. 52, № 3. С. 163–174.
95. Danyi S., Brose F., Brasseur C., Schneider Y. J., Larondelle Y., Pussemier L., Robbins J., De Saeger S., Maghuin-Rogister G., Scippo M. L. Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector // Anal. Chim. Acta. 2009. Vol. 633, № 2. P. 293–299.
96. Ishizaki A., Saito K., Hanioka N., Narimatsu S., Kataoka H. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection // J. Chromatogr. A. 2010. Vol. 1217, iss. 35. P. 5555–5563.
97. Крылов А. И., Костюк И. О., Волинец Н. Ф. Определение полиароматических углеводородов в воде методом высокоэффективной жидкостной

хроматографии с концентрированием и фракционированием на XAD-2 // Журн. аналит. хим. 1995. Т. 50, № 5. С. 543–551.

98. *Sulej-Suchomska A. M., Polkowska Z., Chmiel T., Dymerski T. M., Kokot Z. J., Namieśnik J.* Solid phase microextraction–comprehensive two dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry: a new tool for determining PAHs in airport runoff water samples // *Anal. Methods*. 2016. № 8. P. 4509–4520.

99. *Bax A., Ferretti J. A., Nashed N., Jerinas D. M.* Complete ^1H and ^{13}C NMR assignment of complex polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Org. Chem.* 1985. Vol. 50, № 17. P. 3030–3034.

100. *Крылов А., Лопушанская Е., Александрова А., Конопелько Л.* Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) // *Аналитика*. 2012. Т. 3, № 4. С. 6–16.

101. *Басова Е. Ю.* Иммунохимические тест-методы определения токсикантов в продуктах питания и объектах окружающей среды: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2010. 22 с.

102. *Лобанова А. Ю., Шуталева Е. А., Горячева И. Ю., Еремин С. А., Сучанек М., Нисснер Р., Кнопф Д.* Определение полиароматических углеводородов в продуктах питания и объектах окружающей среды методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа // *Биомед. журн. Medline.ru. Экология*. 2007. Т. 8. С. 169–183.

103. *Русанова Т. Ю., Таранов В. А., Штыков С. Н., Горячева И. Ю.* Пьезокварцевый иммуносенсор на основе пленок Ленгмюра–Блоджетт для определения пирена в водных средах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75, № 5. С. 23–27.

104. *Белоглазова Н. В., Шмелин П. С., Новикова А. С., Горячева И. Ю.* Иммунохимический люминесцентный тест-метод определения бензо[а] пирена в природных водах // *Журн. аналит. хим.* 2017. Т. 72, № 6. С. 510–514.

105. Пат. 2547577 РФ. Способ определения уровня токсикантов в воде, продуктах питания или физиологических жидкостях и тест-система / Гребенников Е. П., Белоглазова Н. В., Горячева И. Ю., Курбангалеев В. Р., Сперанская Е. С., Шмелин П. С. // *Бюл. изобретений*. 2015. № 10.

106. *Проблемы аналитической химии. Т. 19. Люминесцентный анализ* / под ред. Г. И. Романовской. М.: Наука, 2015. 285 с.

107. *Левшин Л. В., Салецкий А. М.* Люминесценция и её измерения. М.: Изд-во МГУ, 1989. 272 с.

108. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.

109. *Вершинин В. И., Овечкин А. Б., Теплицкая Т. А.* Качественный анализ сложных смесей полиаренов по квазилинейчатым спектрам люминесценции с помощью ЭВМ. Выбор и использование характеристических линий // *Журн. аналит. хим.* 1982. Т. 37, № 7. С. 1255–1262.

110. *Романовская Г. И.* Люминесцентное определение следовых количеств органических и неорганических веществ в смеси с использованием спектральной и временной селекции // *Проблемы аналитической химии. Т. 19. Люминесцентный анализ* / под ред. Г. И. Романовской. М.: Наука, 2015. С. 14–49.

111. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
112. *Штыков С. Н.* Люминесцентный анализ в организованных средах // Проблемы аналитической химии. Т. 19. Люминесцентный анализ / под ред. Г. И. Романовской. М.: Наука, 2015. С. 121–155.
113. *Штыков С. Н.* Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. хим. 2000. Т. 55, № 7. С. 679–686.
114. *Штыков С. Н.* Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
115. *Штыков С. Н.* Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. 2009. № 7. С. 12–20.
116. *Rodriguez S. J. J., Halko R., Rodriguez B. J. R., Aaron J. J.* Environmental analytical applications of luminescence in organized supramolecular systems // Anal. Bioanal. Chem. 2006. Vol. 385, iss. 3. P. 525–545.
117. *Goryacheva I. Y., Shtykov S. N., Loginov A. S., Panteleeva I. V.* Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 382, № 6. P. 1413–1418.
118. *Левшин Л. В., Штыков С. Н., Горячева И. Ю., Мельников Г. В.* Фосфоресценция молекул полициклических ароматических углеводородов в водно-мицеллярных растворах додецилсульфата натрия при комнатной температуре // Журн. прикл. спектр. 1999. Т. 66. С. 201–204.
119. *Miller J. N.* Luminescence measurements on surfaces // Pure & Appl. Chem. 1985. Vol. 57, № 3. P. 515–522.
120. *Сычев К. С., Даванков В. А.* Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4, № 1. С. 5–28.
121. Sigma-Aldrich Analytical/Chromatography [Электронный ресурс]: бюллетень. 2017. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography.html>
122. *Poliwoda A., Chrzanowska A. M., Oriowska K., Wieczorek P. P.* Membrane extraction and solid-phase extraction as effective methods for extraction and concentration of organic compounds from samples with complex matrix composition // Chemik. 2014. Vol. 68, № 4. P. 312–320.
123. *Whitcomb J. L., Campiglia A. D.* Screening potential of solid-phase extraction and solid surface room temperature fluorimetry for polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // Talanta. 2001. Vol. 55, iss. 3. P. 509–518.
124. *Singer H., Jaus S., Hanke I., Lück A., Hollender J., Alder A. C.* Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water // Environ. Pollut. 2010. Vol. 158, № 10. P. 3054–3064.
125. *Проскурина Н. А., Даванков В. А., Ильин М. М., Сычев К. С.* Определение полиядерных ароматических углеводородов в жиросодержащих продуктах питания с использованием селективной твердофазной экстракции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 2. С. 167–176.
126. *Wang H., Campiglia A. D.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples by solid-phase nanoextraction and high-

performance liquid chromatography // *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80, № 21. P. 8202–8209.

127. *El-Beqqali A., Kussak A., Abdel-Rehim M.* Fast and sensitive environmental analysis utilizing microextraction in packed syringe online with gas chromatography–mass spectrometry: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water // *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1114, iss. 2. P. 234–238.

128. *Vazquez P. P., Mughari A. R., Galera M. M.* Solid-phase microextraction (SPME) for the determination of pyrethroids in cucumber and watermelon using liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 607, № 1. P. 74–82.

129. *Зайцев В. Н., Зуй М. Ф.* Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // *Журн. аналит. хим.* 2014. Т. 69, № 8. С. 1–14.

130. *Hurtubise R. J.* Solid-matrix luminescence analysis: Photophysics, physicochemical interactions and applications (Review) // *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 351, № 1–3. P. 1–22.

131. *Fernandez-Sanchez J. F., Carretero A. S., Cruces-Blanco C., Fernandez-Gutierrez A.* The development of solid-surface fluorescence characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons for potential screening tests in environmental samples // *Talanta.* 2003. Vol. 60, iss. 1–2. P. 287–293.

132. *Escandar G. M., Gómez D. G., Mansilla A. E., Peña A. M. de la, Goicoechea H. C.* Determination of carbamazepine in serum and pharmaceutical preparations using immobilization on a nylon support and fluorescence detection // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 506, № 2. P. 161–170.

133. *Torre M., Sánchez-Hernández M., Vera S., San Andrés M. P.* Improvement in retinol analysis by fluorescence and solid phase extraction (SPE) in micellar medium // *J. Fluoresc.* 2008. Vol. 18, № 2. P. 487–497.

134. *Talio M. C., Alesso M., Acosta M., Acosta M. G., Luconi M. O., Fernández L. P.* Caffeine monitoring in biological fluids by solid surface fluorescence using membranes modified with nanotubes // *Clinica Chim. Acta.* 2013. Vol. 425. P. 42–47.

135. *Parashchenko I. I., Smirnova T. D., Shtykov S. N., Kochubei V. I., Zhukova N. N.* Doxycycline-sensitized solid-phase fluorescence of europium on silica in the presence of surfactants // *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68, № 2. P. 112–116.

136. *Beltyukova S., Teslyuk O., Egorova A., Tselik E.* Solid-phase luminescence determination of ciprofloxacin and norfloxacin in biological fluids // *J. Fluoresc.* 2002. Vol. 12, № 2. P. 269–272.

137. *Бельтюкова С. В., Бычкова А. А.* Сорбционно-люминесцентное определение рутина в фармацевтических препаратах // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія.* 2008. № 19–20. С. 93–98.

138. *Germain M. E., Knapp M. J.* Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, № 9. P. 2543–2555.

139. *Amelin V. G., Aleshin N. S., Abramenkova O. I., Nikolaev Yu. N., Lomonosov I. A.* Solid-phase fluorometric determination of Al(III), Be(II), and

Ga(III) using dynamic preconcentration on reagent cellulose matrix // *J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 66, № 8. P. 709–713.

140. Костенко Е. Е., Штокало М. И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // *Журн. аналит. хим.* 2004. Т. 59, № 12. С. 1276–1282.

141. McDonagh C., Burke C. S., MacCraith B. D. Optical Chemical Sensors // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108, № 2. P. 400–422.

142. Brasuel M., Kopelman R., Miller T. J., Tjalkens R., Philbert M. A. Fluorescent nanosensors for intracellular chemical analysis: decyl methacrylate liquid polymer matrix and ion-exchange-based potassium PEBBLE sensors with real-time application to viable rat C6 glioma cells // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73, № 10. P. 2221–2228.

143. Алешин Н. С. Твердофазная флуоресценция в химических тест-методах анализа: автореф. ... канд. хим. наук. Саратов, 2011. 23 с.

144. Леоненко И. И., Александрова Д. И., Егорова А. В., Антонович В. П. Аналитическое применение эффектов тушения люминесценции (Обзор) // *Методы и объекты химического анализа.* 2012. Т. 7, № 3. С. 108–125.

145. Bauer R. K., Borenstein R., Mayro P. De., Okada K., Rafalska M., Ware W. R., Kam C. Wu. Surface photochemistry: translational motion of organic molecules adsorbed on silica gel and its consequences // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104, № 17. P. 4635–4644.

146. Пат. 2471184 РФ Сорбционно-флуоресцентный способ определения доксицилина в лекарственных препаратах / Парашенко И. И., Удалова А. Ю., Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Жемеричкин Д. А. // *Бюл. изобретений.* 2012. № 36.

147. Dmitrienko S. G., Gurariy E. Y., Nosov R. E., Zolotov Yu. A. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry // *Anal. Lett.* 2001. Vol. 34, № 3. P. 425–438.

148. Дмитриенко С. Г., Аяри В. В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Изд-во Красанд, 2009. 264 с.

149. Дмитриенко С. Г., Шаповалова Е. Н., Гурарий Е. Я., Кочеткова М. Б., Шпиугун О. А., Золотов Ю. А. Концентрирование полициклических ароматических углеводородов на пенополиуретанах и их определение в водах с использованием люминесценции и высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Журн. аналит. хим.* 2002. Т. 57, № 11. С. 1189–1196.

150. Wilson W. B., Costa A. A., Wang H., Campiglia A. D., Dias J. A., Dias S. C. L. Pre-concentration of water samples with BEA zeolite for direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with laser-excited timeresolved Shpol'skii spectroscopy // *Microchem. J.* 2013. Vol. 110. P. 246–255.

151. Bortolato S. A., Arancibia J. A., Escandar G. M. Chemometrics-assisted excitation-emission fluorescence spectroscopy on nylon membranes. Simultaneous determination of benzo[a]pyrene and dibenz[a,h]anthracene at parts-per-trillion levels in the presence of the remaining EPA PAH priority pollutants as interferences // *Anal. Chem.* 2008. № 80. P. 8276–8286.

152. Vasquez V., Baez M. E., Bravo M., Fuentes E. Determination of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons of concern in edible oils via excitation-emission

fluorescence spectroscopy on nylon membranes coupled to unfolded partial least-squares/residual bilinearisation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. № 405. P. 7497–7507.

153. Пат. 2497102 РФ. Способ обнаружения на месте пожара остатков ароматических углеводородов, входящих в состав интенсификаторов горения / Чешко И. Д., Клаптюк И. В., Принцева М. Ю., Ельяшевич Г. К., Розова Е. Ю. // *Бюл. изобретений.* 2013. № 30.

154. Дячук О. А., Губина Т. И., Мельников Г. В. Сорбционное концентрирование при люминесцентном определении полициклических ароматических углеводородов // *Журн. аналит. хим.* 2009. Т. 64, № 1. С. 7–11.

155. Дячук О. А., Губина Т. И., Хатунцева Л. Н., Мельников Г. В. Люминесцентные исследования процессов сорбции пирена на модифицированной целлюлозе и пенополиуретане // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49, № 2. С. 45–48.

156. Романовская Г. И., Оленин А. Ю., Васильева С. Ю. Концентрирование полициклических ароматических углеводородов химически модифицированными наночастицами серебра // *Журн. физ. хим.* 2011. Т. 85, № 2. С. 327–331.

157. Рясанова Т. Ю., Маркин А. В., Юрова Н. С., Бесараб Н. П., Горин Д. А. Золь-гель материалы с наночастицами серебра для одновременного концентрирования и определения веществ методом гигантского комбинационного рассеяния света // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2013. Т. 13, вып. 4. С. 3–6.

158. Wang H., Campiglia A. D. Direct determination of benzo[a]pyrene in water samples by a gold nanoparticle-based solid phase extraction method and laser-excited time-resolved Shpol'skii spectrometry // *Talanta.* 2010. Vol. 83, iss. 1. P. 233–240.

159. Wang H., Yu. S., Campiglia A. D. Solid-phase nanoextraction and laser-excited time-resolved Shpol'skii spectroscopy for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples // *Anal. Biochem.* 2009. № 385. P. 249–256.

160. Vo-Dinh T., Walden G. L., Winefordner J. D. Instrument for the facilitation of room temperature phosphorimetry with a continuous filter paper device // *Anal. Chem.* 1977. Vol. 49, № 8. P. 1126–1130.

161. Ward J. L., LueYen-Bower E., Winefordner J. D. The use of rinsing and heating of filter paper in an attempt to reduce phosphorescence background at room temperature // *Talanta.* 1981. Vol. 28, iss. 2. P. 119–120.

162. Campiglia A. D., Alarie J. P., Vo-Dinh T. Development of a room-temperature phosphorescence fiber-optic sensor // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, № 9. P. 1599–1604.

163. Ramis Ramos G., Garcia Alvares-Coque M. C., Reilly A. V., Khasawne I. M., Winefordner J. D. Paper substrate room-temperature phosphorimetry of polyaromatic hydrocarbons enhanced by surface-active agents // *Anal. Chem.* 1988. Vol. 60, № 5. P. 416–420.

164. Chen J., Hurtubise R. J. Solid-phase microextraction with Whatman IPS paper and direct room-temperature solid-matrix luminescence analysis // *Talanta.* 1998. Vol. 45, iss. 6. P. 1081–1087.

165. Дячук О. А., Губина Т. И., Мельников Г. В. Люминесцентные методы определения полициклических ароматических углеводородов в оценке экологического состояния среды // Вестн. СГТУ. 2006. № 2 (12), вып. 1. С. 128–134.
166. Melnikov G. V., Gubina T. I., Dyachuk O. A. Influence of the polarity of the microenvironment of pyrene on the intensity of its solid-phase luminescence // J. Phys.Chem. 2006. Vol. 80, № 7. P. 1319–1323.
167. Dyachuk O. A., Tkachenko A. V. The luminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons on modified by surface-active agent cellulose // Proc. SPIE. 2008. Vol. 6791. P. 67910P-1–67910P-6.
168. Дячук О. А. Эколого-аналитическое люминесцентное определение пирена на модифицированной целлюлозной матрице // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 12. С. 14–17.
169. Дячук О. А., Губина Т. И., Мельников Г. В., Тихомирова Е. И. Модифицирование целлюлозной матрицы для люминесцентного анализа экотоксикантов // Хим. физика. 2012. Т. 31, № 10. С. 21–24.
170. Kamide K. Cellulose and Cellulose Derivatives. Amsterdam: Elsevier, 2005. 652 p.
171. Научные основы химической технологии углеводов / отв. ред. А. Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 528 с.
172. Schaefer A., Fane A., Waite T. Nanofiltration: Principles and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2004. 560 p.
173. Zakaria R. Hydrogen Separation Using Asymmetric Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes. Canada: University of Waterloo, 2006. 119 p.
174. Паращук В. В., Волков А. В. Полимерные материалы и мембраны для нанофильтрации органических сред // Мембраны. 2008. Т. 37, № 1. С. 25–35.
175. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes // Polymer. 2006. Vol. 47, № 7. P. 2217–2262.
176. Воротынцев И. В., Гринвальд И. И., Калагаев И. Ю., Петухова Н. А., Петухов А. Н. Комплексообразование аммиака и воды с ацетатцеллюлозой при трансмембранном переносе // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3, № 3. С. 227–230.
177. Пат. 2303481 РФ. Полупроницаемая ацетатцеллюлозная мембрана и способ ее получения / Бон А. И., Бон Г. Л., Мелехина Л. В., Дубяга В. П., Новожилова В. В. // Бюл. изобретений. 2007. № 7. 8 с.
178. Nguyen T. P. N., Yun E.-T., Kim I.-C., Kwon Y.-N. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis // J. Membrane Sci. 2013. Vol. 433. P. 49–59.
179. Su J., Yang Q., Teo J. F., Chung T.-S. Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes // J. Membrane Sci. 2010. Vol. 355, iss. 1–2. P. 36–44.
180. Zhang S., Wang K. Yu, Chung T.-S., Chen H., Jean Y. C., Amy G. Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: Minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer // J. Membrane Sci. 2010. Vol 360, iss. 1–2. P. 522–535.
181. He Y., Li G.-M., Wang H., Jiang Z.-W., Zhao J.-F., Su H.-X., Huang Q.-Y. Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate

nanofiltration membrane // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2009. Vol. 40, № 3. P. 289–295.

182. Захаров С. Л., Ефремов А. В., Павлов Ю. А. Инновационные мембранные технологии очистки отходов ювелирных производств и извлечения вторичных драгоценных материалов // Науч. вестн. Моск. гос. горн. ун-та. 2012. № 2(23). С. 39–48.

183. Первов А. Г., Козлова Ю. В., Андрианов А. П., Мотовилова Н. Б. Разработка технологии очистки поверхностных вод с помощью нанофильтрационных мембран // Мембраны. 2006. № 1(29). С. 20–33.

184. Rusli H., Gandasmita S., Amran M. B. Cellulose acetate-silica fume membrane: characterization and application for separation of starch and maltose // Iran. Polym. J. 2013. Vol. 22, № 5. P. 335–340.

185. Поздеева М. Г., Рябухова Т. О., Окишева Н. А. Влияние модификаторов на адсорбционные характеристики ацетатцеллюлозных мембран // Сорб. и хроматогр. процессы. 2013. Т. 13, № 4. С. 462–467.

186. Валуев Л. И., Валуева Т. А., Валуев И. Л., Платэ Н. А. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений // Успехи биол. химии. 2003. Т. 43. С. 307–328.

187. Zhang L., Menkhaus T. J., Fong H. Fabrication and Bioseparation Studies of Innovative Adsorptive Nanofelts Made from Electrospun Cellulose Acetate Nanofibers // J. Membrane Sci. 2008. Vol. 319, № 1–2. P. 176–184

188. Konwarh R., Karak N., Misra M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: the present status and gamut of biotechnological applications // Biotech. Advan. 2013. Vol. 31, № 4. P. 421–437.

189. Liu C., Bai R. Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes // J. Membrane Sci. 2006. Vol. 284, № 1–2. P. 313–332.

190. Wu H., Fang X., Zhang X., Jiang Z., Li B., Ma X. Cellulose acetate-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixture // Separ. Purific. Technology. 2008. Vol. 64, № 2. P. 183–191.

191. Han B., Zhang D. Shao Z., Kong L., Lv S. Preparation and characterization of cellulose acetate/carboxymethyl cellulose acetate blend ultrafiltration membranes // Desalination. 2013. Vol. 311. P. 80–89

192. Мельников Г. В., Губина Т. И., Дячук О. А. Влияние полярности микроокружения пирена на интенсивность его твердофазной люминесценции // Журн. физ. хим. 2006. Т. 80, № 7. С. 1319–1323.

193. Дячук О. А. Люминесцентный датчик для определения экотоксикантов полициклических ароматических углеводородов // Теор. и прикл. экология. 2011. № 3. С. 27–30.

194. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Staikos K., Matuschek G. On-line determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by using pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrol. 2003. Vol. 70, № 1. P. 73–75.

195. Панков С. П. Некоторые теоретические проблемы технологии полимерных волокнистых материалов // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39 А, № 1. С. 124–126.

196. *Шиповская А. Б., Щеголёв С. Ю.* Фазовый анализ и оптическая активность систем эфир целлюлозы – мезофазогенный растворитель. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2014. 266 с.
197. *Reichardt Ch.* Solvents and solvent effects in organic chemistry. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 653 с.
198. *Kesting R. E.* Synthetic Polymeric Membranes. N.Y.; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1991. 336 с.
199. *Шиповская А. Б., Гегель Н. О., Щеголёв С. Ю., Тимофеева Г. Н.* Новый путь формирования структуры ацетатцеллюлозных материалов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, № 3. С. 19–24.
200. *Кленин В. И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 736 с.
201. *Strashko A. V., Gubina T. I., Shipovskaya A. B., Mel'nikov A. G., Malinkina O. N.* Usage of Cellulose Diacetate as Sorption Material for Fluorescent Analysis of PAH // *Oriental J. Chem.* 2014. Vol. 30, № 3. P. 1013–1019.
202. *Rogacheva S. M., Shipovskaya A. B., Strashko A. V., Gubina T. I., Volkova E. V., Melnikov A. G.* Polysaccharide Fibers as Matrices for Solid-Surface Fluorescence // *Intern. J. Polym. Sci.* 2014. Vol. 2014. Article ID 183413. 9 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/183413>
203. *Rogacheva S. M., Strashko A. V., Gubina T. I., Shipovskaya A. B., Volkova E. V., Shilova N. A., Melnikov A. G.* Solid-surface fluorescence of hydrophilic dyes on different polysaccharide matrices // *Oriental J. Chem.* 2014. Vol. 30, № 4. P. 1557–1563.
204. *Страшко А. В., Шиповская А. Б., Губина Т. И., Малинкина О. Н., Мельников А. Г.* Использование ацетатцеллюлозных мембран для сорбционно-люминесцентного определения пирена в водных средах // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5, № 1. С. 1–9.
205. *Страшко А. В., Rogacheva C. M., Отраднава М. И., Сиротина А. В., Мастерова В. В.* Исследование процессов сорбции и флуоресценции пирена на матрицах из диацетата целлюлозы // Техногенная и природная безопасность – ТПБ-2014: сб. науч. тр. Третьей Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Саратов: СГТУ, 2014. С. 185–157.
206. Хитозан / под ред. К. Г. Скрябина, С. Н. Михайлова, В. П. Варламова. М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. 591 с.
207. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
208. *Rinaudo M.* Chitin and chitosan: properties and applications // *Progress in Polymer Science.* 2006. Vol. 31, № 7. P. 603–632.
209. *Куликов С. Н., Шакирова Д. Р., Тихонов В. Е., Безродных Е. А., Ильина А. В., Левов А. Н., Варламов В. П.* Антимикотическая активность хитозана и его производных в отношении *Candida albicans* // Проблемы мед. микологии. 2012. Т. 14, № 4. С. 50–54.
210. *Wu F., Meng G., He J., Wu Y., Gu Z.* Antibiotic-loaded chitosan hydrogel with superior dual functions: antibacterial efficacy and osteoblastic cell responses // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6, № 13. P. 10005–10013.

211. *Smith A. A. A., Kryger M. B. L., Wohl B. M., Ruiz-Sanchis P., Zuwala K., Tolstrup M., Zelikin A. N.* Macromolecular (pro)drugs in antiviral research // *Polym. Chem.* 2014. Vol. 5, № 22. P. 6407–6425.
212. *Vasiliev Y. M.* Chitosan-based vaccine adjuvants: incomplete characterization complicates preclinical and clinical evaluation // *Expert Rev. of Vaccines.* 2015. Vol. 14, № 1. P. 37–53.
213. *Gegel N. O., Abramov A. Yu., Shipovskaya A. B., Zudina I. V.* A Biocidal Nanocoating Based on the Macromolecular «Chitosan Acetate–Sodium Albuminates–Silver–Nanoparticles» Systems // *BioNanoScience.* 2016. Vol. 6, № 3. P. 252–255.
214. *Muzzarelli R. A. A.* Chitosan composites with inorganics, morphogenetic proteins and stem cells, for bone regeneration. Review Article // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 83, № 4. P. 1433–1445.
215. *He C., Nie W., Feng W.* Engineering of biomimetic nanofibrous matrices for drug delivery and tissue engineering // *J. Mater. Chem. B.* 2014. Vol. 2, № 45. P. 7828–7848.
216. *Li K., Sun H., Sui H., Zhang Y., Liang H., Wu X., Zhao Q.* Composite mesoporous silica nanoparticle/chitosan nanofibers for bone tissue engineering // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 23. P. 17541–17549.
217. *Chitin and Chitosan Derivatives: Advances in Drug Discovery and Developments* / ed. S.-K. Kim. L.: CRC Press. ; Taylor & Francis Group, 2013. 527 p.
218. *Shipovskaya A. B., Malinkina O. N., Zhuravleva Yu. Yu., Rogacheva S. M.* Synthesis of Silicon-Containing Chitosan Hydrogels in a Glycolic Acid Medium // *Adv. Mater. Sci. Eng. Vol.* 2016. Article ID 3951703. 8 p.
219. *Mourya V. K., Inamdar N. N.* Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore (Review) // *Reactive and Functional Polymers.* 2008. Vol. 68, № 6. P. 1013–1051.
220. *Jabli M., Baouab M. H. V., Roudesli M. S., Bartegi A.* Adsorption of acid dyes from aqueous solution on a chitosan-cotton composite material prepared by a new pad-dry process // *J. Eng. Fibers Fabrics.* 2011. Vol. 6, № 3. P. 1–12.
221. *Gerente C., Lee V. K. C., Le Cloirec P., Mc Kay G.* Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption–mechanisms and models // *Critical Rev. Environm. Sci. Techn.* 2007. № 37. P. 41–127.
222. *Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А.* Полиэлектrolитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77, № 9. С. 854–869.
223. *Белякова О. А., Шиповская А. Б.* Сорбция хитозаном паров подсо-держанных сред // *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89, вып. 10. С. 1312–1321.
224. *Abramov A. Y., Kozyreva E. V., Shipovskaya A. B.* Peculiarities of the physicochemical properties of chitosan solutions // *Europ. J. Natural History.* 2013. № 1. P. 30–35.
225. *Аль Джода Х. Н. А., Алтухов Ю. А., Титова Е. Н., Абрамов А. Ю., Козырева Е. В., Пишинограй Г. В., Шиповская А. Б.* Моделирование процесса получения полимерных пленок по растворной технологии с использованием реологических характеристик формовочных растворов // *В мире научных открытий.* 2013. Т. 42, № 6. С. 100–130.

226. Аль Джода Х. Н. А., Пышинограй Г. В., Шиповская А. Б., Трегубова Ю. Б., Зинович С. А. Использование реологических характеристик растворов полимеров при моделировании процесса получения пленки // Механика композиционных материалов. 2016. Т. 52, № 3. Р. 905–922.
227. Шиповская А. Б., Абрамов А. Ю., Пышинограй Г. В., Al Joda Hyder Nadom Aziz. Реологические свойства воднокислотных растворов хитозана: эксперимент и расчеты вискозиметрических функций на основе мезоскопической модели // Инженер.-физ. журн. 2016. Т. 89, № 3. С. 632–642.
228. Бузинова Д. А., Шиповская А. Б. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 42–46.
229. Klossner R. R., Queen H. A., Coughlin A. J., Krause W. E. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin // Biomacromolecules. 2008. Vol. 9, № 10. Р. 2947–2953.
230. Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Электроформование нановолокон из растворов хитозана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, № 6. С. 90–93.
231. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
232. Козырева Е. В., Юкина О. В., Шиповская А. Б. Поверхностное натяжение растворов хитозана // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 4. 8 с.
233. Козырева Е. В., Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Оценка волокнообразующей способности хитозана по физико-химическим параметрам раствора полимера // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 22–26.
234. Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ – процесс). Новороссийск: Изд-во Новорос. филиала Кубан. гос. технол. ун-та, 1997. Вып. 1. 297 с.
235. Агеев Е. П., Вихорева Г. А., Матушкина Н. Н., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. Зависимость некоторых структурных и транспортных свойств пленок хитозана от условий их формирования и характеристик полимера // Высокмолек. соед. 2000. Т. 42 А, № 2. С. 333–339.
236. Кулиш Е. И., Чернова В. В., Колесов С. В. Пленки биомедицинского назначения на основе хитозана // Вестн. Башкир. ун-та. 2007. Т. 12, № 3. С. 23–25.
237. Страшко А. В., Губина Т. И., Шиповская А. Б., Мельников Г. В. Люминесцентное определение ПАУ на модифицированной поверхностно-активными веществами матрице из диацетата целлюлозы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 12–15.
238. Shipovskaya A. B., Gubina T. I., Strashko A. V., Malinkina O. N. Cellulose diacetate films as a solid-phase matrix for fluorescence analysis of pyrene traces in aqueous media // Cellulose. 2015. Vol. 22, № 2. Р. 1321–1332.
239. Strashko A. V., Shipovskaya A. B., Gubina T. I., Malinkina O. N., Melnikov A. G. Usage of cellulose acetate membranes for the sorption-luminescence determination of pyrene in aqueous media // Petroleum Chemistry. 2015. Vol. 55, № 4. Р. 292–300.

240. Molecular Fluorescence: Principles and Applications / ed. B. Valeur. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 569 p.
241. Weiner R. F., Selige H. H. Oxygen quenching of tryptaflavine luminescence // Photochemistry and Photobiology. 1965. Vol. 4, № 6. P. 1207–1216.
242. Kalyanasundaram K., Thomas J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, № 7. P. 2039–2044.
243. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
244. Рогачева С. М., Страшко А. В., Губина Т. И., Учаева И. М., Панкратов А. Н., Шиповская А. Б. Исследование процессов сорбции и твердофазной люминесценции полиароматических углеводородов на полисахаридных матрицах // Экология и защита окружающей среды: сб. тез. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2015. С. 186–188.
245. Панкратов А. Н., Учаева И. М., Рогачева С. М., Волкова Е. В. Пространственная и электронная структура молекулы пирена, катиона триптафлавина и анионов эозина как предпосылка их твердофазной флуоресценции // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 6, вып. 4. С. 393–398.
246. Koch W. A., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Toronto: Wiley-VCH, 2001. 293 p.
247. Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J. General Performance of Density Functionals // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 42. P. 10439–10452.
248. Pankratov A. N. Electronic Structure and Reactivity of Inorganic, Organic, Organoelement and Coordination Compounds: An Experience in the Area of Applied Quantum Chemistry // Quantum Chemistry Research Trends / ed. M. P. Kaisas. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 57–125.
249. Romani A. P., Hioka N., Severino D., Baptista M. S., Codognoto L. Spectrofluorimetric determination of second critical micellar concentration of SDS and SDS/Brij 30 systems // J. Fluoresc. 2009. № 19. P. 327–332.
250. Guo R., Zhu X. J., Guo X. The effect of β -cyclodextrin on the properties of cetyltrimethylammonium bromide micelles // Colloid Polym. Sci. 2003. № 281. P. 876–881.
251. Liu T., Wu J. Effect of CTAB and procain hydrochloride on neutral red microstructure in CTAB micelle // Colloid J. 2008. Vol. 70, № 3. P. 311–316.
252. Yu D., Huang F., Xu H. Determination of critical concentrations by synchronous fluorescence spectrometry // Anal. Methods. 2012. Vol. 4, № 1. P. 47–49.
253. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. 256 с.
254. Moret S., Conte L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 882, iss. 1–2. P. 245–253.
255. Behera G. B., Mishra B. K., Behera P. K., Panda M. Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. Vol. 82, № 1–3. P. 1–42.

256. *Crans D. C., Rithner C. D., Baruah B., Gourley B. L., Levinger N. E.* Molecular Probe Location in Reverse Micelles Determined by NMR Dipolar Interactions // *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 13. P. 4437–4445.

257. Пат. 2581411 РФ. Сорбционно-флуоресцентный способ определения содержания полициклических ароматических углеводородов в водных растворах и сорбент для реализации способа / Страшко А. В., Рогачева С. М., Губина Т. И., Шиповская А. Б., Мельников А. Г. // Бюл. изобретений. 2016. № 11. 15 с.

258. *Сидоренко В. М.* Экспрессные флуориметрические методы мониторинга водных экологических систем // *Изв. ЮФУ. Техн. науки.* 2009. Т. 95, № 6. С. 156–164.

259. *Rogacheva S. M., Volkova E. V., Strashko A. V., Sirotnina A. V., Shipovskaya A. B., Gubina T. I.* Preparation of cellulose diacetate membranes for solid-state fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59, № 12. С. 80–86.

260. *Сиротина А. В., Отраднава М. И., Страшко А. В., Чернова М. А.* Модифицирование ТХ-100 матриц из диацетата целлюлозы для люминесцентного определения полициклических ароматических углеводородов // *Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. трудов 8-й Междунар. науч.-практ. конф.* Саратов: Изд-во СГТУ, 2017. С. 206–209.

261. *Kolotilov P. N., Polunin K. E., Polunina I. A., Larin A. V.* Effect of component ratio of binary organic solvent on sorption of phenols by silica // *Colloid Journal.* 2010. Vol. 72, № 4. P. 499–503.

262. *Bagrovskaya N. A., Nikiforova T. E., Kozlov V. A.* Influence of solvent acidity on equilibrium sorption of Zn(II) and Cd(II) by cellulose-based polymers // *Rus. J. of General Chem.* 2002. Vol. 72, № 3. P. 345–348.

263. *Kononenko L. I., Bel'tyukova S. V., Meshkova S. B., Kravchenko T. B., Polukhov N. S.* Effect of solvents on ratio of intensities of luminescence bands of terbium and dysprosium ions in solutions of complexes with acetoacetic ester // *Translated from Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii.* 1978. Vol. 28, № 6. P. 1013–1017.

264. *Khakhalina M. S., Tikhomirova I. Yu., Puzyk M. V.* Effect of vapors of water and organic solvents on the luminescence of cation exchange membranes immobilized with cyclometalated Pt(II) complexes // *Optics and Spectroscopy.* 2010. Vol. 108, № 5. P. 703–709.

265. *Wrobel D., Hanyz I., Bartkowiak R.* Ion Fluorescence and time-resolved delayed luminescence of porphyrins in organic solvents and polymer matrices // *J. Fluorescence.* 1998. Vol. 8, № 3. P. 191–198.

266. *Хуришудян Г. Н., Волкова Е. В., Рогачева С. М., Губина Т. И.* Выбор экстрагента для определения полициклических ароматических углеводородов в природных средах методом твердофазной люминесценции // *Техногенная и природная безопасность: материалы IV Всерос. науч.-практ. конф.* Саратов: Амирит, 2017. С. 142–144.

267. *Хуришудян Г. Н., Волкова Е. В., Рогачева С. М.* Влияние органических растворителей на полимерную матрицу из диацетата целлюлозы // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч.*

тр. XII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Саратов. источник, 2017. С. 157–159.

268. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей : в 3 т. Т. 1. Органические вещества / под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1976. 592 с.

269. Волкова В. Е., Рогачева С. М., Хуриудян Г. Н., Отраднава М. И., Суска-Малавска М., Шиловская А. Б. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 377–382.

270. Волкова В. Е., Хуриудян Г. Н., Отраднава М. И., Рогачева С. М. Определение возможности твердофазной люминесценции полиароматических углеводородов на матрице из диацетата целлюлозы // Экология и защита окружающей среды : сб. тез. докл. III Междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2016. С. 119–121.

271. Волкова В. Е., Хуриудян Г. Н., Отраднава М. И. Твердофазная люминесценция антрацена и фенантрена на матрице из диацетата целлюлозы // Технологический форсайт 2.0 : сб. статей Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Краснодар : Вика-Принт, 2016. С. 348–350.

272. Zhu J., Dahlstrand C., Smith J. R., Villaume S., Ottosson H. On the Importance of Clar Structures of Polybenzenoid Hydrocarbons as Revealed by the π -Contribution to the Electron Localization Function // Symmetry. 2010. Vol. 2, iss. 3. P. 1653–1682.

273. Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Org. Geochem. 2002. Vol. 33, № 4. P. 489–515.

274. Хаустов А. П., Редина М. М. «Отходы – в энергию» : оценка экологических последствий с учётом супертоксичных выбросов // Энергобезопасность и энергосбережение. 2015. Т. 1, № 61. С. 18–24.

275. Nasher E., Heng L. Y., Zakaria Z., Salmijah S. Concentrations and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Seawater around Langkawi Island, Malaysia // J. Chem. 2013. Vol. 2013. 10 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/975781>

276. Mętrak M., Chmielewska M., Sudnik-Wójcikowska B., Wiłkomirski B., Staszewski T., Suska-Malawska M. Does the Function of Railway Infrastructure Determine Qualitative and Quantitative Composition of Contaminants (PAHs, Heavy Metals) in Soil and Plant Biomass // Water, Air, & Soil Pollution. 2015. Vol. 226, № 8, Article 253. 12 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2516-1>

277. Клименков В. Г., Борзенко А. Г. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде на основе многокомпонентного анализа флуориметрических данных // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2005. Т. 46, № 6. С. 392–394.

278. Monakhova Y. B., Astakhov S. A., Kraskov A. A., Mushtakova S. P. Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2010. № 103. P. 108–115.

Научное издание

**Шиповская Анна Борисовна,
Рогачёва Светлана Михайловна,
Губина Тамара Ивановна**

**ПОЛИСАХАРИДНЫЕ МАТРИЦЫ
В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ
ЭКОТОКСИКАНТОВ**

Редактор *Е. А. Митенёва*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*
Корректор *Е. Б. Крылова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*

Подписано к использованию 28.12.2018. Формат $60 \times 84^{1/16}$.
Усл. печ.л. 6.51 (7.0). Объем данных 6,8 Мб.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.



Шиповская Анна Борисовна – зав. кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (СГУ), начальник отдела высокомолекулярных соединений ОНИ наноструктур и биосистем СГУ, доктор химических наук, доцент. Область научных интересов: физическая химия полисахаридов, структура и свойства многокомпонентных полимерных систем, хиральность.



Рогачёва Светлана Михайловна – зав. кафедрой «Природная и техносферная безопасность» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., доктор биологических наук, профессор. Область научных интересов: изучение эффектов и механизмов действия биологически активных и токсичных веществ в малых дозах в сочетании с ЭМИ низкой интенсивности на биосистемы различных уровней организации; разработка способов биоремедиации почв и водоемов и сенсорных систем для определения токсикантов.



Губина Тамара Ивановна – профессор кафедры «Природная и техносферная безопасность» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., доктор химических наук, профессор. Область научных интересов: синтез и изучение биологической активности гетероциклических соединений, исследование эколого-токсикологических характеристик состояния различных природных сред и разработка материалов и способов для их защиты и ремедиации.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА