



Апери Владимир Владимирович

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ В АНАЛИЗЕ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ имени М.В.Ломоносова)

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, заведующая кафедрой аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
Русанова Татьяна Юрьевна

доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»
Ермолаева Татьяна Николаевна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН
Романовская Галина Ивановна

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»**

Защита состоится 21 декабря 2016 года в 15 ч. 00 мин. в аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета (<http://www.chem.msu.ru>). Текст автореферата размещен на сайте ВАК России (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.88,
кандидат химических наук



Моногорова О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди методов современной аналитической химии особое место занимают методы оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, такие как спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения (СДО) и цветометрия. Важными достоинствами этих методов являются низкая стоимость и энергозатратность в сочетании с экспрессностью и легкостью реализации во внелабораторных условиях. Эти достоинства делают их ценным средством как при выполнении рутинных анализов, так и при реализации методологии предварительного скрининга, что обусловило повсеместное использование этих методов и быстрый прогресс в их развитии.

Практика показывает, что методы оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии обладают большим потенциалом, который не полностью раскрыт. Дальнейшее развитие этих методов требует поиска новых форм спектрофотометрических реагентов, выбора основных рычагов управления характеристиками новых аналитических систем, разработки рациональных вариантов сочетания определения с методами разделения и концентрирования.

Хорошо зарекомендовало себя использование в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии гетерогенных аналитических систем – с участием сорбентов, твердофазных реагентов, наночастиц, мицелл, эмульсий и др. Перспективны, в частности, твердофазные хромогенные реагенты, которые в сочетании с регистрацией аналитического сигнала непосредственно в твердой фазе позволяют совместить проведение аналитической реакции и концентрирование, а также избежать десорбции образующихся продуктов. Еще одной относительно новой формой твердофазных аналитических реагентов являются наночастицы благородных металлов (НЧ), таких как золото и серебро. Благодаря уникальным оптическим свойствам, проявляющимся в эффекте локального поверхностного плазмонного резонанса (ППР), наряду с возможностью образования устойчивых коллоидных растворов НЧ золота и серебра находят все более широкое применение в спектрофотометрии. Высокие молярные коэффициенты поглощения НЧ, а также изменение положения полосы ППР и ее амплитуды в присутствии малых количеств веществ, вызывающих агрегацию НЧ, позволяют говорить о значительных потенциалах этих нанообъектов для развития оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Цель работы. Развитие новых подходов в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем.

Задачи работы:

- Изучение возможностей пенополиуретана (ППУ) в качестве твердофазного хромогенного реагента в СДО.

- Исследование химических реакций концевых толуидиновых групп ППУ как основы подхода к получению новых твердофазных хромогенных реагентов для СДО.
- Развитие новых подходов к использованию НЧ золота и серебра в роли наногетерогенных аналитических реагентов в спектрофотометрии и СДО.
- Разработка новых вариантов сочетания концентрирования органических соединений на сорбентах с последующим определением методами СДО или спектрофотометрии.
- Изучение возможности численной оценки окраски твердофазных аналитических форм с помощью бытовых цветорегистрирующих устройств в роли альтернативы спектрометру диффузного отражения.

Научная новизна. Обоснован новый подход в анализе методом СДО, основанный на применении ППУ в качестве твердофазного хромогенного реагента благодаря наличию в структуре этого полимера концевых толуидиновых групп. Установлено, что эти группы вступают в различные гетерогенные химические реакции, например, диазотирования нитрит-ионами, азосочетания с диазотированными ароматическими аминами, конденсации с ароматическими альдегидами. Показано, что данные реакции протекают с образованием интенсивно окрашенных продуктов, что было положено в основу определения соединений указанных классов.

Предложен подход к созданию новых твердофазных хромогенных реагентов – химически модифицированных пенополиуретанов – за счет проведения последовательных полимераналогичных превращений с участием концевых толуидиновых групп ППУ. Возможности предлагаемого подхода продемонстрированы на примере реакции диазотирования ППУ, приводящей к образованию диазотированного ППУ. Показано, что диазотированный ППУ вступает в реакции азосочетания с соединениями различных классов, в частности, ароматическими аминами, фенолами, аминифенолами, кетонами, гидроксibenзойными кислотами, с образованием окрашенных продуктов, что может быть положено в основу их определения методами СДО и цветометрии.

Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на протекание реакций с участием ППУ. Высказаны предположения о химизме процессов и составе образующихся продуктов. Выявлена взаимосвязь между структурой определяемых соединений и химико-аналитическими характеристиками окрашенных продуктов. Изучены кислотно-основные таутомерные превращения продуктов этих реакций; предложен способ усиления интенсивности окраски азосоединений, заключающийся в обработке образцов 5 М HCl или раствором NH₃.

Обоснованы новые возможности использования наногетерогенных аналитических систем с НЧ золота и серебра в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, базирующиеся на процессах формирования, окисления и агрегации наночастиц в растворе и на поверхности ППУ. Выявлены особенности формирования, окисления и агрегации НЧ в этих системах в присутствии соединений различных классов,

преимущественно не имеющих в своем составе хромофорных групп или получение окрашенных производных которых затруднено, в частности, поликатионов, антибиотиков, а также неорганических анионов.

Охарактеризовано сорбционное поведение НЧ золота и серебра на ППУ и предложен сорбционный подход к получению новых нанокompозитных материалов на основе ППУ и различных НЧ в качестве твердофазных хромогенных реагентов для СДО и цветометрии. Изучены возможности синтеза нанокompозитных материалов на основе ППУ и НЧ путем формирования НЧ непосредственно в фазе полимера.

Предложены новые варианты гетерогенных аналитических систем, сочетающие концентрирование органических соединений на сорбентах различной природы (ППУ, сверхсшитый полистирол, магнитный сверхсшитый полистирол, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия) с последующим определением, направленные на решение конкретных задач методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Обоснованы способы численной оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм, использующие бытовые цветорегистрирующие устройства, такие как офисный сканер, цифровой фотоаппарат и мини-спектрофотометр – калибратор мониторов, в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения. Отработаны методические вопросы, связанные с измерением аналитического сигнала с помощью этих устройств, выработаны критерии выбора условий измерения, обеспечивающих максимальную чувствительность определения.

Практическая значимость. На основании исследования гетерогенных химических реакций с участием ППУ и диазотированного ППУ показана принципиальная возможность использования ППУ и твердофазных хромогенных реагентов на его основе для решения актуальных задач практики химического анализа. В частности, разработаны простые и дешевые способы твердофазно-спектроскопического определения ароматических аминов, фенолов, аминоксенолов, гидроксibenзойных кислот, ароматических альдегидов и нитрит-ионов. Разработана методика получения диазотированного ППУ как нового твердофазного хромогенного реагента для СДО. Приведены примеры использования разработанных способов при анализе вод разного типа, медицинских объектов, лекарственных препаратов, пищевых добавок.

В результате изучения наногетерогенных аналитических систем на основе НЧ золота и серебра выявлены основные приемы управления их характеристиками, что можно эффективно использовать при решении практических задач методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Эффективность подхода продемонстрирована на примере разработанных способов спектрофотометрического и твердофазно-спектроскопического определения ряда тиосоединений и соединений катионной природы, а также способов быстрого одностадийного определения относительно высоких содержаний сульфата и пиррофосфата в водных средах.

Продемонстрированы возможности сорбционного подхода для получения новых нанокompозитных материалов на основе ППУ и НЧ в качестве твердофазных хромогенных реагентов для СДО и цветометрии. Разработаны методики получения нанокompозитных материалов на основе ППУ и НЧ золота и серебра.

Разработаны способы сорбционно-спектроскопического определения флавоноидов, пищевых красителей, ароматических аминов и сульфаниламидов, в том числе способы определения суммарного содержания соединений, сочетающие концентрирование соединений на сорбентах различной природы и последующее определение методами СДО и спектрофотометрии.

Предложены способы определения соединений с использованием гетерогенных аналитических систем и численной оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм с помощью бытовых цветорегистрирующих устройств: офисного сканера, цифрового фотоаппарата и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения.

Положения, выносимые на защиту:

- Подход к определению органических соединений класса ароматических аминов и ароматических альдегидов, основанный на реакциях азосочетания и конденсации, протекающих с участием ППУ. Результаты исследования, выявленные особенности реакций.
- Обоснование использования химических реакций концевых толуидиновых групп ППУ как подхода к получению новых твердофазных хромогенных реагентов для СДО. Обоснование применения в химическом анализе нового твердофазного хромогенного реагента – диазотированного ППУ. Разработка методики его получения. Способы определения органических соединений-азосоставляющих и нитрит-ионов, основанные на реакциях азосочетания диазотированного ППУ.
- Результаты изучения наногетерогенных аналитических систем с НЧ золота и серебра и процессов формирования, окисления и агрегации НЧ в растворе и на ППУ. Способы спектрофотометрического и сорбционно-спектроскопического определения ряда аналитов с помощью НЧ золота и серебра.
- Методики получения нанокompозитных материалов на основе ППУ и НЧ золота, стабилизированных цитратом и 6,6-ионеном. Результаты изучения резонансных оптических и химико-аналитических свойств этих материалов. Обоснование возможности их использования в химическом анализе.
- Новые варианты сочетания концентрирования соединений на сорбентах различной природы с последующим определением методами СДО и спектрофотометрии для определения флавоноидов, пищевых красителей, ароматических аминов и сульфаниламидов, в том числе способы определения суммарного содержания соединений.
- Развитие подходов к использованию в аналитической химии бытовых цветорегистрирующих устройств в роли альтернативы СДО для численной

оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм. Способы определения ряда органических соединений и нитрит-ионов с использованием этих устройств и ППУ.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2004» (Москва, 2004), II Всероссийском симпозиуме «Тест-методы химического анализа» (Саратов, 2004), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), Международном конгрессе по аналитической химии «ICAS-2006» (Москва, 2006), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006» (Самара, 2006), XVIII Менделеевском Конгрессе по общей и прикладной химии (Москва, 2007), II Всероссийской конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2007), Всероссийской конференции «Химический анализ» (Москва, 2008), 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (Gdansk, Poland, 2008), II Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2008), VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола, 2009), International Symposium on Analytical Chemistry “Euroanalysis 2009” (Innsbruck, Austria, 2009), III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009» (Краснодар, 2009), 19-м Национальном конгрессе по болезням органов дыхания (Москва, 2009), Съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010), Научной региональной конференции «Химия-2010. Нанохимия» (Дубна, 2010), 36th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (Rome, Italy, 2010), II Научно-практической конференции «Актуальные вопросы респираторной медицины» (Москва, 2010), IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Москва, 2011), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis “ИМА 2011” (Chania, Crete, Greece, 2011), III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011), Второй Республиканской научной конференции по аналитической химии «Аналитика РБ-2012» (Минск, Беларусь, 2012), 3-ей Научной конференции «Химия-2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание» (Москва, 2013), 3-ей Республиканской конференции по аналитической химии «Аналитика РБ-2013» (Минск, Беларусь, 2013), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013), V Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано 2013» (Звенигород, 2013), 20th International symposium on electro- and liquid phase-separation techniques “ITP 2013” (Puerto de la Cruz, Tenerife, Canary islands, Spain, 2013), 38th International symposium on environmental analytical chemistry “ISEAC 38” (Lausanne, Switzerland, 2014), IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» (Светлогорск, 2014), XII International conference on

nanostructured materials “NANO 2014” (Moscow, Russia, 2014), I International Caparica conference on chromogenic and emissive materials “IC³EM 2014” (Caparica, Portugal, 2014), 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis “IMA 2015” (Kalamata, Greece, 2015), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 104 работы, в том числе 1 монография, 2 главы в коллективной монографии, 32 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК, из них 15 в зарубежных изданиях, 1 патент и 68 тезисов докладов (общее число публикаций автора – 148, из них 1 монография, 3 главы в коллективных монографиях, 40 статей, включая 5 обзоров, 1 патент, 80 тезисов докладов и 13 методических пособий).

Диссертация выполнена при поддержке грантов РФФИ (07-03-12211-а «Разработка (био)сенсорных устройств на основе наноструктурированных электроактивных материалов для комплексного химико-аналитического анализа неинвазивно получаемого конденсата выдыхаемого воздуха с целью создания систем ранней диагностики болезней органов дыхания»; 08-03-00289-а «Новый способ регистрации аналитического сигнала в оптических методах химического анализа: использование офисного сканера, цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных»; 09-03-07011-д «Издание книги "Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе"»; 13-03-00100 а «Наногибридные полимерные материалы с резонансными оптическими свойствами: синтез, исследование и применение в спектроскопических методах анализа в качестве альтернативы традиционным хромогенным реагентам»; 14-03-31109 мол_а «Новый способ регистрации аналитического сигнала в оптических методах химического анализа: использование мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов и компьютерной обработки данных в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения»; 15-33-70002 мол_а_мос «Перспективные композиты на основе наночастиц неорганических материалов и полимерных сорбентов для определения биологически активных веществ в решении проблем экологии, рационального природопользования и обращения с отходами потребления и производства в мегаполисе») и РФФ (14-23-00012 «Развитие научных основ аналитической химии: поиск и исследование новых зависимостей между составом веществ и их физическими характеристиками в целях создания и совершенствования методов химического анализа»).

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в формировании основных направлений исследований, общей постановке проблем, разработке подходов и методологии исследований, решении основных задач, непосредственном участии на всех этапах экспериментальной работы, интерпретации, анализе, обсуждении, систематизации и обобщении полученных данных. Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, полученных

автором лично и совместно с аспирантами Архиповой В.В., Кудринской В.А., Кузьминой Е.В., Кочук Е.В., Рамазановой Г.Р., Терентьевой Е.А., Толмачевой В.В., Удаловой А.Ю. и студентами 2 – 5 курсов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при непосредственном участии автора. Активное участие в постановки тематики и формировании научного направления принимали проф. Дмитриенко С.Г. и акад. Золотов Ю.А.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 391 странице текста, содержит 122 рисунка и 93 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель и задачи, необходимые для ее достижения.

В первой главе описаны объекты исследования, использованные в ходе исследований реагенты, аппаратура, техника эксперимента.

ГЛАВА 2. Хромогенные химические реакции концевых групп пенополиуретана: изучение и аналитическое применение в спектроскопии диффузного отражения

Задача поиска новых форм твердофазных аналитических реагентов, которые удовлетворяли бы таким требованиям как отсутствие собственной окраски, химическая и механическая устойчивость, простота в использовании, доступность, невысокая стоимость и экологическая безопасность, является актуальной. В качестве подхода к решению данной задачи предложено использовать ППУ. Из литературы известно, что этот полимерный материал содержит в своем составе различные по полярности функциональные группы, которые обеспечивают хорошие сорбционные характеристики по отношению к веществам различной природы. Благодаря этому ППУ хорошо зарекомендовал себя в роли сорбента для извлечения соединений из вод и воздуха.

Возможность использования ППУ в качестве твердофазного хромогенного реагента обусловлена наличием в его структуре химически активных концевых толуидиновых групп, формирующихся в процессе его промышленного производства и проявляющих свойства первичных ароматических аминов. К началу настоящей работы были известны лишь единичные данные о химической активности этих групп.

Установлено, что концевые толуидиновые группы ППУ вступают в реакции характерные для первичных ароматических аминов, например, диазотирования нитрит-ионами, азосочетания с диазотированными ароматическими аминами, конденсации с альдегидами, приводящие к образованию в фазе полимера окрашенных соединений. В качестве иллюстрации рассмотрим некоторые характерные примеры более детально.

Взаимодействие пенополиуретана с нитрит-ионами приводит к образованию в структуре полимера привитых diazonиевых групп, которые являются хромофорными и обуславливают его желтую окраску:

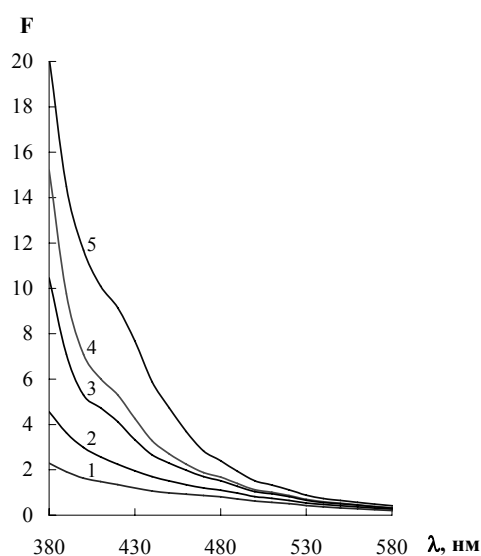


Рис. 1. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ с разной концентрацией привитых диазониевых групп: 21 (1), 42 (2), 84 (3), 204 (4), 826 (5) мкмоль/г.

закономерности во многом применимы и к другим реакциям пенополиуретана.

Взаимодействие пенополиуретана с диазотированными ароматическими аминами протекает в щелочной среде и приводит к образованию в фазе полимера окрашенных в красный и оранжевый цвет азосоединений в соответствии со схемой:

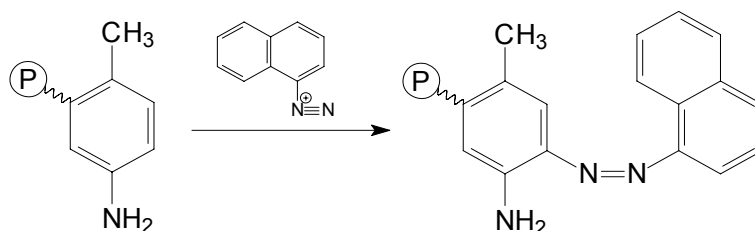
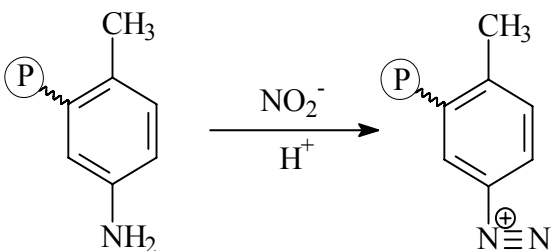


Таблица 1. Условия взаимодействия ППУ с диазотированными ароматическими аминами и λ_{\max} продуктов азосочетания

| Амин | λ_{\max} , нм | Условия взаимодействия | |
|---------------|-----------------------|------------------------|--------|
| | | pH | t, мин |
| 4-Нитроанилин | 500 | 7 – 9 | 40 |
| 1-Нафтиламин | 380 | 8 – 12 | 40 |
| Риванол | 410 | 8 | 30 |



Показано, что в спектрах диффузного отражения диазотированного ППУ наблюдается появление полосы поглощения, растущей с увеличением концентрации привитых диазониевых групп (рис. 1).

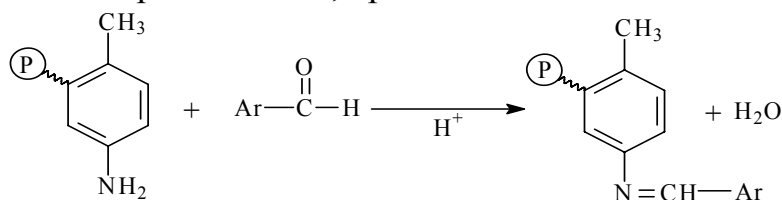
Важно, что количество хромофорных групп в фазе полимера пропорционально концентрации нитрит-ионов в растворе, что может быть положено в основу количественного анализа, и увеличивается с ростом объема анализируемого раствора, что является следствием эффекта концентрирования и может быть использовано для повышения чувствительности определения. Данные

закономерности во многом применимы и к другим реакциям пенополиуретана. **Взаимодействие пенополиуретана с диазотированными ароматическими аминами** протекает в щелочной среде и приводит к образованию в фазе полимера окрашенных в красный и оранжевый цвет азосоединений в соответствии со схемой:

Выбранные условия взаимодействия и длины волн максимального поглощения продуктов (λ_{\max}) приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, максимальный выход продуктов достигается в щелочной среде через 30 – 40 минут контакта фаз.

Взаимодействие пенополиуретана с ароматическими альдегидами.

Показано, что концевые толуидиновые группы ППУ способны в кислой среде вступать в гетерогенные реакции конденсации с ароматическими альдегидами с образованием оснований Шиффа, что сопровождается окрашиванием полимера в желтый, оранжевый или малиновый цвет:



В отличие от реакции diazotирования и азосочетания, данное взаимодействие при нормальных условиях протекает медленно. Установлено, что выход продуктов может быть повышен при совместном воздействии нагревания и ультразвука (УЗ). В табл. 2 приведены условия взаимодействия.

Таблица 2. Условия взаимодействия ППУ с ароматическими альдегидами и λ_{\max} продуктов конденсации

| Ароматический альдегид | λ_{\max} , нм | Условия взаимодействия | | | |
|--|-----------------------|------------------------|--------|-------|----|
| | | c_{HCl} , М | t, мин | T, °C | УЗ |
| Бензальдегид | 380 | 0,1 | 30 | 25 | - |
| 3-Нитробензальдегид | 380 | 0,1 | 30 | 50 | + |
| 4-Нитробензальдегид | 380 | 0,15 | 30 | 25 | - |
| 4-Диметиламинобензальдегид | 440 | 0,1 | 60 | 50 | + |
| 4-Диметиламинокоричный альдегид | 530 | 0,1 | 60 | 50 | + |
| 4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин) | 380 | 1,2 | 80 | 50 | + |

Таблица 3. Аналитические характеристики определения соединений с использованием ППУ и СДО

| Определяемый компонент | ДОС, мкг/мл | c_{\min} , мкг/мл |
|--------------------------------------|-------------|---------------------|
| Определение нитрит-ионов | | |
| Нитрит | 0,1 – 4 | 0,02 |
| Определение ароматических аминов | | |
| 4-Нитроанилин | 3 – 100 | 1 |
| 1-Нафтиламин | 3 – 100 | 1 |
| Риванол | 2 – 50 | 0,5 |
| Определение ароматических альдегидов | | |
| Бензальдегид | 30 – 700 | 10 |
| 3-Нитробензальдегид | 6 – 700 | 2 |
| 4-Нитробензальдегид | 2 – 200 | 0,7 |
| 4-Диметиламинобензальдегид | 3 – 400 | 1 |
| 4-Диметиламинокоричный альдегид | 0,6 – 100 | 0,2 |
| Ванилин | 5 – 250 | 2 |

Аналитическое применение реакций с участием пенополиуретана.

Наличие линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка окрашенных продуктов в фазе ППУ и концентрацией реагирующих веществ позволяют рекомендовать его в качестве твердофазного хромогенного реагента для СДО. Аналитические возможности данного подхода проиллюстрированы на примере определения нитрит-ионов, ароматических аминов и альдегидов (табл. 3).

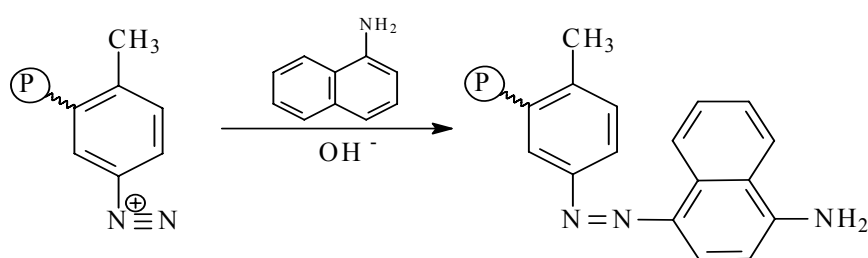
Разработанные способы определения применены при

анализе реальных объектов – проведено определение нитритов в водах разного типа, нитратов после их восстановления до нитритов в образцах почвы, овощей, ванилина в пищевых добавках.

ГЛАВА 3. Химические реакции концевых групп пенополиуретана как подход к получению новых твердофазных аналитических реагентов. Диазотированный пенополиуретан

Важной задачей, направленной на расширение возможностей молекулярной абсорбционной спектроскопии, является поиск новых путей получения аналитических реагентов. Описанные ранее гетерогенные химические реакции с участием концевых толуидиновых групп ППУ протекают в водном растворе, при низких концентрациях реагирующих веществ, а конечный продукт, благодаря своей монолитности, легко и быстро отделяется от других компонентов реакционной смеси. При этом контроль количества привитых функциональных групп может быть легко осуществлен путем варьирования концентрации реагентов или времени взаимодействия. Эти факты позволяют рассматривать данные реакции как перспективный подход к получению новых твердофазных аналитических реагентов.

Возможности создания новых твердофазных реагентов – химически модифицированных пенополиуретанов – за счет проведения последовательных полимераналогичных превращений проиллюстрированы на примере реакции диазотирования, приводящей, как было сказано ранее, к образованию диазотированного ППУ. Показано, что этот модифицированный полимер вступает в реакции азосочетания с органическими соединениями различных классов, такими как ароматические амины, фенолы, аминифенолы, гидроксibenзойные кислоты, кетоны, как это показано на схеме на примере 1-нафтиламина:



Реакции азосочетания большинства изученных соединений с диазотированным ППУ протекают в щелочной среде (pH 8 – 12), за исключением гидроксibenзойных кислот, для которых максимальный выход продуктов достигается в слабокислой (pH 3 – 5) среде. Продукты реакций азосочетания, как правило, интенсивно окрашены, в спектрах диффузного отражения по сравнению с диазотированным ППУ наблюдается увеличение амплитуды полосы поглощения или смещение ее максимума в область больших длин волн (рис. 2). На спектральные характеристики азосоединений влияет природа и структура соединения.

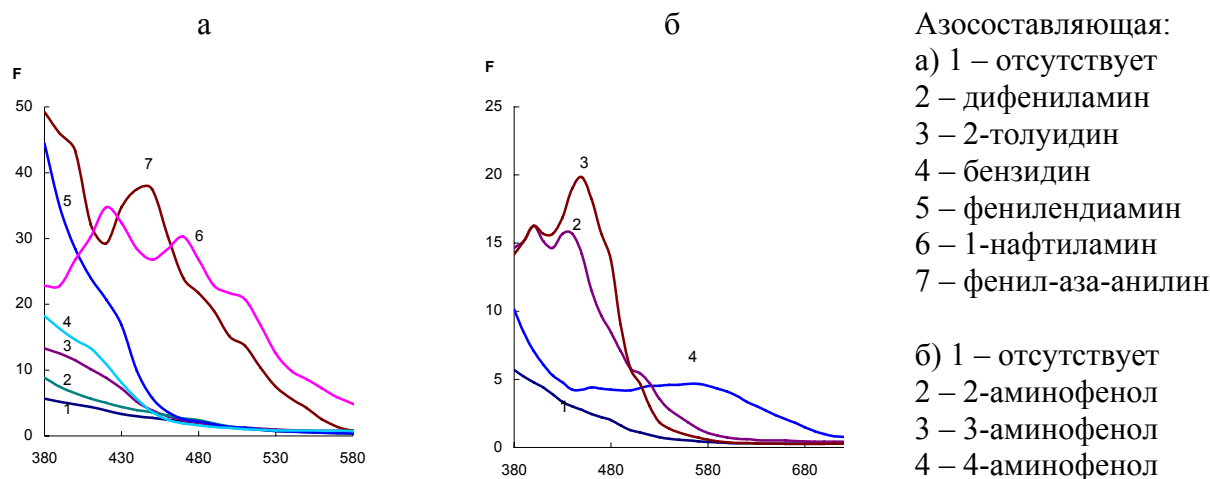


Рис. 2. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ до (1) и после (2 – 7) взаимодействия с органическими соединениями. Концентрация привитых диазониевых групп – 56 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2$ М, $t=30$ мин.

Как видно из рис. 2, спектральные изменения проявляются наиболее сильно в случае 1-нафтиламина и фенилазаанилина (спектры 6, 7), то есть тогда, когда в молекуле соединения имеется протяженная система сопряженных π -связей. На примере спектральных характеристик изомерных аминофенолов показано влияние структуры соединения. В случае 2 и 3-аминофенолов (кривые 2, 3) спектры близки, что говорит о схожей структуре продуктов, тогда как спектр продукта взаимодействия с 4-аминофенолом смещен в длинноволновую область, что, по-видимому, связано с одновременной окислительной конденсацией 4-аминофенола до хинониминового красителя и приводит в увеличению длины системы сопряженных двойных связей. Установлено, что, подобно азосоединениям в растворе, азосоединения в фазе пенополиуретана участвуют в таутомерных равновесиях и меняют свои спектральные характеристики при изменении рН среды. Как видно из рис. 3, при изменении рН наблюдается батохромное смещение на 50 – 100 нм и увеличение полосы поглощения, что можно использовать для повышения чувствительности и селективности определения соединений.

Аналитические возможности предлагаемого подхода проиллюстрированы на примере определения различных органических соединений и нитрит-ионов с использованием диазотированного ППУ в роли твердофазного аналитического реагента.

Применение реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения органических соединений. Примеры применения диазотированного ППУ в качестве реагента для определения отдельных органических соединений приведены в табл. 4.

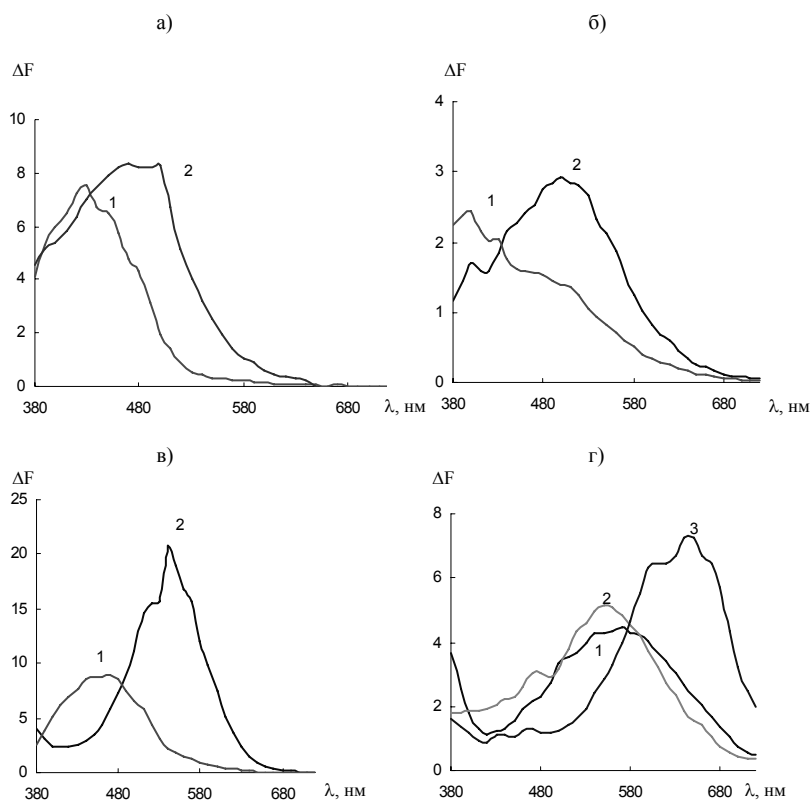


Рис. 3. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 4-аминосалициловой кислотой (а), добутамином (б), 1-нафтиламином (в) и 4-аминофенолом (г) до (1) и после (2) контакта с 5 М НСl (а – г) или концентрированным раствором NH₃ (3 г).

Таблица 4. Аналитические характеристики определения органических соединений с использованием диазотированного ППУ и СДО

| Определяемый компонент | V, мл | ДОС, мкг/мл | C _{min} , мкг/мл | Определяемый компонент | V, мл | ДОС, мкг/мл | C _{min} , мкг/мл |
|----------------------------|-------|-------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------------|---------------------------|
| 4-Аминосалициловая кислота | 5 | 0,2 – 0,8 | 0,05 | Риванол | 5 | 0,7 – 20 | 0,3 |
| | | 0,2 – 0,8 | 0,07* | 4-Нитроанилин | 5 | 0,5 – 10 | 0,2 |
| Добутамин | 5 | 6 – 40 | 3 | | 25 | 0,2 – 5 | 0,1 |
| | | 5 – 40 | 2* | Новокаин | 5 | 7 – 20 | 3,0 |
| 1-Нафтиламин | 5 | 0,1 – 9 | 0,03 | Новокаинамид | 5 | 8 – 80 | 3,0 |
| | | 0,04 – 4 | 0,01* | Сульфаметоксазол | 5 | 40 – 200 | 20 |
| | 25 | 0,04 – 0,6 | 0,01 | Фенол | 5 | 10 – 30 | 4,0 |
| | | 0,02 – 0,8 | 0,007* | Нонилфенол | 5 | 7 – 30 | 3,0 |
| 4-Аминофенол | 5 | 0,2 – 5 | 0,05 | Гваякол | 5 | 3 – 15 | 1,0 |
| | | 0,06 – 5 | 0,02** | 8-Гидроксихинолин | 5 | 5 – 60 | 2,0 |
| | 25 | 0,06 – 1 | 0,02 | | 25 | 2 – 20 | 1,0 |
| | | 0,03 – 1 | 0,01** | 4-Гидроксибензойная кислота | 5 | 1 – 10 | 0,5 |
| 2,3-Диаминонафталин | 5 | 1 – 5 | 0,4 | Галловая кислота | 5 | 3 – 40 | 1,5 |

* Образцы обрабатывали 5 М НСl; ** Образцы обрабатывали конц. NH₃

Из представленных данных видно, что чувствительность определения органических соединений зависит от их природы. Самые низкие пределы обнаружения достигаются при определении 1-нафтиламина и 4-аминофенола.

На примере 1-нафтиламина, 4-аминофенола, 4-нитроанилина и 8-гидроксихинолина показано, что чувствительность определения соединений может быть повышена за счет увеличения объема анализируемой пробы. Еще одним приемом повышения чувствительности определения является перевод продуктов в таутомерную форму, обладающую большим светопоглощением, путем обработки образцов 5 М HCl или конц. NH₃ (табл. 4).

По селективности определение с помощью диазотированного ППУ не уступает спектрофотометрическим методикам с использованием диазотированных ароматических аминов в растворе. Способ апробирован при анализе лекарственного препарата на содержание сульфаметоксазола.

Интенсивная окраска продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с органическими соединениями как без дополнительной обработки, так и после обработки кислотой или аммиаком позволяет расширить возможности предлагаемого подхода на тест-методы анализа. При этом обработка дополнительными реагентами зачастую позволяет визуальнее более четко отличить соединения, что можно использовать в качестве дополнительного инструмента для установления природы аналита.

Применение реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения нитрит-ионов. Еще одним применением рассматриваемых реакций является определение нитрит-ионов в форме азосоединений в фазе пенополиуретана. В основу определения положена реакция диазотирования концевых толуидиновых групп ППУ нитрит-ионами в кислой среде с последующим сочетанием диазотированного ППУ с различными азосоставляющими. В табл. 5 приведены некоторые аналитические характеристики разработанных способов. Пределы обнаружения в большинстве случаев на порядок ниже, чем при использовании в роли аналитической формы самого диазотированного ППУ (первая строчка). Они зависят от природы азосоставляющей и составляют единицы нг/мл, что лежит на уровне 1/10 ПДК нитрит-ионов в водах рыбохозяйственного назначения и 1/1000 ПДК в водах питьевого и культурно-бытового назначения.

На примере 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (реагента, предложенного в роли азосоставляющей для определения нитритов д.х.н. В.М. Островской) показано, что пределы обнаружения нитрит-ионов, также как и в случае определения органических соединений, могут быть эффективно снижены за счет увеличения объема анализируемого раствора и перевода полимерного азосоединения в более интенсивно окрашенную протонированную форму. Предел обнаружения из 50 мл при условии регистрации сигнала протонированной таутомерной формы азосоединения составил 0,7 нг/мл.

Таблица 5. Аналитические характеристики определения нитрит-ионов в форме азосоединений в фазе ППУ методом СДО

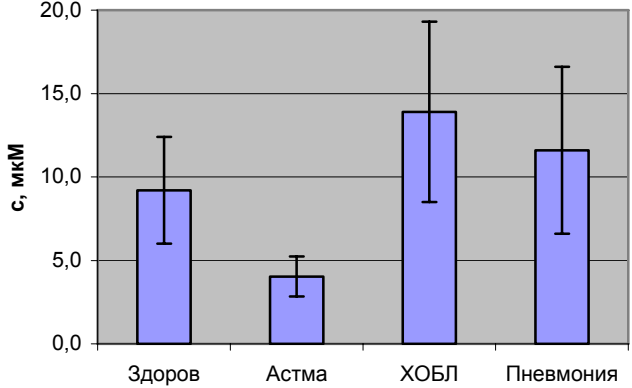
| Азосоставляющая | λ_{\max} продукта реакции, нм | V, мл | ДОС, мкг/мл | c_{\min} , мкг/мл |
|--|---------------------------------------|-------|-------------|---------------------|
| - | 380 | 25 | 0,1 – 4 | 0,02 |
| Риванол | 430 | 25 | 0,03 – 3 | 0,01 |
| 1-Нафтол | 410 | 25 | 0,02 – 3 | 0,007 |
| 8-Гидроксихинолин | 400 | 25 | 0,02 – 4 | 0,006 |
| 2-Нафтол | 410 | 25 | 0,02 – 3 | 0,005 |
| 2,3-Диаминонафталин | 440 | 25 | 0,01 – 2 | 0,003 |
| 1-Нафтиламин | 450 | 25 | 0,006 – 1 | 0,002 |
| 3-Гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолин | 470 | 5 | 0,02 – 3,6 | 0,008 |
| | | 25 | 0,009 – 1,1 | 0,003 |
| | | 50 | 0,006 – 0,7 | 0,002 |
| | 530* | 5 | 0,01 – 1,8 | 0,004 |
| | | 25 | 0,003 – 0,7 | 0,001 |
| | | 50 | 0,002 – 0,7 | 0,0007 |

* Протонированная форма азосоединения (после обработки 5 М HCl)

В качестве примера практического использования в табл. 6 представлены результаты определения нитрит-ионов в образцах конденсата выдыхаемого воздуха пациентов – здоровых и больных легочными заболеваниями. Представленная там же гистограмма иллюстрирует, что содержание нитритов в выдыхаемом воздухе зависит от типа заболевания, что открывает перспективы использования предлагаемого способа в диагностических целях и при проведении медицинских исследований.

Таблица 6. Результаты определения нитрит-ионов в конденсате выдыхаемого воздуха пациентов

| Диагноз | N, чел | $c_{\text{нитрита}}$, мкМ |
|--------------------|--------|----------------------------|
| Здоров | 12 | 9 ± 3 |
| ХОБЛ | 16 | 14 ± 5 |
| Бронхиальная астма | 14 | 4 ± 1 |
| Пневмония | 8 | 12 ± 5 |



ГЛАВА 4. Новые подходы к использованию наночастиц золота и серебра в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии

Помимо классических гетерогенных аналитических систем относительно недавно в химический анализ вошли и прочно утвердились в нем нанообъекты, то есть системы гетерогенные в наноразмерном масштабе, в частности, наночастицы (НЧ). Наличие гетерогенности на наноуровне обуславливает возникновение границы раздела фаз и, как следствие,

различных поверхностных явлений и особых свойств, включая оптические. В то же время, устойчивость коллоидных растворов многих НЧ и их квазигомогенность на макроуровне во многом позволяют работать с НЧ как с классическими спектрофотометрическими реагентами.

Особую популярность в аналитической химии получили НЧ золота и серебра. Их уникальные оптические свойства обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и проявляются в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра в районе 520 и 400 нм для золота и серебра соответственно. К достоинствам НЧ в роли спектрофотометрических реагентов можно также отнести резкую зависимость оптических свойств от степени агрегации, возможность функционализации поверхности НЧ различными по своей природе и химическим свойствам модификаторами и относительную простоту получения.

В литературе имеется много отдельных примеров использования наночастиц золота для определения различных соединений, однако при этом стоит задача разработки подхода к целенаправленному выбору аналитической системы «наночастицы – аналит» и выявления основных приемов управления ее характеристиками, что и явилось одной из целей настоящей работы.

Можно выделить три основных пути аналитического использования наночастиц в спектрофотометрии в соответствии с тремя процессами с их участием: формированием, окислением и агрегацией. В первом случае наночастицы (как серебра, так и золота) могут быть использованы в роли аналитической формы при определении восстановителей, во втором – как аналитический реагент для определения окислителей (в этом варианте, как правило, используют наночастицы серебра), в третьем случае наночастицы (как правило, золота) используют в качестве аналитического реагента для определения веществ, вызывающих их агрегацию.

Формирование наночастиц как подход в задачах определения органических соединений-восстановителей. Относительная простота формирования НЧ серебра и золота в растворе в присутствии малых концентраций восстановителей может быть использована для определения последних, что проиллюстрировано нами на примере флавоноидов и аскорбиновой кислоты, как представителей широко известных антиоксидантов.

Так, формирование НЧ серебра в растворе под воздействием флавоноидов использовано нами для изучения возможностей определения соединений этого класса. В предварительных экспериментах установлено, что образующиеся под воздействием флавоноидов НЧ серебра дают характерную полосу ППР в спектрах поглощения, по интенсивности в несколько раз превышающую собственное поглощение флавоноидов, что может быть положено в основу чувствительного определения последних ($c_{\min} = 0,03 - 0,1$ мкг/мл). На выход НЧ оказывает влияние природа флавоноида и ряд других факторов.

Формирование НЧ под воздействием восстановителей возможно не только в растворе, но и на поверхности ППУ. Для реализации этого подхода изучена сорбция прекурсоров НЧ – нитрата серебра и золотохлористоводородной кислоты на ППУ. Сорбционным способом получены белые образцы ППУ, модифицированного нитратом серебра, и желтые – золотохлористоводородной кислотой.

Установлено, что при контакте модифицированного ППУ с водными растворами аскорбиновой кислоты наблюдается образование на его поверхности наночастиц соответствующего металла, что сопровождается изменением окраски с бесцветной на желтую и появлением в спектре диффузного отражения полосы поглощения при 420 нм в случае серебра, или с желтой на красную и появлением полосы поглощения при 540 нм в случае золота. Формирование НЧ золота происходит в течение 30 мин при контакте ППУ с водными растворами аскорбиновой кислоты (0 – 20 мкг/мл), содержащими 20 мкг/мл ЦТМА в роли дополнительного стабилизатора. Формирование НЧ серебра происходит в течение 40 мин контакта модифицированного ППУ с раствором аскорбиновой кислоты в 0,05 М H_2SO_4 без дополнительного стабилизатора или в 0,1 М NaOH в присутствии 0,001 М ЦТМА, концентрация аскорбиновой кислоты оказывает влияние на выход наночастиц как минимум вплоть до 130 мкг/мл.

Функция Кубелки-Мунка в максимуме полосы ППР наночастиц в матрице пенополиуретана линейно связана с концентрацией аскорбиновой кислоты в водном растворе, что положено в основу способов определения аскорбиновой кислоты с применением СДО. Градуировочная зависимость линейна в интервале концентраций аскорбиновой кислоты 0,15 – 1,0 мкг/мл в случае золота и 6 – 60 мкг/мл в случае серебра. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию, составляют 0,05 и 3 мкг/мл соответственно, и могут быть снижены в 1,5 – 2 раза за счет увеличения объема анализируемого раствора в 10 раз.

Разработанные способы применены при определении аскорбиновой кислоты в образцах витаминов - «Ревит», «Аскорбиновая кислота», «Витамин С» (шипучие таблетки) и «Аскорутин». Результаты хорошо согласуются с данными, заявленными производителем. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,06.

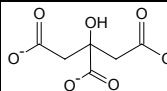
Еще одним путем получения ППУ, модифицированного НЧ золота и серебра, является сорбция предварительно синтезированных НЧ на полимере из водных растворов. Этот сорбционный способ интересен тем, что может быть использован для получения нанокомпозитов на основе ППУ и различных по природе НЧ.

Синтез и характеристики наночастиц золота и серебра. Для осуществления исследований было синтезировано несколько типов НЧ с использованием цитратного и боргидридного методов: в случае золота - отрицательно заряженные НЧ, стабилизированные цитрат-ионами (НЧАу/Ц), положительно заряженные НЧ, стабилизированные ЦТМА (НЧАу/ЦТМА) и НЧ, стабилизированные поликатионом 6,6-ионен (НЧАу/И); в случае серебра

- положительно заряженные НЧ, стабилизированные ЦТМА (НЧАg/ЦТМА). Синтез НЧ осуществляли из золотохлористоводородной кислоты или нитрата серебра соответственно. Методика синтеза НЧ, стабилизированных 6,6-ионеном, разработана нами впервые.

Синтезированные НЧ охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и спектрофотометрии. В табл. 7 приведены некоторые характеристики НЧ.

Таблица 7. Характеристики синтезированных наночастиц золота и серебра

| Материал ядра НЧ | Au | | | Ag |
|--|---|--|--|--|
| | НЧАu/Ц | НЧАu/ЦТМА | НЧАu/И | НЧАg/ЦТМА |
| Формула стабилизатора |  | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ | $\left[\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3 \right]_k$ | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ |
| ζ-потенциал, мВ | -19 | +41 | +8 | - |
| λ _{ППР} , нм | 525 | 515 | 520 | 410 |
| Молярный коэффициент поглощения, л/(моль металла·см) | 3,6·10 ³ | 3,6·10 ³ | 3,9·10 ³ | 11·10 ³ |
| Молярный коэффициент поглощения, л/(моль НЧ·см) | 1,4·10 ⁹ | 3,0·10 ⁶ | 5,0·10 ⁸ | 4,3·10 ⁷ |
| Размер (<d>), нм (метод ПЭМ) | 23 | 3 | 16 | 5 |
| Гидродинамический диаметр, нм (метод ДРС) | 42 | 35 | 42 | - |

Синтез и характеристики нанокompозитных реагентов на основе пенополиуретана и наночастиц золота и серебра. Предлагаемая процедура получения пенополиуретана, модифицированного НЧ, достаточно проста и включает сорбцию наночастиц из водного раствора в статическом режиме. На примере НЧАu/Ц и НЧАu/И установлено, что сорбция наночастиц золота на ППУ сопровождается изменением окраски таблеток полимера из белой в красно-фиолетовую и появлением в спектрах диффузного отражения полосы ППР при 530 нм. Сорбционное равновесие устанавливается в течение 15 – 20 мин, при этом НЧ сорбируются на ППУ на 95 – 100%. Содержание НЧ в матрице ППУ увеличивается с ростом их концентрации в водном растворе до 35 – 40 мкг/мл. Емкость ППУ по отношению к НЧ составляет 8 – 9 мг/г сорбента (40 – 45 мкмоль Au/г).

При сорбции НЧ серебра, как показано на примере НЧАg/ЦТМА, таблетки ППУ окрашиваются в желтый цвет, в спектрах диффузного отражения появляется полоса при 410 нм. Для достижения сорбционного равновесия требуется 40 – 60 мин контакта фаз. Степень извлечения НЧ достигает 94 – 96 %, а емкость ППУ по отношению к НЧАg/ЦТМА составляет 3 мг/г (27 мкмоль Ag/г). Показано, что для эффективной сорбции НЧ на ППУ необходимо понизить их поверхностный заряд путем введения в раствор избытка электролита.

Микрофотографии полученных образцов ППУ, модифицированного НЧ золота и серебра представлены на рис. 4.

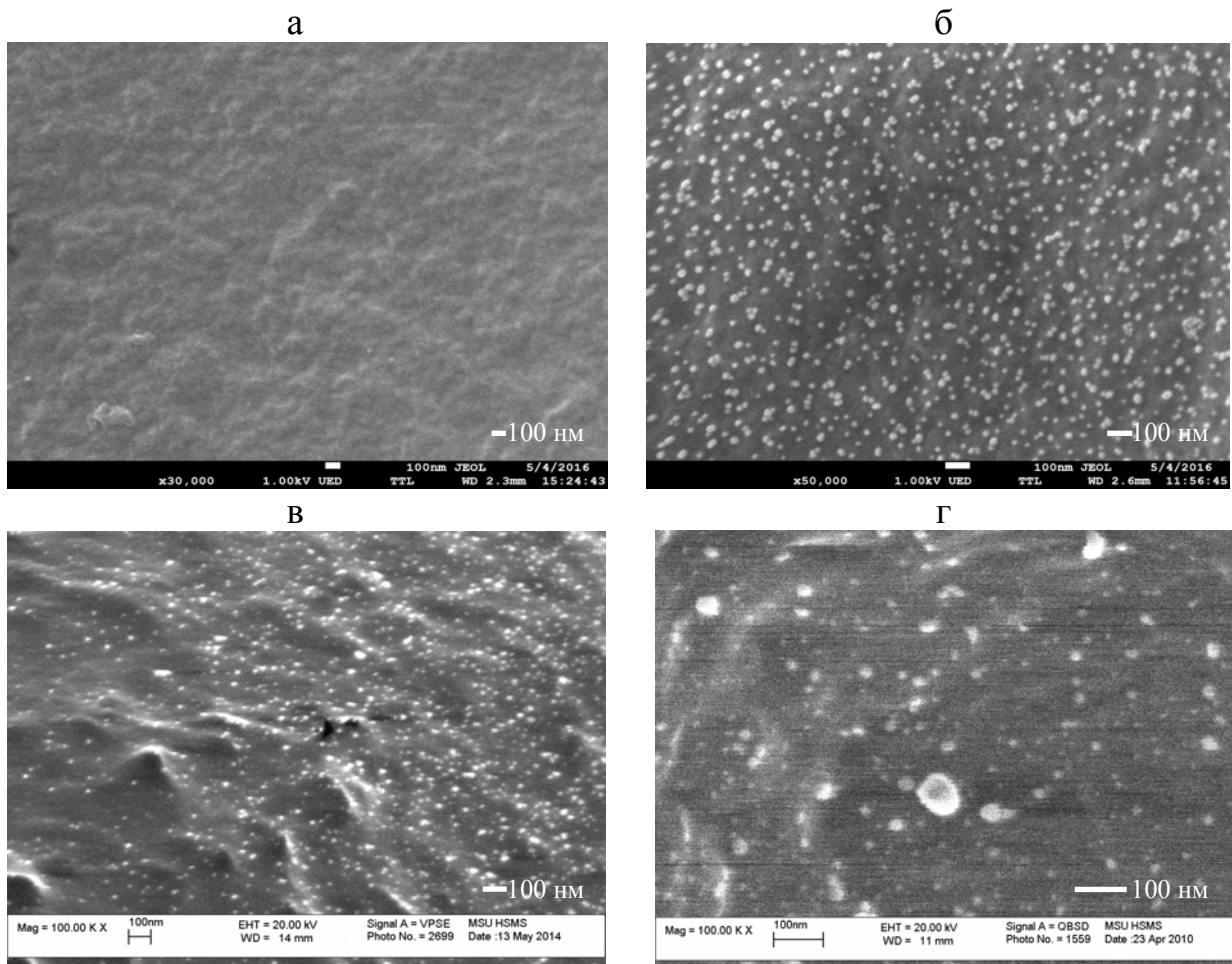


Рис. 4. Микрофотографии образцов исходного ППУ (а) и ППУ, модифицированного НЧАu/Ц (б), НЧАu/И (в) и НЧАg/ЦТМА (г).

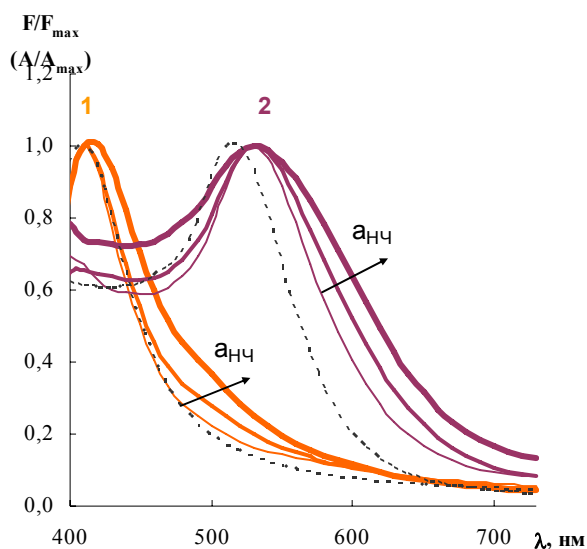


Рис. 5. Нормированные спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного различным количеством НЧАg/ЦТМА (1) и НЧАu/Ц (2) (—), и спектры поглощения растворов этих НЧ (----).

По сравнению с образцом исходного ППУ на микрофотографиях образцов модифицированного ППУ четко видны индивидуальные НЧ, а также их отдельные агрегаты. Изучены спектральные характеристики ППУ, модифицированного НЧ золота и серебра. На рис. 5 на примере НЧАu/Ц и НЧАg/ЦТМА проведено сравнение нормированных спектров диффузного отражения модифицированного ППУ и поглощения исходного водного раствора НЧ. Из рисунка видно, что при сорбции форма полосы поглощения НЧ в целом сохраняется, что свидетельствует об отсутствии принципиального изменения их состояния. Наблюдаемое небольшое батохромное смещение

на 10 нм, по-видимому, связано с влиянием матрицы полимера, а уширение длинноволновой части при увеличении концентрации НЧ – с проявлением наноразмерных эффектов, обусловленных более компактным расположением частиц на поверхности по сравнению с раствором.

Изучена возможность окисления НЧ на ППУ. Установлено, что НЧ золота достаточно устойчивы, в то время как при контакте образцов ППУ, модифицированного НЧ серебра, с солянокислыми растворами различных окислителей наблюдается их обесцвечивание и уменьшение амплитуды полосы ППР в спектре диффузного отражения, что связано с окислением НЧ серебра.

Роль HCl при этом сводится к снижению электродного потенциала серебра за счет образования нерастворимого AgCl, а также к обеспечению необходимой кислотности. Изучено взаимодействие ППУ, модифицированного НЧ серебра, с растворами FeCl₃, CuCl₂, KBrO₃, K₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇, NaNO₂, и H₂O₂. Наличие описанного эффекта позволяет рекомендовать ППУ, модифицированный НЧ серебра, в качестве твердофазного реагента для определения окислителей с помощью СДО, что было продемонстрировано на примере железа(III) и дихромат-ионов.

Предел обнаружения зависит от содержания на ППУ наночастиц, а также объема анализируемого раствора, и составляет 0,05–0,1 мкг/мл для железа(III) и 0,04–0,2 мкг/мл для дихромат-ионов. Определению не мешают по крайней мере 700-кратные количества нитрата, 500-кратные количества ионов калия и хлора, 300-кратные – ионов натрия, 100-кратные – ионов алюминия, кальция, кобальта и цинка, равные количества железа (II), бромат-ионов, гуминовых и фульвокислот торфа.

Поскольку изменение окраски ППУ, модифицированного НЧ серебра, при контакте с растворами окислителя заметно невооруженным глазом, то существует принципиальная возможность его использования в качестве тест-средства. Интервал концентраций окислителя, в котором происходит изменение, можно регулировать путем уменьшения или увеличения содержания НЧ в матрице ППУ, а также объема анализируемого раствора.

Исследование агрегации наночастиц золота в растворе и на пенополиуретане под воздействием органических соединений и анионов. Важной особенностью НЧ золота, в отличие от традиционных спектрофотометрических реагентов, является возникновение оптического аналитического эффекта как следствие их агрегации. Данный эффект сопровождается контрастным изменением окраски с рубиновой на синюю, и служит основой многих разработанных на сегодняшний день методик с участием НЧ золота. Наиболее целесообразным кажется использование таких реагентов для определения соединений, не имеющих в своем составе хромофорных групп. К таким соединениям можно отнести некоторые насыщенные тиолы, полиэлектролиты, а также неорганические ионы.

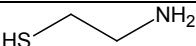
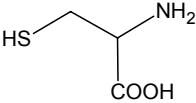
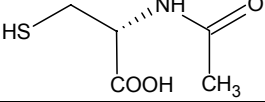
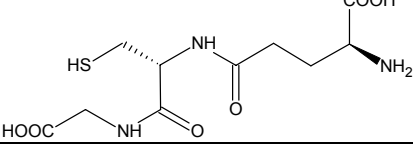
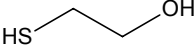
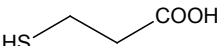
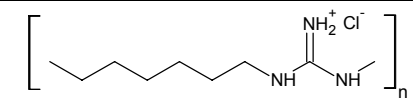
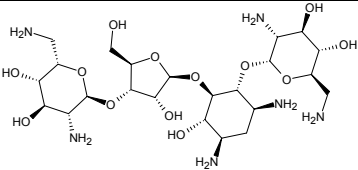
В рамках настоящей работы проведено систематическое исследование и сравнение агрегации НЧ золота разных типов в растворе и на поверхности ППУ под воздействием соединений различных классов. В табл. 8

представлены их названия, структурные формулы и указана форма их существования (зарядовое состояние) в растворе при pH 4 – 6.

Изучено взаимодействие НЧ с тиолами, содержащими различные по природе и кислотно-основным свойствам заместители, соединениями катионной природы и анионами. Агрегация НЧ сопровождается уменьшением полосы ППР индивидуальных НЧ при 520 нм и появлением полосы поглощения агрегатов в области 650 – 750 нм.

По мере протекания агрегативных процессов наблюдается увеличение этой полосы и ее батохромное смещение, что является следствием роста размера агрегатов и их количества.

Таблица 8. Вещества, исследованные в отношении агрегации НЧ золота

| Тип | Название | Формула | Форма существования в растворе при pH 4–6 |
|------------------------------|---|---|---|
| Тиосоединения | Цистеамин (ЦА) |  | Катион |
| | Цистеин (ЦН) |  | Цвиттер-ион |
| | Ацетилцистеин (АЦ) |  | Анион |
| | Глутатион (ГЛУ) |  | Анион, содержащий цвиттер-ионный фрагмент |
| | Меркаптоэтанол (МЭ) |  | Незаряженная молекула |
| | Меркаптопропионовая кислота (МПК) |  | Анион |
| Соединения катионной природы | Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ) |  | Поликатион |
| | Неомицин (НЕО) |  | Многозарядный катион |
| Анионы | Сульфат | SO_4^{2-} | Двухзарядный анион |
| | Пирофосфат | $P_2O_7^{4-}$ | Двухзарядный анион (дигидро-) |
| | Оксалат | $C_2O_4^{2-}$ | Двухзарядный анион |
| | Другие | Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} | Анион |

Характеристикой глубины протекания агрегации было выбрано отношение оптических плотностей при длинах волн поглощения агрегатов и индивидуальных наночастиц $A_{\text{агр}}/A_{520}$. Рис. 6 иллюстрирует агрегативные эффекты НЧ трех типов в зависимости от добавленного в раствор соединения.

Из представленных данных видно, что для агрегации НЧ в растворе определяющую роль играет зарядовое состояние соединения. Так, НЧАu/Ц в водном растворе в отсутствие дополнительных реагентов агрегируют лишь в присутствии цистеина, неомидина и ПГМГ. Остальные вещества не вызывают агрегации даже при концентрации 100 мкг/мл.

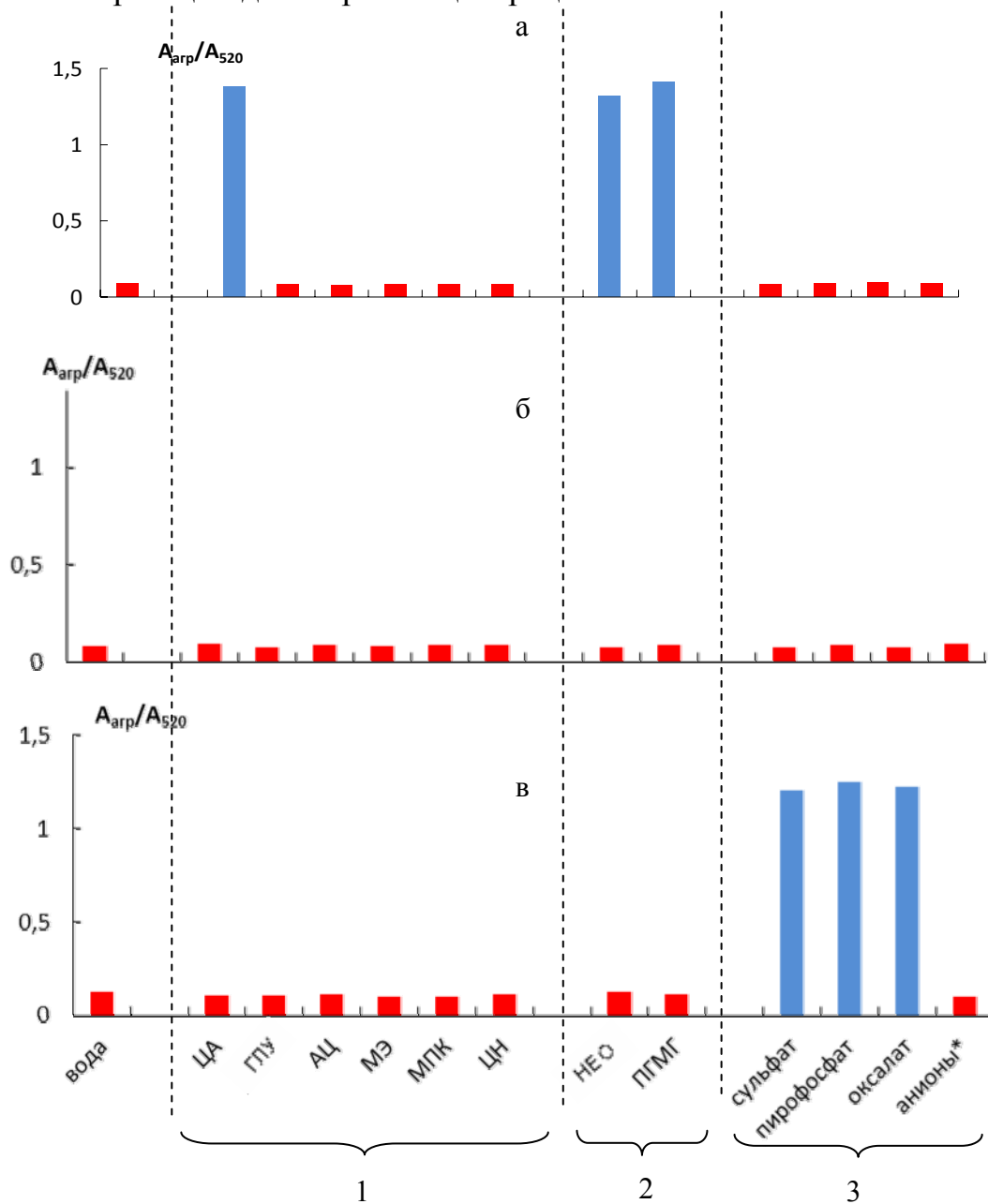


Рис. 6. Степень агрегации НЧАu/Ц (а), НЧАu/ЦТМА (б) и НЧАu/И (в), в присутствии тиолов, $c = 1$ мкг/мл (1), соединений катионной природы, $c = 1$ мкг/мл (2), и анионов, $c = 1$ мг/мл (3).

* Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- .

Наночастицы, стабилизированные ЦТМА, как и следовало ожидать, исходя из высокой величины ζ -потенциала, весьма стабильны, и не агрегируют в присутствии соединений изученных типов. Агрегация наночастиц, стабилизированных 6,6-иононом, на изученном уровне концентраций возможна только в присутствии ионов, несущих относительно большой отрицательный заряд: сульфата, пирофосфата и оксалата. Агрегации в присутствии карбоната, фосфата и сульфита не наблюдается, поскольку в условиях эксперимента они находятся в растворе преимущественно в форме однозарядных гидроанионов.

Данный эффект может быть использован для разработки способов определения соединений, существующих при некоторых условиях в форме многозарядных частиц. В то же время, наличие такой особенности НЧ в растворе является недостатком в плане селективности определения, поскольку мешающее влияние будут оказывать широко распространенные неорганические ионы, присутствующие во многих объектах, например, катионы металлов в случае НЧАи/Ц. С целью устранения мешающего влияния катионов металлов на НЧАи/Ц нами было предложено вводить в раствор в роли маскирующего агента ЭДТА. Преимущества этого соединения состоят в прочности образующихся хелатов, отсутствии у них окраски и, что особенно важно с точки зрения механизма агрегации НЧ, существовании комплексонов металлов в виде анионов, не оказывающих влияния на НЧАи/Ц.

Установлено, что введение в систему ЭДТА позволяет также повысить чувствительность НЧ по отношению к некоторым соединениям, например к цистеину, который в отсутствие ЭДТА не вызывает агрегацию НЧАи/Ц даже при концентрации 100 мкг/мл. Этот эффект "сенсбилизации" наночастиц, по-видимому, является следствием уменьшения стабильности коллоидной системы, обусловленного повышением ионной силы при добавлении ЭДТА. Подобные наблюдения описаны в литературе. Мы предполагаем, что наиболее значимую роль в этих процессах играет катион натрия, который, проникая в плотный слой противоионов отрицательно заряженной наночастицы, уменьшает заряд ее поверхности и ζ -потенциал. С точки зрения аналитической химии важно, что добавление ЭДТА позволяет регулировать чувствительность НЧ к присутствию определяемых соединений и селективность агрегации.

Агрегация протекает быстро – за 1–2 мин, в течение которых окраска раствора меняется с рубиново-красной на синюю. Важным фактором, который оказывает влияние на агрегацию НЧ, является рН. Исследована зависимость степени агрегации наночастиц от рН раствора (рис. 7). Характер полученных кривых указывает на то, что вклад определяемого соединения в агрегацию зависит от двух основных факторов – его зарядового состояния, которое определяется степенью протонирования или диссоциации; и состояния функциональных групп стабилизатора на поверхности НЧ, также зависящего от рН. Так, цистеамин и цистеин вызывают агрегацию наночастиц в интервале рН 3–8, а глутатион при рН 3–5. (рис. 7а).

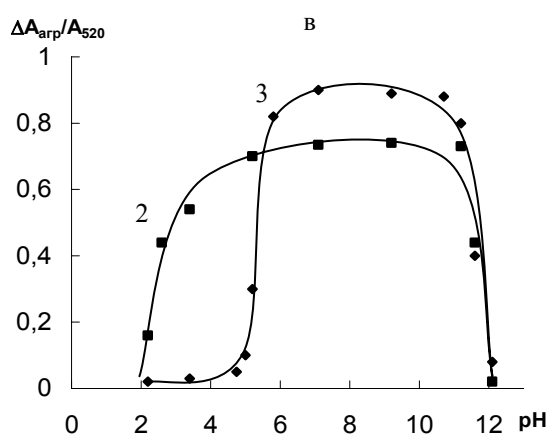
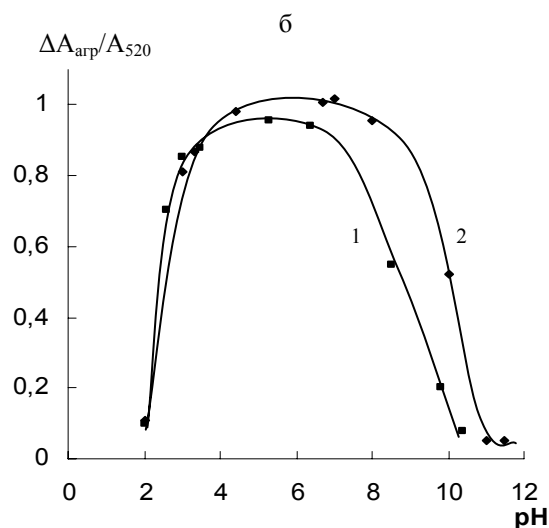
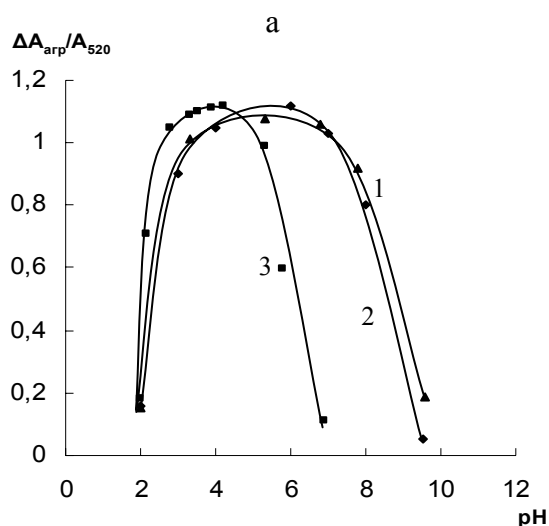


Рис. 7. pH-зависимости изменения отношения $A_{\text{агр}}/A_{520}$ при добавлении 0,03 мкг/мл цистеина (1), 0,3 мкг/мл цистеина и 0,01 М ЭДТА (2) и 0,35 мг/мл глутатиона (3) к НЧАу/Ц (а); 0,06 мкг/мл ПГМГ (1) и 0,035 мкг/мл неомицина (2) к НЧАу/Ц (б); 0,1 мг/мл сульфата (2) и 0,07 мг/мл пирофосфата (3) к НЧАу/И (в). $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл; $t = 2$ мин.

При $\text{pH} < 3$ наблюдается агрегация НЧАу/Ц, вызванная ионами водорода, поэтому вклад соединения в изменение сигнала уменьшается, а при $\text{pH} > 8$ агрегация уменьшается за счет частичной диссоциации протонированных аминогрупп соединений, а также за счет увеличения степени диссоциации цитрат-ионов на поверхности наночастиц, что увеличивает поверхностный заряд и стабильность системы. Смещение правой границы интервала оптимальных pH в кислую область для глутатиона (рис. 7а, кривая 3) объясняется переходом его в форму аниона при $\text{pH} > 4$. Более широкий интервал pH, благоприятствующих агрегации НЧАу/Ц, для неомицина (рис. 7б, кривая 2) может быть объяснен высокой локализацией положительного заряда на его молекулах, что обеспечивает высокое агрегирующее действие.

С точки зрения аналитической химии оптимальным интервалом pH следует считать интервал, где эффект соединения максимален. Однако, принимая во внимание то, что ЭДТА как маскирующий агент наиболее эффективен в щелочной среде, на практике следует придерживаться pH близких к правой границе выбранного интервала.

В отличие от НЧАу/Ц, которые агрегируют в кислой среде, для НЧАу/И наблюдается агрегация при $\text{pH} > 10$ (рис. 7в). Агрегация НЧ под воздействием пирофосфата происходит в более узком диапазоне pH, чем для

сульфата (6–10 и 4–10 соответственно), что, по-видимому, связано с протонированием пирофосфата в кислых средах и переходом его из трехзарядного (гидропирофосфат) в двухзарядный (дигидропирофосфат, рКа 6,70) анион.

Таким образом, рН является еще одним рычагом управления чувствительностью НЧ по отношению к тем или иным соединениям и селективностью агрегации. При этом стоит отметить, что существуют области рН, где агрегативные эффекты различных соединений практически совпадают, что создает основу для определения их суммарного содержания.

Изучено влияние концентрации соединения и НЧ на агрегацию. На рис. 8а на примере цистеамина показаны изменения в спектрах поглощения водных растворов НЧАу/Ц при введении различных концентраций соединения, вызывающего агрегацию. Как видно из представленных данных, с ростом концентрации соединения наблюдается уменьшение полосы поверхностного плазмонного резонанса индивидуальных НЧ при 520 нм, при этом появляется и увеличивается полоса поглощения в области 700 – 750 нм, соответствующая агрегатам НЧ. На рис. 8б приведены зависимости отношения A_{750}/A_{520} от концентрации ЦА для различных концентраций НЧ. Видно, что соединение вызывает агрегацию при концентрациях больше определенного порогового значения, что, по-видимому, связано с необходимостью достижения концентрации, достаточной для снижения дзета-потенциала НЧ. Существует интервал, в котором отношение A_{750}/A_{520} практически линейно связано с концентрацией ЦА. При больших концентрациях наблюдается максимально достижимая в данных условиях агрегация наночастиц. Установлено, что при увеличении концентрации НЧ наблюдается уширение нижнего горизонтального участка и уменьшение углового коэффициента наклонного участка, то есть система становится «менее чувствительной» к присутствию соединения, вызывающего агрегацию.

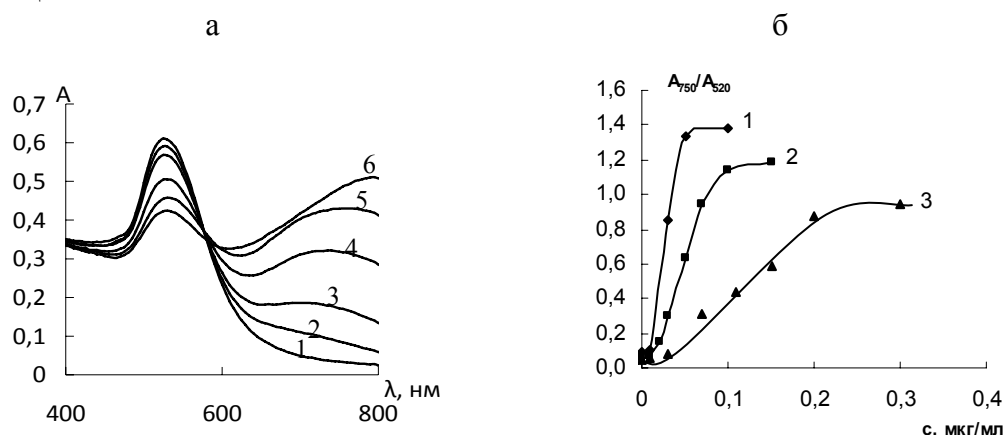


Рис. 8. Спектры поглощения водных растворов НЧАу/Ц в присутствии различных концентраций цистеамина (а) и зависимость отношения A_{750}/A_{520} от концентрации цистеамина для различных концентраций НЧАу/Ц (б).

$t = 2$ мин; $c_{ЭДТА} = 0,005$ М; рН 7,5; а) $c_{НЧАу/Ц} = 40$ мкг/мл; $c_{ЦА}$, мкг/мл: 0 (1); 0,02 (2); 0,03 (3); 0,05 (4); 0,07 (5); 0,1; б) $c_{НЧ}$, мкг/мл: 15 (1); 40 (2); 100 (3).

Изучено взаимодействие НЧАу/Ц и НЧАу/И на поверхности ППУ с соединениями того же набора, указанными в табл. 8. Обнаружено, что как НЧАу/Ц, так и НЧАу/И агрегируют на поверхности ППУ в присутствии большинства изученных тиосоединений. На рис. 9 приведена гистограмма, отражающая изменение отношения значений функции Кубелки-Мунка агрегатов и индивидуальных НЧ в зависимости от соединения, раствором которого был обработан образец модифицированного ППУ. Эта картина принципиально отличается от поведения тех же НЧ в растворе (рис. 6). Особенно сильное отличие заметно в отношении соединений катионной природы и анионов, которые вызвали агрегацию соответственно НЧАу/Ц и НЧАу/И в растворе и не вызывают на ППУ. Меняется также селективность НЧ по отношению к тиосоединениям – установлено, что НЧ на пенополиуретане способны легко агрегировать под воздействием тиосоединений, в том числе тех, которые не вызвали агрегацию этих НЧ в растворе. Агрегация протекает в нейтральной среде без добавления каких-либо дополнительных реагентов, например, ЭДТА.

Таким образом, для агрегации НЧ на пенополиуретане значительную роль играет наличие в соединении тиольной группы, тогда как в водном растворе, как уже было сказано ранее, в первую очередь играло роль зарядовое состояние соединения.

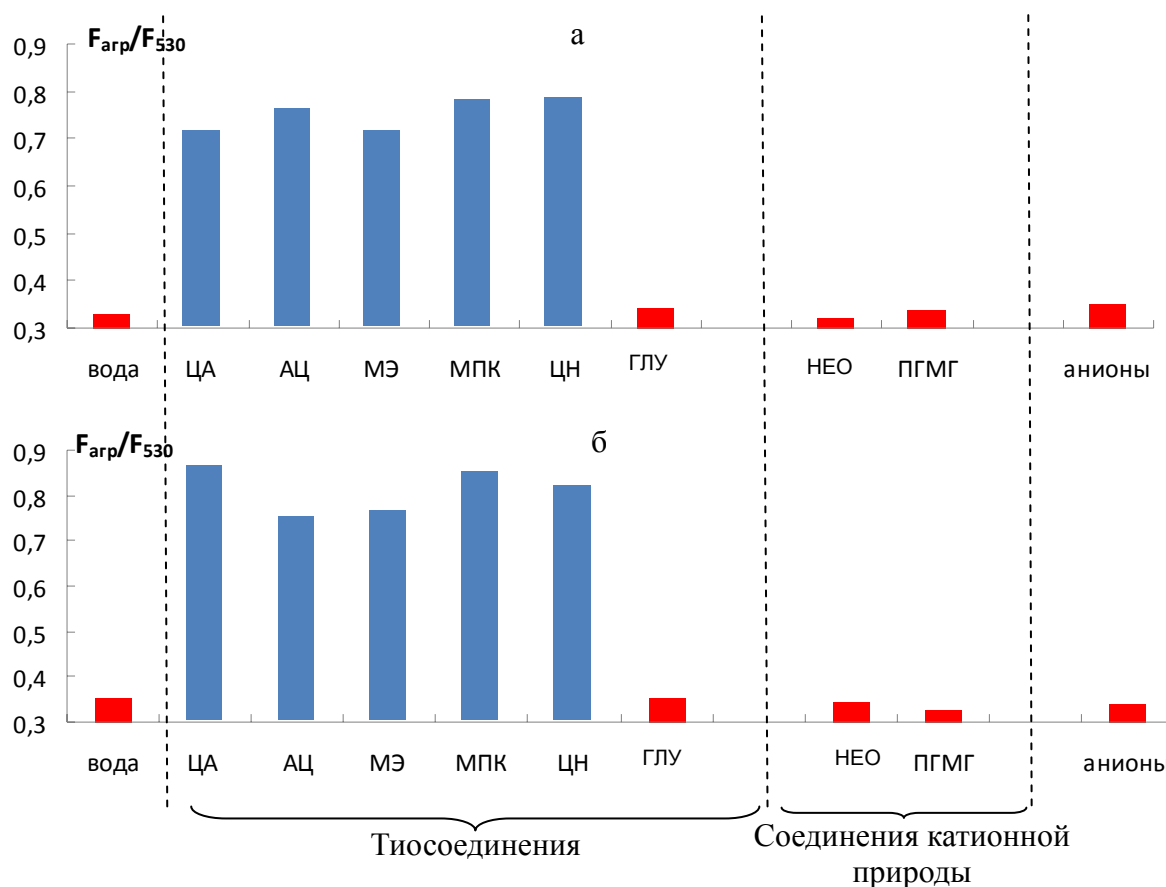


Рис. 9. Степень агрегации НЧАу/Ц (а) и НЧАу/И (б) на ППУ в присутствии тиосоединений ($c = 1$ мкг/мл), соединений катионной природы ($c = 1$ мкг/мл) и анионов ($c = 1$ мг/мл). Анионы: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SO_4^{2-} .

Данный факт может быть объяснен особенностями состояния наночастиц на ППУ по сравнению с раствором, связанными с их более компактным расположением («предорганизованностью» к агрегации) и отсутствием избыточного количества стабилизатора, но в то же время меньшей мобильностью; кроме того, немаловажную роль в регулировании селективности агрегации могут играть сорбционные свойства ППУ, не способного сорбировать соединения, несущие большой положительный заряд. Особенности агрегации НЧАи/Ц и НЧАи/И в фазе ППУ изучены нами детально. На рис. 10а в качестве примера показано, как меняются спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАи/И, при увеличении концентрации цистеина: интенсивность полосы поглощения при длине волны 530 нм снижается, а в области 630 – 650 нм появляется «плечо», соответствующее агрегатам НЧ. Для завершения агрегативных процессов необходимо 15 – 20 мин контакта фаз.

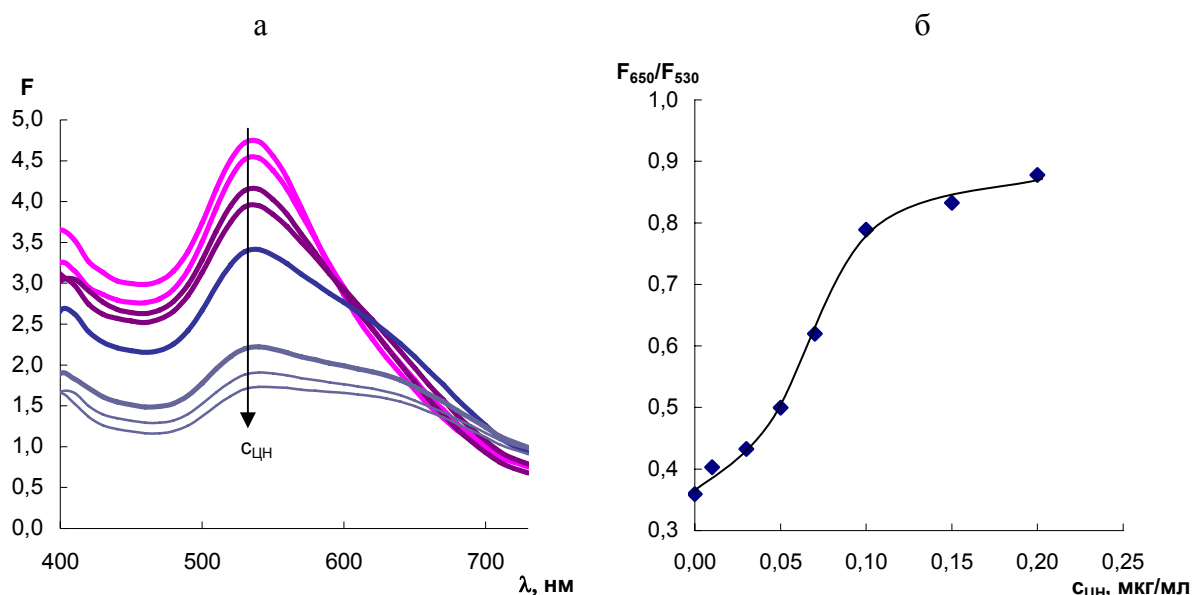


Рис. 10. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАи/И, в растворах цистеина различной концентрации (а) и зависимость F_{650}/F_{530} от концентрации цистеина (б). $V = 10$ мл, $t = 30$ мин; а: $a_{НЧ} = 3,4$ мг/г, $c_{ЦН}$, мкг/мл: 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,15; 0,2.

Зависимость отношения F_{650}/F_{530} , аналогичного отношению оптических плотностей для случая НЧ в растворе, от концентрации цистеина имеет вид s-образной кривой, причем величина удельной адсорбции НЧ на ППУ слабо влияет на ее характер (рис. 10б). Большое влияние на форму кривой оказывает объем раствора, что подтверждает важную роль стадии концентрирования соединения на ППУ и может быть использовано для повышения чувствительности.

Как было показано на примере НЧ в водном растворе, чувствительность их к присутствию веществ, вызывающих агрегацию, можно повысить за счет увеличения ионной силы раствора или введения

веществ, уменьшающих ζ -потенциал. Мы проверили данный прием для случая НЧ на ППУ. Для снижения стабильности НЧ использовали 5М HCl. Так, на примере НЧАу/Ц на ППУ показано, что в присутствии 5М HCl становится возможной агрегация НЧ в присутствии ПГМГ.

Применение агрегации наночастиц золота для определения органических соединений и неорганических анионов. Проведенное исследование показало наличие зависимости между отношением оптических плотностей $A_{\text{арр}}/A_{520}$ раствора НЧ или значений функции Кубелки-Мунка $F_{\text{арр}}/F_{530}$ ППУ, модифицированного НЧ, и концентрацией исследуемых веществ в растворе, что положено в основу способов их определения методами спектрофотометрии и СДО. В табл. 9–11 приведены аналитические характеристики определения тиосоединений, соединений катионной природы и анионов с указанием метода определения и типа используемых НЧ. Зачастую узкий диапазон определяемых содержаний и близость пределов обнаружения к нижним границам определяемых содержаний позволяют считать данные способы перспективными для реализации «пороговых тестов».

Таблица 9. Аналитические характеристики определения тиосоединений

| Метод определения, тип НЧ | Определяемое соединение | Условия определения | ДОС, мкг/мл | C_{min} , мкг/мл |
|--|-------------------------|---|---------------|---------------------------|
| Спектрофотометрия, НЧАу/Ц | Цистеамин | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,02 - 0,05 | 0,01 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 40$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,03 - 0,10 | 0,02 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 100$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,05 - 0,2 | 0,03 |
| | Глутатион | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл | 150 - 400 | 100 |
| | Цистеин | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,01$ М | 0,06 - 0,5 | 0,05 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЦА}} = 0,005$ мкг/мл | 0,20 - 1,0 | 0,1 |
| $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЦА}} = 0,01$ мкг/мл | | 0,06 - 0,5 | 0,04 | |
| СДО, НЧАу/Ц | Цистеамин* | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М, $V = 10$ мл | 0,02 - 0,04 | 0,01 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 3$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М, $V = 50$ мл | 0,003 - 0,008 | 0,002 |
| | Цистеин | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $V = 10$ мл | 0,05 - 0,3 | 0,04 |
| | | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $V = 50$ мл | 0,02 - 0,15 | 0,01 |
| СДО, НЧАу/И | Цистеин | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $V = 10$ мл | 0,03 - 0,10 | 0,02 |
| | Ацетилцистеин | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $V = 10$ мл | 0,04 - 0,2 | 0,03 |
| | Цистемин | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $V = 10$ мл | 0,04 - 0,10 | 0,03 |
| | МПК | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $V = 10$ мл | 0,06 - 0,2 | 0,05 |

* Взаимодействие с НЧ в растворе с последующей сорбцией продуктов на ППУ

Таблица 10. Аналитические характеристики определения соединений катионной природы

| Метод определения, тип НЧ | Определяемое соединение | Условия определения | ДОС, мкг/мл | c_{\min} , мкг/мл |
|---------------------------|-------------------------|---|-------------|---------------------|
| Спектрофотометрия, НЧАи/Ц | ПГМГ | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,04 – 0,08 | 0,03 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 30$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,05 – 0,12 | 0,04 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 60$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,06 – 0,13 | 0,05 |
| | Неомицин | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,03 – 0,05 | 0,02 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 40$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,06 – 0,10 | 0,05 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 100$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М | 0,07 – 0,20 | 0,06 |
| СДО, НЧАи/Ц | ПГМГ | $a_{\text{НЧ}} = 3,7$ мг/г, $c_{\text{HCl}} = 5$ М | 0,1 – 0,5 | 0,05 |
| | ПГМГ* | $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,01$ М | 0,05 – 0,10 | 0,02 |

* Взаимодействие с НЧ в растворе с последующей сорбцией продуктов на ППУ

Таблица 11. Аналитические характеристики определения анионов

| Метод определения, тип НЧ | Определяемое соединение | Условия определения | ДОС, мкг/мл | c_{\min} , мкг/мл |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------|---------------------|
| Спектрофотометрия, НЧАи/И | Сульфат | $c_{\text{НЧ}} = 25$ мкг/мл | 70 – 150 | 60 |
| | Пирофосфат | $c_{\text{НЧ}} = 12$ мкг/мл | 30 – 50 | 20 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 25$ мкг/мл | 50 – 70 | 45 |
| | | $c_{\text{НЧ}} = 50$ мкг/мл | 80 – 100 | 70 |

В случае определения соединений в растворе аналитические характеристики можно варьировать, изменяя концентрацию наночастиц, – при ее снижении предел обнаружения уменьшается, но диапазон определяемых содержаний при этом становится уже. Эффективным способом повышения чувствительности определения является введение в раствор реагента, снижающего агрегативную устойчивость НЧ, в качестве которого, как было сказано ранее, можно использовать ЭДТА. Кроме того, на примере определения цистеина показано, что в роли такого реагента может выступать цистеамин, при увеличении концентрации которого предел обнаружения цистеина снижается. В некоторых случаях концентрирование НЧ и их агрегатов на ППУ после проведения взаимодействия в растворе позволяет повысить чувствительность определения.

В целом, пределы обнаружения при использовании НЧ в растворе и на ППУ оказываются сопоставимы, однако в качестве преимущества использования ППУ, модифицированного НЧ, можно отметить отсутствие необходимости введения дополнительного реагента для маскирования катионов металлов и повышения чувствительности системы.

На основании анализа полученных данных можно рекомендовать НЧАи/Ц для спектрофотометрического определения тиосоединений, существующих в растворе при pH 3 – 8 в виде катиона или цвиттер-иона, и

соединений катионной природы с пределами обнаружения 0,01 – 0,07 мкг/мл; при этом в систему вводится ЭДТА. При необходимости пределы обнаружения могут быть снижены, если осуществлять концентрирование продуктов взаимодействия на ППУ и последующую регистрацию сигнала методом СДО. Наночастицы, стабилизированные 6,6-ионеном, можно рекомендовать для спектрофотометрического или быстрого полуколичественного определения многозарядных анионов, при их содержаниях 30 – 150 мкг/мл. Пенополиуретан, модифицированный НЧАи/Ц и НЧАи/И, может быть использован для определения в водных растворах методом СДО тиосоединений в присутствии соединений катионной природы и ионов металлов с пределами обнаружения 0,02 – 0,05 мкг/мл.

Разработаны способы определения цистеамина, цистеина, ацетилцистеина, неомицина, ПГМГ, сульфат- и пирофосфат-ионов с помощью НЧ золота в растворе и на ППУ. Способы апробированы при анализе фармацевтических препаратов, биологических объектов, биологически активных добавок, объектов пищевой промышленности и вод разного типа. Полученные результаты говорят о правильности и хорошей воспроизводимости разработанных способов определения ($s_r < 0,1$).

Необходимо также отметить, что при агрегации НЧ наблюдается существенное изменение оптических характеристик систем как в случае НЧ в растворе, так и на ППУ, что выражается в изменении цвета и/или интенсивности окраски. Данный факт обуславливает перспективы применения НЧ и ППУ, модифицированного НЧ, для полуколичественного визуально-колориметрического определения соединений, пригодного для использования в тест-методах анализа.

ГЛАВА 5. Новые варианты сочетания сорбционного концентрирования органических соединений с их последующим определением методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии

Говоря о методах молекулярной абсорбционной спектроскопии, нельзя не упомянуть аспект селективности. Эти методы характеризуются средней селективностью и поэтому допускают примерно в равной степени как ее повышение, так и ее понижение. И то, и другое важно: в первом случае для решения задач раздельного определения соединений, во втором – суммарного содержания родственных соединений и иных интегральных показателей. Успех в реализации той или иной из этих двух стратегий порой сильно зависит от рационального сочетания сорбционного концентрирования соединений с их последующим определением.

Поиск новых удачных вариантов сочетания сорбционного концентрирования с методами определения важен для разработки оптимальных схем анализа соединений того или иного класса, и в первую очередь органических веществ в силу их многочисленности.

В данной работе предложен ряд новых вариантов подобного сочетания, ориентированных на определение органических соединений, содержащих ароматическое ядро, как основу для реализации измерения методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Определение органических соединений по собственному поглощению в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения. Возможность регистрации спектральных характеристик соединения непосредственно в фазе сорбента позволяет рассматривать СДО в качестве заманчивой альтернативы спектрофотометрии при определении соединений по собственному поглощению. Отсутствие необходимости в элюировании сконцентрированных веществ с сорбента может способствовать уменьшению погрешности, упрощению и удешевлению анализа. В то же время данный подход предъявляет определенные требования к выбору сорбента, ограничивая круг возможных вариантов преимущественно неокрашенными материалами с низкими коэффициентами рассеяния. К таким материалам можно отнести, в частности, ППУ, сорбенты на основе кремнеземной матрицы, оксид алюминия. Возможности использования указанных материалов в роли сорбентов для СДО продемонстрированы на примере определения флавоноидов и пищевых красителей, как важных представителей классов определяемых соединений, поглощающих в видимой области спектра.

Изучено сорбционное поведение флавоноидов кверцетина, рутина, хризина, морина, нарингенина и нарингина на ППУ. Максимальное извлечение достигается при $pH < 6$ для всех изученных соединений и составляет 75 – 90 % в случае агликонов и 3 – 11 % для соединений, в состав которых входит дисахаридный заместитель, что может быть использовано для разделения двух этих типов флавоноидов. Важно отметить, что степень извлечения остается практически неизменной при добавлении в раствор этанола вплоть до 25 % об., что дает возможность прямого анализа этанольных экстрактов без существенного разбавления или смены растворителя. Показано, что сорбция флавоноидов на ППУ сопровождается появлением в спектрах диффузного отражения интенсивной полосы при 380 нм, что может быть использовано для их определения непосредственно в фазе сорбента. Пределы обнаружения кверцетина, морина и хризина составляют 0,01; 0,07 и 0,2 мкг/мл соответственно. Рутин, нарингин и нарингенин в 10-кратных количествах не мешают определению, что было продемонстрировано при анализе модельных смесей. Достоинствами предлагаемого способа являются простота, экологическая безопасность, невысокая стоимость и необходимость минимальной пробоподготовки.

Возможности подобного способа изучены при определении таких широко распространенных аналитов, как синтетические пищевые красители. Проблема развития способов определения и контроля пищевых красителей в продуктах питания стала актуальной в последние годы в связи со значительным расширением ассортимента пищевых продуктов, их содержащих, что может негативно сказаться на здоровье людей и состоянии

окружающей среды, куда пищевые красители поступают с бытовыми и промышленными сточными водами. Максимальное извлечение анионных пищевых красителей, в качестве примеров которых выбраны Понсо 4R (E124), Желтый солнечный закат (E110), Тартразин (E102) и Зеленый прочный FCF (E143), на ППУ достигается в условиях 0,2 М HCl – pH 2. При этом в спектрах диффузного отражения наблюдается интенсивная полоса поглощения того или иного красителя. Тем не менее, невысокие степени извлечения соединений на ППУ (15 – 30 %) не позволяют рекомендовать ППУ для твердофазно-спектроскопического определения гидрофильных представителей этого класса.

В качестве перспективных сорбентов для решения проблемы определения анионных синтетических пищевых красителей предложены оксид алюминия и гидрофобизированный силикагель. Степень извлечения на этих сорбентах достигает 80 – 98 %, а коэффициенты распределения – $1,5 \times 10^3$ см³/г. При этом сорбенты не имеют собственной окраски, что позволяет использовать их в СДО.

Способ с применением Диасорб-130-С16 применен к анализу анионных пищевых красителей. Пределы обнаружения лежат на уровне $n \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, относительное стандартное отклонение не превышает 0,06. Выявленные особенности сорбционного поведения красителей на гидрофобизированном силикагеле позволили провести селективное определение красителя Зеленый прочный FCF в присутствии других.

Определение анилина и 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводных и оснований Шиффа с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения. В случае соединений, не поглощающих излучение в видимой области спектра, широко распространенным приемом является их дериватизация спектрофотометрическими реагентами. Сочетание этого приема с концентрированием продуктов и последующим определением в сорбенте методом СДО определяет перспективный путь к чувствительному и простому определению широкого круга важных органических соединений. Возможности данного подхода продемонстрированы на примере новых вариантов определения анилина и 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводных и оснований Шиффа, основанных на сорбции этих производных на ППУ и последующей регистрации аналитического сигнала методом СДО.

4-Нитрофенилазопроизводные получали в водном растворе путем азосочетания определяемых соединений с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (НФД). Установлено различие в механизме взаимодействия и структуре образующихся производных. Продуктом азосочетания анилина с НФД является диазоаминосоединение (N-азосочетание), которое в зависимости от pH находится в растворе в виде двух таутомерных форм – азоидной и хиноидной. На спектральные характеристики продуктов большое влияние оказывает pH, природа катиона, присутствие в растворе катионного ПАВ. В отличие от анилина, 1-

нафтиламин образует с НФД аминокзосоединение (С-азосочетание). Максимальный выход продукта азосочетания достигается при рН 2 – 2,5. Катионные ПАВ не влияют на спектральные характеристики 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина.

Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводных на ППУ. Максимальная сорбция 4-нитрофенилазопроизводного анилина на ППУ наблюдается в 0,1 до 0,25 М Na₂CO₃ и составляет (84 ± 5)% (n=3). В присутствии ЦТМА (2·10⁻⁴ – 4·10⁻⁴ М) степень извлечения возрастает до (95 ± 4)% (n=3). Коэффициенты концентрирования составляют 1200 – 8700. Максимальная сорбция 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина на ППУ – (95 ± 5)% (n=3) – наблюдается в интервале рН 2 – 2,5. Коэффициенты концентрирования лежат на уровне 1000 – 5400.

С применением СДО разработаны способы сорбционно-спектроскопического определения анилина и 1-нафтиламина с пределами обнаружения 0,005 – 0,02 и 0,0007 – 0,002 мкг/мл соответственно. Способы апробированы при анализе вод разного типа. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,08.

Среди известных фотометрических методик определения ароматических аминов, и в том числе и анилина, особое место занимает одна из самых чувствительных методик, основанная на реакции конденсации с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (ДМАКА), в результате которой образуются интенсивно окрашенные основания Шиффа. Установлено, что продукт конденсации анилина с ДМАКА сорбируется на ППУ. Степень извлечения анилина в виде производного с ДМАКА достигает (80 ± 5)% (n=3), что свидетельствует о возможности использования ППУ для концентрирования шиффовых производных ароматических аминов. Показана возможность определения анилина в виде производного с ДМАКА непосредственно в фазе ППУ методом СДО с пределом обнаружения 0,03 мкг/мл. Установлено, что с использованием предлагаемого способа можно определять анилин в присутствии по крайней мере 100-кратных количеств фенола, который не вступает в реакцию конденсации с ДМАКА.

Определение суммарного содержания органических соединений методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии после их группового концентрирования на полимерных сорбентах. Важным вопросом аналитической химии на протяжении ряда лет остается вопрос определения суммарного содержания родственных соединений. Насущными проблемами в решении данного вопроса являются выбор метода определения, позволяющего адекватно оценить это суммарное содержание, а также, когда речь идет о разделении и концентрировании, – сорбента, обеспечивающего высокие и примерно одинаковые степени извлечения всех представителей группы определяемых соединений. Именно от сочетания этих двух факторов во многом зависит правильность определения в целом. Поэтому поиск новых вариантов такого сочетания является актуальной задачей.

В рамках данной проблемы нами продемонстрирована возможность использования ППУ в сочетании с методом СДО для оценки суммарного содержания анилина и фенола. Предлагаемый способ основан на одновременном извлечении 4-нитрофенилазопроизводных анилина и фенола, из растворов, содержащих 0,4 М NaOH и $2 \cdot 10^{-4}$ М ЦТМА, и измерении диффузного отражения сорбатов при 530 нм.

Диметиламинокоричный альдегид, как уже было сказано выше, взаимодействует с соединениями, содержащими первичную аминогруппу. Этот факт можно использовать для определения таких важных антибактериальных препаратов, как сульфаниламиды. В роли перспективных сорбентов для группового извлечения сульфаниламидов в сочетании с последующим определением методом спектрофотометрии с ДМАКА предложены немодифицированный сверхсшитый полистирол (ССПС) и ССПС, модифицированный магнитными наночастицами Fe_3O_4 . Перспективность данного сочетания определяется высокими и примерно одинаковыми (89 – 93 %) степенями извлечения большинства изученных сульфаниламидов на ССПС, а также близостью спектральных характеристик продуктов их конденсации с ДМАКА в среде ацетонитрила ($\lambda = 540$ нм, $\varepsilon = (5 \div 7) \cdot 10^4$).

При оценке суммарного содержания важным вопросом является то, в пересчете на какой аналит следует выразить это суммарное содержание. Предложена стандартная система, в терминах которой можно выразить суммарное содержание сульфаниламидов с минимальной систематической погрешностью. Она представляет собой смесь сульфаметоксазола, сульфаклорпиридазина и сульфаметазина в массовом соотношении 1:1:1. Показано, что ССПС может быть использован для прямой сорбции сульфаниламидов из цельного молока с минимальной пробоподготовкой, заключающейся в отделении жиров центрифугированием.

В настоящее время в аналитической практике все более широкое применение находит метод выделения и очистки веществ, известный как магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), благодаря тому, что магнитные сорбенты характеризуются легкостью отделения от раствора путем наложения магнитного поля. В настоящей работе ССПС, модифицированный НЧ Fe_3O_4 изучен в роли сорбента для МТФЭ сульфаниламидов. Выбраны условия выделения и концентрирования сульфаниламидов на этом сорбенте, в которых достигаются степени выделения равные 91–98 % из 10–25 мл неразбавленного молока. Десорбция сконцентрированных соединений может быть осуществлена 2 мл ацетонитрила. Дальнейшее спектрофотометрическое определение сульфаниламидов непосредственно в элюате проводили описанным выше способом с ДМАКА. Пределы обнаружения для различных сульфаниламидов близки и лежат на уровне 0,01 мкг/мл, что позволило предложить данный способ для оценки суммарного содержания соединений этого класса.

ГЛАВА 6. Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в цветометрических и твердофазно-спектроскопических методах анализа

Одна из тенденций современной аналитической химии состоит в направленности на создание простых в использовании и доступных всем средств химического анализа, многие из которых представляют собой гетерогенные аналитические системы, требующие регистрации аналитического сигнала непосредственно в твердой фазе. Проведенное исследование еще раз показало перспективность метода СДО для решения подобных задач. Возможности и сферы практического применения данного метода можно было бы существенно расширить, увеличив его приборную базу за счет коммерчески доступного, дешевого и простого в использовании оборудования для твердофазно-спектроскопических измерений.

Из литературы известно, что хорошо зарекомендовали себя в этом отношении компьютерные сканер технологии, основанные на измерении цветометрических характеристик твердых образцов с помощью офисного сканера. В настоящей работе предложен общий подход к использованию бытовых цветорегистрирующих устройств в качестве альтернативы СДО. Помимо сканера, предложено использовать для этих целей цифровой фотоаппарат и мини-спектрофотометр – калибратор мониторов.

Важными преимуществами этих устройств перед традиционными спектрометрами диффузного отражения являются доступность, невысокая стоимость, компактность и мобильность, что особенно важно для анализа в полевых условиях, возможность регистрации сигнала маленьких образцов.

Использование офисного сканера и цифрового фотоаппарата для цветометрических измерений в целях химического анализа. Техника работы со сканером и цифровым фотоаппаратом включает сканирование или фотографирование окрашенных образцов градуировочных шкал в заранее выбранном оптимальном режиме и обработку полученных изображений в среде графического редактора Adobe Photoshop с целью нахождения координат цвета.

На примере образцов азопроизводных диазотированного ППУ и различных азосоставляющих установлено, что с увеличением концентрации определяемого компонента, сопровождающегося увеличением интенсивности окраски сорбента, наблюдается уменьшение значений координат цвета R, G, B.

Показано, что зависимость координат цвета от концентрации определяемого соединения в растворе хорошо описывается экспоненциальным уравнением вида $y = y_0 + Ae^{-c/t}$ (рис. 11), где y_0 , A, t – параметры регрессионного уравнения, задающие расположение и форму кривой, y – величина той или иной координаты цвета, изменяющаяся в интервале от 0 до 255, c – концентрация определяемого компонента. Данное уравнение положено в основу количественного анализа.

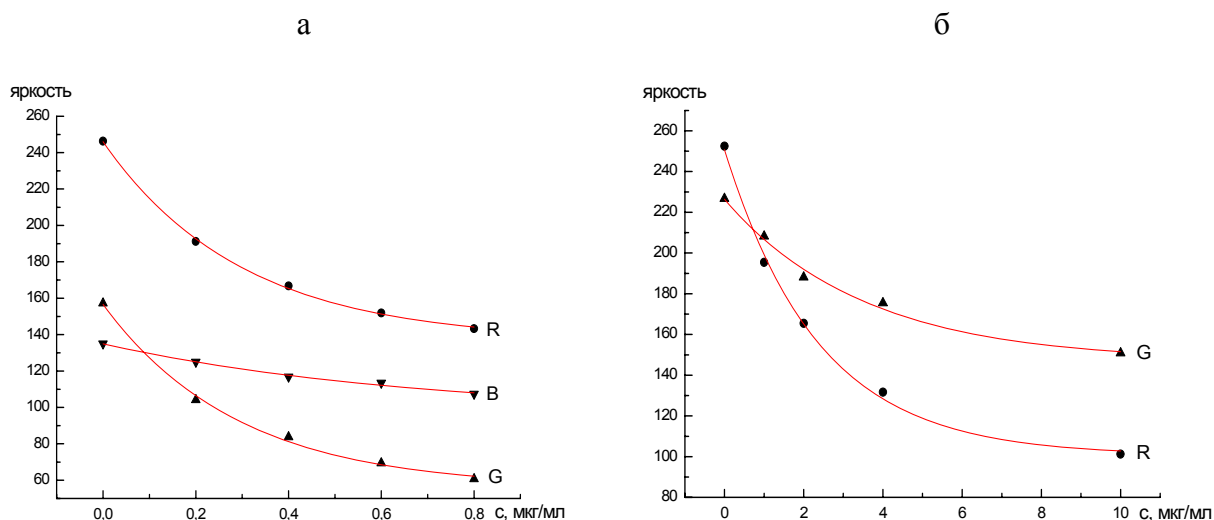


Рис. 11. Примеры зависимостей R, G, B-координат цвета продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с органическими соединениями: 1-нафтиламином (а) и 4-аминофенолом (б), от их концентрации в растворе (образцы обрабатывали 5 М HCl (а) и NH₃ конц. (б)).

Для удобства экспоненциальные зависимости могут быть переведены в линейные вида: $\ln(A/(y-y_0))=c/t$.

Математический анализ полученного регрессионного уравнения показывает, что, в соответствии с законом распространения погрешностей и при допущении постоянства параметров y_0 , A и t , стандартное отклонение аналитического сигнала (яркости) s_y и стандартное отклонение определяемых значений концентрации s_c связаны следующим образом: $s_y = \left| \frac{dy}{dc} \right|_{s_c} = \frac{A}{t} e^{-c/t} s_c$, или

$s_c = \frac{e^{c/t}}{A/t} s_y$, откуда предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, может

быть найден как: $c_{\min} = 3s_c(0) = \frac{3s_y}{A/t}$. Эта величина тем меньше, чем больше

отношение A/t , которое характеризует коэффициент чувствительности при малых концентрациях определяемого вещества. Поэтому критерием выбора оптимального цветового канала и оптимальных условий регистрации изображений цветowych шкал можно считать максимальное значение отношения A/t .

Особенностью цифрового фотоаппарата по сравнению со сканером является возможность регулирования различных настроек регистрирующей системы с целью изменения параметров уравнения градуировочного графика и, как следствие, аналитических характеристик определения веществ. Это достигается посредством варьирования мощности вспышки, влияющей на освещенность объекта, времени выдержки, являющегося временем экспонирования светочувствительной ПЗС-матрицы, величины диафрагмы, определяющей световой поток, попадающий на ПЗС-матрицу, чувствительности самой ПЗС-матрицей.

Установлено, что зависимости отношения A/t от мощности вспышки, времени выдержки и чувствительности ISO ПЗС-матрицы имеют вид кривых с максимумом, соответствующим оптимальному значению варьируемого параметра. Выбраны условия фотографирования: выдержка 1/8 – 1/60 с, чувствительность матрицы 200 – 400 ISO.

Сравнение пределов обнаружения органических соединений при использовании для регистрации сигнала спектрометра диффузного отражения, сканера и цифрового фотоаппарата позволяет заключить, что по чувствительности что по чувствительности сканер и цифровой фотоаппарат не уступают спектрометру диффузного отражения.

Использование мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов для регистрации спектров диффузного отражения при твердофазно-спектроскопическом определении соединений также является удачной альтернативой применению традиционных спектрометров диффузного отражения. В отличие от сканера и цифрового фотоаппарата, в случае мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов существует возможность регистрировать не только координаты цвета, но и полный спектр диффузного отражения, в связи с чем информативность анализа с применением данных устройств оказывается несравненно выше. К преимуществам этих устройств можно отнести компактность (размеры в ряде случаев не превышают 15 см), возможность регистрации маленьких образцов (диаметр входного отверстия составляет 4 – 7 мм) и относительно невысокую стоимость (в разы ниже, чем для профессионального современного спектрометра).

На примере цветных шкал на основе пенополиуретана и мини-спектрофотометра - калибратора мониторов Eye-One Pro (X-Rite) изучена возможность использования подобных устройств для измерения спектров диффузного отражения и координат цвета в системе Lab. Сопоставлены некоторые аналитические характеристики Eye-One Pro с характеристиками лабораторного колориметра «Спектротон» (табл. 12).

Таблица 12. Характеристики определения органических соединений с помощью лабораторного колориметра Спектротон и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов Eye-One Pro

| Соединение | Спектротон | | Eye-One Pro | |
|----------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| | C_{min} , мкг/мл | S_r | C_{min} , мкг/мл | S_r |
| Эстрон* | 3,7 | 0,02 | 9,4 | 0,02 |
| 1-Нафтиламин* | 0,020 | 0,03 | 0,034 | 0,05 |
| 1-Нафтиламин** | – | – | 0,006 | 0,04 |
| 4-Аминофенол* | 0,033 | 0,04 | 0,035 | 0,06 |

* Масса ППУ 0,02 г, ** Масса ППУ 0,002 г

Как видно из представленных данных, пределы обнаружения с использованием Eye-One Pro оказываются сопоставимы или несколько выше, чем при использовании лабораторного колориметра Спектротон. Однако возможность измерения с помощью калибратора маленьких образцов, чего нельзя сделать с помощью Спектротона, можно

использовать для их снижения. Видно, что при уменьшении массы ППУ в 10 раз предел обнаружения снижается более чем в 5 раз, что в 3 раза меньше значения, достигаемого при использовании Спектротона.

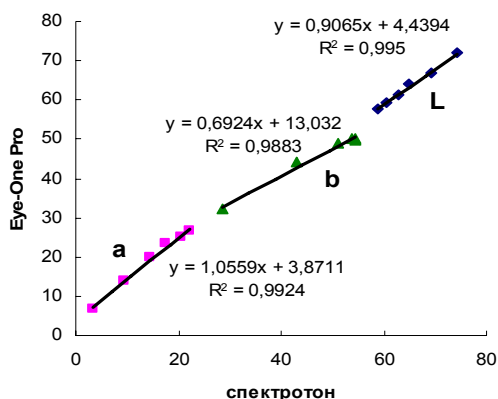


Рис. 12. Корреляции координат цвета L, a, b для Eye-One Pro и Спектротона.

Помимо измерения диффузного отражения, также как для лабораторного колориметра, сканера и цифрового фотоаппарата, в случае мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов существует возможность установления координат цвета образцов. На примере цветиметрической системы Lab показана хорошая корреляция между координатами цвета, измеренными с помощью лабораторного колориметра и калибратора мониторов. Результаты в виде графиков приведены на рис. 12.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован подход в анализе методом оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанный на применении ППУ и диазотированного ППУ в качестве твердофазных хромогенных реагентов для определения соединений различных классов, в том числе ароматических аминов, фенолов, аминифенолов, гидроксibenзойных кислот, ароматических альдегидов, а также нитрит-ионов. Диазотированный ППУ предложен в роли нового реагента в СДО для определения широкого круга органических соединений. Показана возможность определения с помощью предложенного подхода соединений указанных классов методом спектроскопии диффузного отражения. Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на аналитические характеристики определения, и взаимосвязь между структурой определяемых соединений и химико-аналитическими характеристиками окрашенных продуктов в фазе ППУ.
2. Предложен подход к созданию новых твердофазных хромогенных реагентов на основе ППУ путем химического модифицирования концевых толуидиновых групп полимера. Изучены особенности протекания реакций с их участием. Перспективы подхода продемонстрированы на примере реакции диазотирования ППУ, приводящей к образованию диазотированного ППУ. Достоинствами подхода является то, что реакции с участием ППУ протекают легко, при низких содержаниях реагентов, а конечный продукт, в силу его монолитности, может быть легко отделен от реакционной смеси, что облегчает процесс синтеза и контроль количества привитых функциональных групп.
3. Обоснованы новые возможности использования аналитических систем на основе наночастиц золота и серебра в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Демонстрированы новые аспекты

использования процессов формирования, окисления и агрегации наночастиц в задачах определения соединений. Показана возможность синтеза нанокомпозитных материалов на основе НЧ и ППУ путем формирования НЧ непосредственно в фазе полимера под воздействием восстановителей или путем сорбции предварительно синтезированных НЧ на ППУ. Получены и систематически сравнены данные об особенностях агрегации НЧ в присутствии тиосоединений, поликатионов, антибиотиков, а также неорганических анионов в растворе и на поверхности ППУ и выявлено отличие в селективности агрегации. Выявлены основные приемы управления характеристиками аналитических систем на основе НЧ и показана возможность спектрофотометрического и сорбционно-спектроскопического определения ряда тиосоединений и соединений катионной природы с пределами обнаружения 0,002 – 0,1 мкг/мл, а также быстрого одностадийного определения относительно высоких содержаний сульфата и пирозината в водных растворах.

4. Предложены новые варианты гетерогенных аналитических систем, сочетающие концентрирование органических соединений на сорбентах различной природы, таких как пенополиуретан, сверхсшитый полистирол, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия, с последующим определением непосредственно на сорбенте методом спектроскопии диффузного отражения по собственному поглощению или в виде окрашенных производных. Разработаны способы определения суммарного содержания органических соединений методом спектроскопии диффузного отражения или спектрофотометрии после их группового концентрирования на полимерных сорбентах.
5. Обоснованы подходы к оценке интенсивности окраски твердофазных аналитических форм, включающие использование бытовых цветорегистрирующих устройств (офисного сканера, цифрового фотоаппарата и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов) в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения. Перспективность их применения на практике проиллюстрирована при разработке способов определения ряда органических соединений и нитрит-ионов, не уступающих по чувствительности способам с использованием спектрометра диффузного отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации обсуждены новые подходы в химическом анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем.

Методы оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии и сегодня остаются одними из самых широко распространенных и востребованных благодаря их простоте и доступности в аппаратном плане, а также с точки зрения легкости реализации процедуры анализа. С учетом постоянно растущего объема выполняемых анализов, потребность в

расширении сфер применения таких методов будет стоять весьма остро и в будущем.

Использование гетерогенных аналитических систем, включающих сорбционные, экстракционные, наносистемы и другие, является перспективным путем развития анализа методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, предоставляя широкий перечень возможностей управления аналитическими характеристиками методик и делая анализ более гибким в решении конкретных задач.

На наш взгляд, к основным направлениям дальнейшего развития химического анализа методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии можно отнести: разработку путей повышения чувствительности и селективности определения, в том числе синтез новых чувствительных и/или селективных аналитических реагентов, включая новые наносистемы; расширение приборной базы и миниатюризация спектрофотометрического оборудования путем создания новых портативных устройств; внедрение в практику химического анализа современных бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как цифровые фотоаппараты, сотовые телефоны, смартфоны, планшеты и др.; адаптация спектрофотометрических методик к решению задач быстрого предварительного скрининга большого числа проб с целью выбора из них тех, которые будут подвергнуты более детальному химическому анализу.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Монографии и главы в монографиях

1. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
2. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Концентрирование микрокомпонентов на пенополиуретановых сорбентах. / Глава в кн. Химический анализ: на пути к совершенству под ред. Ю.А. Золотова. Кафедра аналитической химии Московского университета М.: Ленанд, 2015. С. 70 – 81.
3. Дмитриенко С.Г., Шпигун О.А., Апяри В.В., Ананьева И.А. Аналитическое использование нанообъектов. / Глава в кн. Химический анализ: на пути к совершенству под ред. Ю.А. Золотова. Кафедра аналитической химии Московского университета М.: Ленанд, 2015. С. 301 – 309.

Обзоры

4. Дмитриенко С.Г., Кудринская В.А., Апяри В.В. Методы выделения, концентрирования и определения кверцетина. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 340 – 353.
5. Апяри В.В., Архипова В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Применение наночастиц золота в спектрофотометрии. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 4 – 15.
6. Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Aparyi V.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Yu.A. Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection – A review. // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 850. P. 6 – 25.
7. Толмачева В.В., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и

концентрирования органических соединений. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 4. С. 339 – 356.

Статьи

8. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий. // Вестн. Моск. ун-та. 2004. Сер. 2. Т. 45. № 2. С. 131 – 138.
9. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Свиридова О.А., Апяри В.В. Определение нитритов и нитратов с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения. // Партнеры и конкуренты. 2004. №2. С. 23 – 27.
10. Dmitrienko S.G., Khatuntseva L.N., Apyari V.V. and Zolotov Yu.A. Azo-coupling Reactions of Polyurethane Foams (PUF) and Their Applications in Chemical Analysis. // Chem. Anal. (Warsaw). 2005. 50. P. 327 – 337.
11. Кузьмина Е.В., Хатунцева Л.Н., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрическое определение 1-нафтиламина с использованием пенополиуретана и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония. // Вестн. Моск. ун-та. 2007. Сер. 2. Т. 48. № 2. С. 101 – 105.
12. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана. // Журн. аналит. хим. 2008. Т. 63. № 6. С. 581 – 588.
13. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Ostrovskaya V.M., Anaev E.Kh., Zolotov Yu.A. Use of polyurethane foam and 3-hydroxy-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline for determination of nitrite by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. № 5. P. 1977 – 1982.
14. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Assessment of condensation of aromatic aldehydes with polyurethane foam for their determination in waters by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2009. V. 89. № 8. P 775 – 783.
15. Anaev E.K., Apyari V.V., Puganova E.A., Borisova A.V., Dmitrienko S.G., Karyakina E.E., Vagin M.Yu., Zolotov Yu.A., Chuchalin A.G., Karyakin A.A. Pulmonary oxidative status in norma and pathologies on the basis of analysis of exhaled breath condensate. // Am. J. Biomed. Sci. 2010. V. 2. № 4. P. 365 – 372.
16. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. №1. С. 36 – 42.
17. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А. Мини-спектрофотометр Eye-One Pro как альтернатива спектрометру диффузного отражения. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 2. С. 148 – 154.
18. Apyari V.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G. Synthesis and optical properties of polyurethane foam modified with silver nanoparticles. // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 3. № 1. doi:10.1088/2043-6262/3/1/015001.
19. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Arkhipova V.V., Atnagulov A.G., Zolotov Yu.A. Determination of cysteamine using label-free gold nanoparticles. // Anal. Methods. 2012. V. 4. N 10. P. 3193 – 3199.

20. Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Kudrinskaya V.A., Stepanova A.V. Preconcentration of flavonoids on polyurethane foam and their direct determination by diffuse reflectance spectroscopy. // *Talanta*. 2012. V. 102. P. 132 – 136.
21. Дмитриенко С.Г., Степанова А.В., Кудринская В.А., Апяри В.В. Особенности разделения флавоноидов методом обращено-фазовой высокоэффективной хроматографии на колонке Luna 5U C18(2). // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2012. Т. 53. №6. С. 369 – 373.
22. Дмитриенко С.Г., Кочук Е.В., Толмачева В.В., Апяри В.В., Золотов Ю.А. Сравнение сорбентов для концентрирования сульфаниламидов из водных растворов перед их определением методом ВЭЖХ. // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 10. С. 966 – 974.
23. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Arkhipova V.V., Atnagulov A.G., Gorbunova M.V., Zolotov Yu.A. Label-free gold nanoparticles for the determination of neomycin. // *Spectrochim. Acta A*. 2013. V. 115. P. 416 – 420.
24. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices. // *Sensor. Actuator. B*. 2013. V. 188. P. 1109 – 1115.
25. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбция пищевых красителей на пенополиуретане и оксиде алюминия. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2013. Т. 54. №4. С. 196 – 202.
26. Тихомирова Т.И., Рамазанова Г.Р., Апяри В.В. Сорбция анионного красителя Понсо 4R из водного раствора на оксиде алюминия и пенополиуретане. // *Журн. физич. химии*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1987 – 1991.
27. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбция пищевого красителя Жёлтого «Солнечного заката» FCF из водных растворов и его определение с использованием спектроскопии диффузного отражения. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 6. С. 602 – 607.
28. Архипова В.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Определение полигексаметиленгуанидина гидрохлорида с использованием наночастиц золота и пенополиуретана. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2015. Т. 56. № 1 С. 34 – 40.
29. Arkhipova V.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G. A colorimetric probe based on desensitized ionene-stabilized gold nanoparticles for single-step test for sulfate ions. // *Spectrochim. Acta A*. 2015. V. 139. P. 335 – 341.
30. Apyari V.V., Ioutsi A.N., Arkhipova V.V., Dmitrienko S.G., Shapovalova E.N. 6,6-Ionene-stabilized gold nanoparticles: synthesis, characterization and prospects of use. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 6. N 2. 025002. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/2043-6262/6/2/025002
31. Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Zolotov Yu.A. Determination of the total content of some sulfonamides in milk using solid-phase extraction coupled with off-line derivatization and spectrophotometric detection. // *Food Chem*. 2015. V. 188. P. 51 – 56.
32. Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe₃O₄ и

сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1149 – 1157.

33. Terenteva E.A., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Formation of plasmonic silver nanoparticles by flavonoid reduction: A comparative study and application for determination of these substances. // Spectrochim. Acta A. 2015. V. 151. P. 89 – 95.
34. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination. // Talanta. 2016. V. 152. P. 203 – 210.
35. Толмачева В.В., Апяри В.В., Ярыкин Д.И., Дмитриенко С.Г. Спектрофотометрическое определение суммарного содержания сульфаниламидов в молоке после их сорбционного выделения с помощью магнитного сверхсшитого полистирола. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 4. С. 339 – 356.

Патент

36. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Способ определения полигексаметиленгуанидина гидрохлорида. Патент RU 2460998 // Бюл. изобрет. 2012. № 25. опубл. 10.09.2012 г.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность профессору С.Г. Дмитриенко и академику Ю.А. Золотову, к чьей школе относится, за постоянное внимание и всестороннее содействие работе; сотрудникам Химического факультета МГУ: д.х.н. М.А. Проскурнину, д.х.н. М.К. Беклемишеву, д.х.н. И.В. Плетневу за ценные советы; д.х.н. Т.И. Тихомировой, Г.Р. Рамазановой, к.х.н. Е.В. Кочук, В.В. Толмачевой, совместно с которыми проводились отдельные исследования, к.х.н. А.Ю. Оленину за предоставленные образцы наночастиц серебра, к.х.н. Е.Н. Шаповаловой и А.Н. Йоутси за предоставленные образцы 6,6-ионена, д.х.н. М.А. Проскурнину, к.х.н. Т.О. Самариной, к.х.н. А.Ф. Прохоровой, д.х.н. П.А. Чернавскому, к.х.н. Г.В. Панкиной за помощь в проведении отдельных физико-химических и аналитических измерений, д.х.н. А.В. Кнотько, к.х.н. С.С. Абрамчуку и к.х.н. А.В. Гаршеву за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований; в.н.с. ИОНХ РАН д.х.н. В.М. Островской за синтезированный и предоставленный реагент ГБТГХ, д.х.н. А.А. Карякину и сотруднику НИИ пульмонологии д.м.н. Э.Х. Анаеву за предоставленные образцы конденсата выдыхаемого воздуха; аспирантам Химического факультета МГУ: В.В. Архиповой, Е.А. Терентьевой, М.В. Горбуновой, и студентам 2 – 5 курса, которые участвовали в проведении экспериментов; родным и близким за всестороннюю поддержку, сделавшую реализацию задуманного возможным. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда.