

На правах рукописи



Апери Владимир Владимирович

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

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
д.х.н., проф. Дмитриенко С.Г.

Москва – 2016

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

1-Н – 1-нафтол

1-НА – 1-нафтиламин

2-АФ – 2-аминофенол

2-Н – 2-нафтол

2-НОУК – 2-нафтоксиуксусная кислота

2-Т – 2-толуидин

3-АФ – 3-аминофенол

3-НБА – 3-нитробензальдегид

4-АФ – 4-аминофенол

4-ГБК – 4-гидрокисбензойная кислота

4-НА – 4-нитроанилин

4-НБА – 4-нитробензальдегид

4-Т – 4-толуидин

8-Ох – 8-Гидрокисхинолин

c_{\min} – предел обнаружения

s_r – относительное стандартное отклонение

АЗ – азосоставляющая

АК – аскорбиновая кислота

АН – анилин

АТФ – аденозинтрифосфат

АЦ – ацетилцистеин

Б – бензидин

БАН – бензоилацетон

БЗ – бензальдегид

В – 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)

ВК – визуальная колориметрия

ГБТГХ – 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетра-гидрохинолин

ГВ – гваякол

ГК – галловая кислота

ГЛУ – глутатион

Д – добутамин

ДАН – 2,3-диаминонафталин
ДБМ – дибензоилметан
ДГКВ – дигидрокверцетин
ДДС – додецилсульфат натрия
ДМАБА – 4-диметиламинобензальдегид
ДМАКА – 4-диметиламинокоричный альдегид
ДОС – диапазон определяемых содержаний
ДФА – дифениламин
ДФПД – 1,5-дифенилпента-1,4-диенон-3
ЖЗ – желтый солнечный закат, пищевой краситель
ЗП – зеленый прочный, пищевой краситель
КВ – кверцетин
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
МБК – метилбутилкетон
МО – морин
МПК – меркаптопропионовая кислота
МТФЭ – магнитная твердофазная экстракция
МЭ – меркаптоэтанол
НА – новокаинамид
НЕО – неомицин
НК – новокаин
НФ – нонилфенол
НФД – тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония
НЧ – наночастицы
П-4 – понсо 4R
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПАСК – 4-аминосалициловая кислота
ПВП – поливинилпирролидон
ПГМГ – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид
ППР – поверхностный плазмонный резонанс
ППУ – пенополиуретан
Р – риванол
РУ – рутин

САМ – сульфаниламид
СДО – спектроскопия диффузного отражения
СМЗ – сульфаметоксазол
СМП – сульфаметоксипиридазин
СМТ – сульфаметазин
СФ – спектрофотометрия
СХП – сульфахлорпиридазин
Т – тартразин
ТБА – гидроксид тетрабутиламмония
ТФЭ – твердофазная экстракция
УЗ – ультразвук
Ф – фенол
ФАА – фенилазаанилин
ФДА – фенилендиамин
ФЛ – флавоноид
ФМБП – 1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5
ХЖ – хинолиновый желтый
ХР – хризин
Ц – цитрат
ЦА – цистеамин
ЦН – цистеин
ЦТМА – цетилтриметиламмоний бромид

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. Объекты исследования, реагенты, аппаратура и техника эксперимента	16
1.1. Объекты исследования и реагенты	16
1.2. Методики синтеза наночастиц	23
1.3. Аппаратура	24
1.4. Техника эксперимента.....	25
ГЛАВА 2. Хромогенные химические реакции концевых групп пенополиуретана: изучение и аналитическое применение в спектроскопии диффузного отражения	28
2.1. Общие сведения о пенополиуретанах	28
2.2. Взаимодействие пенополиуретана с нитрит-ионами.....	40
2.3. Взаимодействие пенополиуретана с диазотированными ароматическими аминами.....	51
2.4. Взаимодействие пенополиуретана с ароматическими альдегидами.....	57
2.5. Аналитическое применение реакций с участием пенополиуретана.....	74
ГЛАВА 3. Химические реакции концевых групп пенополиуретана как подход к получению новых твердофазных аналитических реагентов. Диазотированный пенополиуретан	85
3.1. Общие сведения о реакциях азосочетания и их применении в аналитической химии.....	86
3.2. Исследование реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана с органическими соединениями различных классов	96
3.3. Применение реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения органических соединений.....	119

3.4. Применение реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения нитрит-ионов.....	129
ГЛАВА 4. Новые подходы к использованию наночастиц золота и серебра в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.....	136
4.1. Общие сведения о методах синтеза и использовании наночастиц золота и серебра в спектрофотометрии.....	137
4.2. Формирование наночастиц как подход в задачах определения органических соединений-восстановителей.....	174
4.3. Синтез и характеристики наночастиц золота и серебра.....	184
4.4. Синтез и характеристики нанокompозитных материалов на основе пенополиуретана и наночастиц золота и серебра.....	192
4.5. Исследование агрегации наночастиц золота в растворе и на пенополиуретане под воздействием органических соединений и анионов.....	202
4.6. Применение агрегации наночастиц золота для определения органических соединений и неорганических анионов.....	223
ГЛАВА 5. Новые варианты сочетания сорбционного концентрирования органических соединений с их последующим определением методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.....	236
5.1. Определение органических соединений по собственному поглощению в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения.....	236
5.2. Определение анилина и 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводных и оснований Шиффа с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения.....	250
5.3. Определение суммарного содержания органических соединений методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии после их группового концентрирования на полимерных сорбентах.....	276
ГЛАВА 6. Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в цветометрических и твердофазно-спектроскопических методах анализа.....	294

6.1. Общие сведения об использовании устройств цифровой регистрации изображений в аналитической химии	294
6.2. Использование офисного сканера и цифрового фотоаппарата для цветометрических измерений в целях химического анализа.....	309
6.3. Использование мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов для регистрации спектров диффузного отражения при твердофазно-спектроскопическом определении соединений.....	325
ВЫВОДЫ	335
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	337
ЛИТЕРАТУРА	339

ВВЕДЕНИЕ

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 является 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, аминофенолами, 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. Получены новые данные об особенностях 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, аминифенолов, 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 пирофосфата 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 “IMA 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 РФФИ (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.

ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАГЕНТЫ, АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Объекты исследования и реагенты

В качестве твердофазного реагента при изучении хромогенных химических реакций с участием ППУ применяли полимер на основе простых эфиров. Материал использовали в виде таблеток (высота 5 мм, диаметр – 16 мм, масса $(0,020 \pm 0,002)$ г), которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера. Для очистки от примесей таблетки ППУ встряхивали с ацетоном 2 раза по 10 мин, после чего высушивали до воздушно-сухого состояния. Таблетки хранили в защищенном от света месте.

Перечень соединений, участвующих в этих реакциях, включал нитрит натрия (ч.д.а.), 1-нафтиламин (ч.д.а.), 4-нитроанилин (ч.д.а.), риванол (ч.д.а.), 4-диметиламинобензальдегид (ч.д.а.), 4-диметиламинокоричный альдегид (ч.д.а.), бензальдегид (ч.), 3-нитробензальдегид (ч.), 4-нитробензальдегид (ч.д.а.). Также использовали коммерчески доступный ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) (98 % основного вещества), чистоту определяли хроматографически (жидкостной хроматограф Shimadzu, элюирование градиентное: аммонийно-ацетатный буфер – ацетонитрил, детектирование спектрофотометрическое, 280 нм). Формулы изученных органических соединений и их сокращенные названия приведены в табл. 1.1.

При изучении хромогенных реакций диазотированного ППУ использовали нитрит натрия (ч.д.а.), 1-нафтиламин (ч.д.а.), 4-толуидин (ч.), 2-толуидин (ч.), 2-аминофенол (ч.д.а.), 3-аминофенол (ч.д.а.), 4-аминофенол (ч.д.а.), гваякол (ч.д.а.), дифениламин (ч.д.а.), фенилендиамин (ч.д.а.), фенилазаанилин (ч.д.а.), бензидин (ч.д.а.), анилин (х.ч.), фенол (х.ч.), 1-нафтол (х.ч.), 2-нафтол (х.ч.), 4-аминосалициловую кислоту (дигидрат натриевой соли) (х.ч.), дибензоилметан (ч.), бензоилацетон (ч.), 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ч.д.а.), 1,5-дифенилпента-1,4-диенон-3 (ч.), метилбутилкетон (ч.); лекарственные формы дофамина, добутамина и адреналина.

Таблица 1.1. Органические соединения, изученные в реакциях с ППУ

Дiazосоставляющие в реакциях азосочетания с ППУ			Карбонильные соединения в реакциях конденсации с ППУ		
Вещество	Формула	Сокращение	Вещество	Формула	Сокращение
4-Нитроанилин		4-НА	Бензальдегид		БЗ
			3-Нитробензальдегид		3-НБА
1-Нафтиламин		1-НА	4-Нитробензальдегид		4-НБА
			4-Диметиламинокоричный альдегид		ДМАКА
Риванол		Р	4-Диметиламинобензальдегид		ДМАБА
			4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)		В

Реагент 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохиолин (ГБТГХ) был синтезирован согласно следующей методике: смесь 42,9 г (0,3 моля) 1-нафтиламина, 27,9 г (0,3 моля) эпихлоргидрина и 40 мл 1,2-дихлорбензола перемешивали 7 ч при 160 °С в герметичных условиях на песчаной бане с реле. Выпавший осадок отделили, промыли последовательно 10 мл хлорбензола и 10 мл гексана. Продукт перемешали со 150 мл 25%-ного водного NH₃, отделили, промыли водой до нейтральной реакции и высушили. Получили мелкокристаллический порошок, выход 35 г (60%). Очистку продукта осуществляли путем перекристаллизации из хлорбензола. Реагент был синтезирован и любезно предоставлен нам д.х.н. В.М. Островской.

Исходные водные растворы вышеуказанных веществ готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде (нитрит натрия, 4-аминосалициловая

кислота, фенол, анилин, ванилин), 0,005 М НСl (2-, 3- и 4-аминофенолы), 0,02 М НСl (3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохиолин), 0,1 М НСl (1-нафтиламин, 4-хлоранилин, 4-броманилин, 4-толуидин, 2-толуидин, дифениламин, фенилендиамин), 0,01 М NaOH (1- и 2-нафтолы), в 20 %-ной водно-спиртовой смеси (3-нитробензальдегид, дибензоилметан, бензоилацетон, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5, 1,5-дифенилпента-1,4-диенон-3, метилбутилкетон, индол), в 40 %-ной водно-спиртовой смеси (4-диметиламинобензальдегид, 4-диметиламинокоричный альдегид), в 60 %-ной водно-спиртовой смеси (4-нитробензальдегид). Формулы изученных в реакциях с диазотированным ППУ органических соединений и их сокращенные названия приведены в табл. 1.2. Также использовали соляную кислоту (ч.д.а.), ацетон (х.ч.), карбонат натрия (х.ч.), гидроксид натрия (о.с.ч.). Реагенты использовали без дополнительной очистки.

Объектами исследования при изучении формирования, разрушения и агрегации наночастиц золота и серебра служили различные органические соединения (х.ч., ч.д.а.). В табл. 1.3 представлены их названия, структурные формулы и сокращенные обозначения. Также исследовали неорганические ионы в виде их натриевых солей: SO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 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-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} ; в виде калиевых солей: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; хлориды, нитраты или сульфаты следующих металлов: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} квалификации не ниже "ч"; H_2O_2 (ос.ч.).

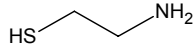
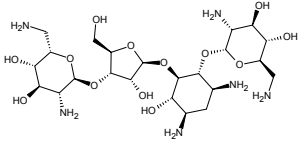
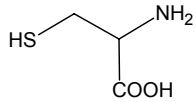
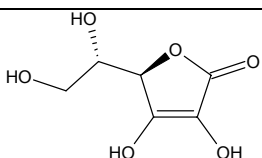
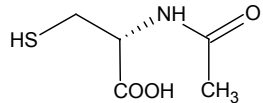
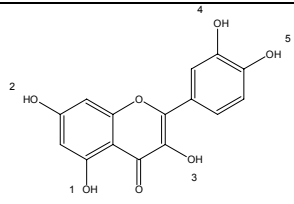
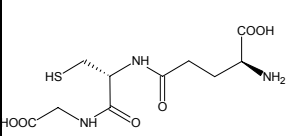
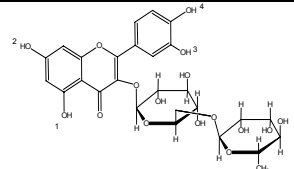
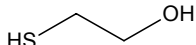
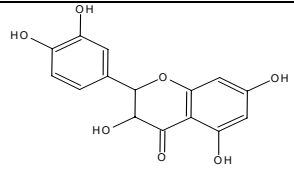
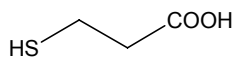
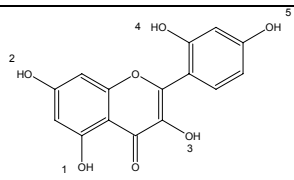
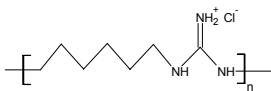
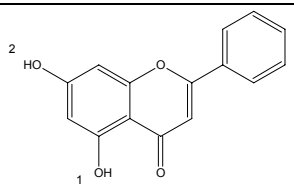
Для синтеза наночастиц металлов использовали золотохлористоводородную кислоту (х.ч.), или нитрат серебра (ч.д.а.), цитрат натрия (х.ч.), 6,6-ионен, который был синтезирован и любезно предоставлен нам сотрудниками лаборатории хроматографии к.х.н. Е.Н. Шаповаловой и А.Н. Иоутси, боргидрид натрия (х.ч.), цетилтриметиламмония бромид (ЦТМА) (х.ч.). Для получения наночастиц Fe_3O_4 использовали гексагидрат хлорида железа(III) (ч.д.а.), соль Мора (ч.д.а.) и раствор аммиака (25 %) (ч.д.а.).

Также в работе использовали динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, ЭДТА (ч.д.а.), NaOH (ч.д.а.), НСl (х.ч.).

Таблица 1.2. Органические соединения, изученные в реакциях с диазотированным ППУ

Вещество	Формула	Сокращение	Вещество	Формула	Сокращение
2-Толуидин		2-Т	4-Аминосалициловая кислота		ПАСК
4-Толуидин		4-Т	Сульфаметоксазол		С
4-Нитроанилин		4-НА	Фенол		Ф
1-Нафтиламин		1-НА	Нонилфенол		НФ
3-Гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохиолин		ГБТГХ	Гваякол		ГВ
Дифениламин		ДФА	1-Нафтол		1-Н
Фенилендиамин		ФДА	2-Нафтол		2-Н
2,3-Диаминонафталин		ДАН	8-Гидроксихиолин		8-Ох
Бензидин		Б	4-Гидроксибензойная кислота		4-ГБК
Фенилазаанилин		ФАА	Галловая кислота		ГК
Риванол		Р	Добутамин		Д
Новокаин		Н	Метилбутилкетон	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	МБК
Новокаиамид		НА	Бензоилацетон		БАН
2-Аминофенол		2-АФ	Дибензоилметан		ДБМ
3-Аминофенол		3-АФ	1,5-Дифенилпента-1,4-диенон-3		ДФД
4-Аминофенол		4-АФ	1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5		ФМБП

Таблица 1.3. Органические соединения, изученные в процессах формирования и агрегации НЧ золота и серебра

Вещество	Формула	Сокращение	Вещество	Формула	Сокращение
Цистеамин		ЦА	Неомицин		НЕО
Цистеин		ЦН	Аскорбиновая кислота		АК
Ацетил-цистеин		АЦ	Кверцетин		КВ
Глутатион		ГЛУ	Рутин		РУ
Меркапто-этанол		МЭ	Дигидро-кверцетин		ДГКВ
Меркапто-пропионовая кислота		МПК	Морин		МО
Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид		ПГМГ	Хризин		ХР

Исходные растворы соединений (100-1000 мкг/мл) готовили растворением их точных навесок (либо аликвот) в деионизованной воде; ЭДТА растворяли в растворе NaOH в молярном соотношении 1:1. Рабочие растворы соединений готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием.

В рамках разработки новых вариантов сочетания сорбционного концентрирования органических соединений с их последующим определением

методами спектроскопии диффузного отражения и спектрофотометрии, при изучении возможности определения органических соединений по собственному поглощению в фазе сорбента, а также определения суммарного содержания органических соединений, помимо ППУ, в качестве сорбентов использовали оксид алюминия (α -Al₂O₃, удельная поверхность менее 100 м²/г, размер частиц от 40 до 250 мкм; γ -Al₂O₃, удельная поверхность 138 м²/г, размер частиц: 63-200 мкм), гидрофобизированный силикагель Диасорб-130-С16 (удельная поверхность 250 м²/г, размер частиц: 40-160 мкм), в отдельных случаях – кремнезем марки КСК-Г (удельная поверхность 250 м²/г, размер частиц: 40-160 мкм), сверхсшитый полистирол (ССПС), который выделяли из коммерчески доступных патронов П-3 для твердофазной экстракции (БиоХимМак), удельная поверхность 1020 м²/г, степень сшивки 100 %, размер частиц 50–100 мкм, диаметр пор 10–1000 Å, а также магнитный ССПС, полученный по способу, предложенному в данной работе.

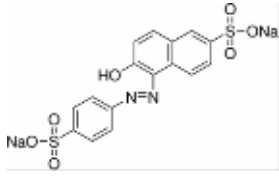
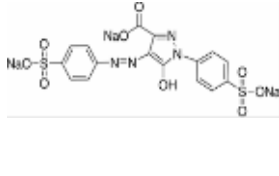
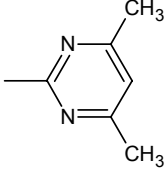
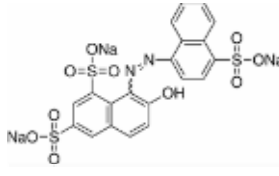
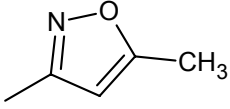
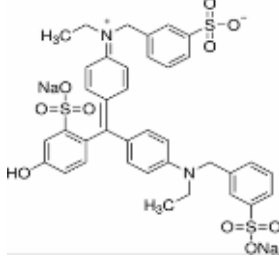
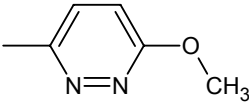
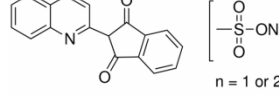
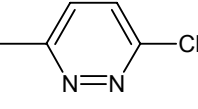
Для отделения пыли и примеси алюминатов оксид алюминия осаждали из 0,01 М HNO₃. Время осаждения составляло 1 ч. Операцию повторяли несколько раз, промывая сорбент дистиллированной водой, до прозрачности и нейтральной среды надосадочной жидкости. Сорбент отфильтровывали на бумажном фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе. ССПС перед работой активировали небольшим количеством ацетонитрила и промывали дистиллированной водой для удаления растворителя.

В работе использовали пищевые красители Желтый солнечный закат, Тартразин, Понсо 4R, Зеленый прочный FCF чистоты более 75% (Sigma-Aldrich). Исходные растворы красителей (1 г/л) готовили растворением точной навески соединения в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора в воде (0,1 г/л).

Также объектами исследования служили соединения, относящиеся к классу сульфаниламидов: сульфаниламид, сульфаметазин, сульфаметоксазол, сульфаметоксипиридазин и сульфаклорпиридазин (Sigma-Aldrich, 98%). Исходные 0,001–0,01 М растворы этих соединений готовили растворением их точных навесок в ацетонитриле. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. В качестве группового спектрофотометрического реагента для определения суммарного содержания сульфаниламидов использовали *n*-диметиламинокоричный альдегид (ч.д.а.),

исходный 0,01 М раствор которого готовили растворением точной навески соединения в ацетонитриле. Структуры и сокращенные названия вышеуказанных соединений приведены в табл. 1.4. Также использовали растворители для хроматографии – метанол (MeOH) и ацетонитрил (AcN) (PanReac), ортофосфорную кислоту (х.ч.) для регулирования рН элюента.

Таблица 1.4. Другие органические соединения, использованные в качестве объектов исследования

Пищевые красители			Сульфаниламиды		
Вещество	Формула	Сокращение	Вещество	R	Сокращение
Желтый солнечный закат		ЖЗ	Сульфаниламид	—H	САМ
Тартразин		Т	Сульфаметазин		СМТ
Понсо 4R		П-4	Сульфаметоксазол		СМЗ
Зеленый прочный FCF		ЗП	Сульфаметокси-пиридазин		СМП
Хинолиновый желтый водорастворимый		ХЖ	Сульфаклор-пиридазин		СХП

1.2. Методики синтеза наночастиц

Синтез наночастиц золота, стабилизированных цитратом, осуществляли по методу Френса с небольшими модификациями [1, 2]. В качестве восстановителя и стабилизатора использовали цитрат натрия. Для осуществления синтеза 1 мл 1%-го раствора HAuCl_4 вносили в круглодонную колбу емкостью 250 мл, добавляли 100 мл деионизованной воды и доводили раствор до кипения. Затем переносили колбу на магнитную мешалку и при перемешивании добавляли к горячему раствору 1,4 мл 1%-го раствора цитрата натрия. После того как раствор приобретал темно-синюю окраску, магнитный якорек извлекали, а раствор нагревали и кипятили в течение 5 мин до появления устойчивой рубиновой окраски. Смесь охлаждали при перемешивании. Полученный раствор выдерживали в темном месте в течение 24 ч для полной стабилизации наночастиц и завершения процессов перекристаллизации. Концентрация наночастиц золота, синтезированных таким образом, равна 68 мкг/мл (0,35 мМ по золоту).

Синтез наночастиц золота, стабилизированных ЦТМА, осуществляли по боргидридной методике. Для этого к 10 мл 0,012 М раствора хлорида ЦТМА по каплям при интенсивном перемешивании добавляли 10 мл 0,05 % раствора HAuCl_4 , полученный раствор перемешивали 15 мин. Затем по каплям при перемешивании добавляли 20 мл 0,05 % раствора NaBH_4 . После перемешивания в течение 30 мин раствор выдерживали 1 сутки для полной стабилизации НЧ и завершения процессов перекристаллизации. Концентрация НЧ золота, синтезированных таким образом, равна 73 мкг/мл (0,37 мМ по золоту).

Синтез наночастиц золота, стабилизированных 6,6-ионеном, проводили по следующей методике [3]. В круглодонную колбу на 250 мл вносили 18 мл деионизованной воды, содержащей 0,05 г 6,6-ионена, добавляли 6,6 мл 0,1 М HCl и помещали колбу на магнитную мешалку. Затем по каплям при перемешивании добавляли 25 мл деионизованной воды, содержащей 1,25 мл 1% раствора HAuCl_4 , и перемешивали 15 минут, после чего по каплям добавляли 50 мл деионизованной воды, содержащей 0,025 г NaBH_4 . Смесь перемешивали в течение 30 мин и оставляли на 1 сутки. Концентрация полученных наночастиц составляла 73 мкг/мл (0,37 мМ по золоту).

Синтез наночастиц серебра, стабилизированных ЦТМА, также осуществляли по боргидридной методике. К 10 мл 0,012 М водного раствора ЦТМА по каплям при интенсивном перемешивании добавляли 10 мл 0,01 М

AgNO₃. Смесь перемешивали 15 минут, после чего по каплям вводили 20 мл раствора, содержащего 0,015 г NaBH₄. Смесь перемешивали в течение 30 мин и оставляли на 1 сутки. Концентрация полученных наночастиц составляла 270 мкг/мл (2,5 мМ в пересчете на серебро).

Синтез магнитных наночастиц Fe₃O₄ и магнитного сверхсшитого полистирола [4]. Наноразмерные частицы Fe₃O₄ получали путем постепенного введения в водный раствор аммиака (40 мл, 0,5 М) смеси растворов FeCl₃·6H₂O (1 мл, 1 М, в 2 М HCl) и FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O (1 мл, 0,5 М) в деионизованной воде и последующего перемешивания в течение 30 мин при комнатной температуре. Магнетит, полученный методом химического осаждения, представлял собой суспензию черного цвета, превращающуюся после высушивания в магнитный порошок черно-коричневого цвета. Согласно данным электронной микроскопии, в образце преобладают частицы Fe₃O₄ диаметром 10 – 20 нм.

Для получения магнитного сверхсшитого полистирола использовали 2, 5, 10 или 15 мл суспензии наночастиц Fe₃O₄, полученных способом, описанным выше. Осадок Fe₃O₄ отделяли путем магнитной сепарации, промывали несколько раз деионизированной водой до pH 6 – 7, разбавляли метанолом до 10 мл и добавляли к 0,1 г ССПС, диспергированного в 1 мл метанола. Далее смесь перемешивали на электромеханическом вибросмесителе в течение 40 мин, после чего сорбент отделяли магнитной сепарацией, промывали водой и высушивали. Диаметр частиц магнитного сорбента составляет 60 – 100 мкм.

1.3. Аппаратура

Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре СФ-103 (Аквилон) в диапазоне длин волн 400–800 нм в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали с помощью лабораторного колориметра Спектротон (Химаавтоматика) а также мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов Eye-One Pro (X-Rite) или ColorMunki Photo (X-Rite).

Сканирование цветовых шкал осуществляли с помощью сканера HP Scanjet 4400c фирмы Hewlett Packard на белом фоне с разрешением 200 ppi. Фотографирование осуществляли с использованием цифровой фотокамеры Canon Power Shot A610 в условиях лаборатории с расстояния 50 см и при 4-х кратном увеличении с автоматической корректировкой баланса белого. Цветоделение и

определение яркостей R,G,B-каналов выполняли в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0.

Хроматограммы образцов регистрировали на жидкостном хроматографе Цвет Яуза (Химавтоматика) с амперометрическим детектором ($E = 1 \text{ В}$). Использовали хроматографическую колонку Luna C18 (Phenomenex). В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрила с водой. Объем пробы составлял 20 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре TENSOR 27 фирмы Bruker. Значения рН контролировали на иономере Эксперт 001 (Эконикс). Площадь удельной поверхности измеряли по методу БЭТ по адсорбции азота при -77 К на установке Micrometric ASAP 2010 N. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss) и сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP LEO (Carl Zeiss) в центре коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Также в работе использовали ультразвуковую ванну Branson 1510R-DTH, электроплитку, магнитную мешалку и механический вибросмеситель (шейкер).

При реализации динамического варианта сорбционного концентрирования на сорбентах на основе ССПС и гидрофобизированного кремнезема использовали колонку диаметром 0,5 см, в которую вносили навеску сорбента, и пропускали анализируемый раствор с помощью перистальтического насоса 2115 Multiperperex (Bromma) или Manifold N 017 (Аквилон).

1.4. Техника эксперимента

Исследование химических реакций с участием ППУ и диазотированного ППУ, а также сорбцию соединений в статическом режиме, проводили по следующей методике. Таблетку ППУ помещали в сосуд с притертой пробкой, содержащий определенный объем водного раствора выбранного органического соединения в условиях оптимальной кислотности и прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха. После этого сосуд встряхивали на вибросмесителе или выдерживали в ультразвуковой ванне (в случае модифицирования ароматическими альдегидами) в течение времени, необходимого для окончания реакции. Затем таблетку вынимали, высушивали фильтровальной

бумагой и использовали в качестве аналитической формы. Контроль за протеканием хемосорбционных процессов осуществляли при помощи СДО. О выходе окрашенных продуктов в большинстве случаев судили, измеряя функцию Кубелки-Мунка (F) при длине волны максимального поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) ($F = (1 - R)^2/2R$, где R — диффузное отражение). В отдельных случаях рассчитывали значения $\Delta F = F_2 - F_1$, где F_1 и F_2 — значения функции Кубелки-Мунка контрольного образца ППУ и ППУ с окрашенным компонентом соответственно, измеренные при $\lambda_{\text{макс}}$.

Для спектрофотометрического изучения агрегации наночастиц под воздействием различных соединений в пробирки вносили последовательно исследуемое соединение, вспомогательные реагенты (если нужно), деионизованную воду и раствор НЧ золота. Измерение спектров поглощения растворов осуществляли по истечении времени, необходимого для практически полного завершения процессов агрегации.

В случае сорбционного концентрирования НЧ на пенополиуретане применяли различные подходы, включающие в себя изменение последовательности внесения ППУ, НЧ и определяемых соединений. Так, в одном из вариантов проводили агрегацию наночастиц под воздействием определяемого соединения в водном растворе, а продукты концентрировали на ППУ; в другом случае использовали готовый предварительно полученный нанокомпозитный материал на основе ППУ и НЧ, который вносили в раствор, содержащий исследуемое соединение и проводили агрегацию НЧ на ППУ. Измерение спектров диффузного отражения осуществляли по истечении времени, необходимого для протекания процессов агрегации.

Степень агрегации НЧ в растворе характеризовали как отношение оптических плотностей при длинах волн поглощения агрегатов и индивидуальных НЧ $A_{\text{агр}}/A_{520}$. О содержании наночастиц золота в фазе ППУ судили, измеряя значения функции Кубелки-Мунка F . Степень агрегации НЧ на поверхности ППУ по аналогии с водными растворами характеризовали отношением значений функции Кубелки-Мунка при длинах волн поглощения агрегатов и индивидуальных НЧ $F_{\text{агр}}/F_{530}$.

Изучение сорбции соединений на ППУ, оксиде алюминия или кремнеземных сорбентах в статическом режиме осуществляли, помещая таблетку ППУ или навеску сыпучего сорбента в пробирку с притертой пробкой. Далее в пробирки

вносили определенный объем рабочего раствора соединения, раствор соляной кислоты или гидроксида натрия для создания необходимого значения pH, разбавляли водой до постоянного объема. Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Содержание сорбата в равновесной водной фазе определяли спектрофотометрически по градуировочным графикам, построенным при соответствующих длинах волн с использованием стандартных растворов красителей. Содержание в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной концентрацией и равновесной концентрацией в водной фазе. После проведения сорбции ППУ извлекали, а сыпучие сорбенты отфильтровывали, высушивали на воздухе и измеряли диффузное отражение, либо осуществляли элюирование сконцентрированных веществ смесью растворителей.

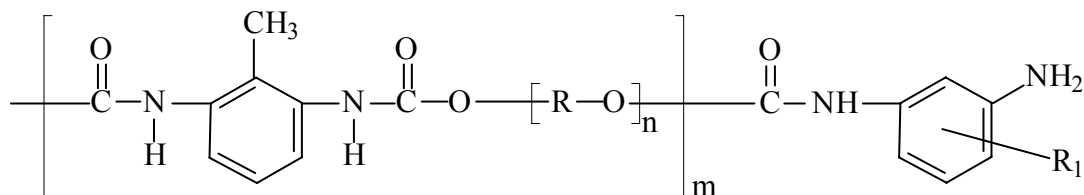
При проведении сорбционного концентрирования в динамическом режиме раствор определяемых соединений, доведенный до нужного значения pH, пропускали с помощью перистальтического насоса с определенной скоростью через мини-колонку, заполненную сорбентом известной массы. Чтобы предотвратить вымывание сорбента из колонки, его ограничивали фритами из стеклянной ваты. Раствор на выходе из колонки отбирали и устанавливали содержание в нем определяемых соединений по предварительно построенным градуировочным графикам. Сконцентрированные соединения элюировали путем пропускания определенного объема растворителя или смеси растворителей.

В случае осуществления магнитной твердофазной экстракции с использованием магнитного ССПС навеску магнитного сорбента вносили в пробирку, содержащую определенный объем водного раствора определяемых соединений. После интенсивного встряхивания в течение времени, необходимого для наиболее полного извлечения аналитов, при помощи механического шейкера сорбент отделяли путем наложения внешнего магнитного поля постоянного магнита. Магнитный сорбент промывали водой (2 раза по 2 мл), после чего сконцентрированные компоненты элюировали при помощи растворителя или смеси растворителей. Для ускорения десорбции применяли воздействие ультразвука. После десорбции сорбент седиментировали во внешнем магнитном поле, а элюент декантировали и проводили детектирование соединений.

ГЛАВА 2. ХРОМОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КОНЦЕВЫХ ГРУПП ПЕНОПОЛИУРЕТАНА: ИЗУЧЕНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

2.1. Общие сведения о пенополиуретанах

К пенополиуретанам, представляющим собой вспененные полиуретаны, относят обширный класс полимеров, получаемых конденсацией толуилنديизоцианатов с простыми или сложными эфирами. Эти полимеры содержат различные гидрофобные (углеводородные, ароматические) и гидрофильные (уретановую, амидную, мочевиновую, сложноэфирную, эфирную и концевую толуидиновую) группы, что позволяет использовать их для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных соединений [5]. Структурная формула полимерного звена ППУ приведена ниже:



$-\text{[R-O]}_n$ - эфирное звено



Возможность использования пенополиуретанов в качестве сорбентов для извлечения из воды и воздуха ионов металлов и органических соединений впервые была установлена Боуэном в 1970 году [6]. Чуть позже Браун и Фараг предложили использовать ППУ в качестве твердых полимерных матриц для иммобилизации различных органических реагентов [7]. С середины 70-х годов ППУ нашли применение в аналитической химии для концентрирования неорганических и органических соединений из водных растворов и воздуха, а также для разработки комбинированных и гибридных методов анализа.

В этих сорбентах часть твердой фазы заменена на воздух, находящийся в полимере в виде многочисленных пузырьков-ячеек, формирующих упорядоченную систему твердых квазисферических мембран (рис. 2.1). Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемых веществ внутрь сорбента. Сорбируемые вещества извлекаются не только за счет адсорбции, но и в результате абсорбции, в

связи с чем емкость этих сорбентов оказывается весьма значительной. По существу, пенополиуретаны сорбируют, "растворяя" сорбируемые молекулы в своих мембранах. В этом состоит уникальная особенность пенополиуретанов, отличающая их от других сорбентов. И, наконец, пенополиуретаны – химически устойчивые, дешевые и доступные сорбенты.

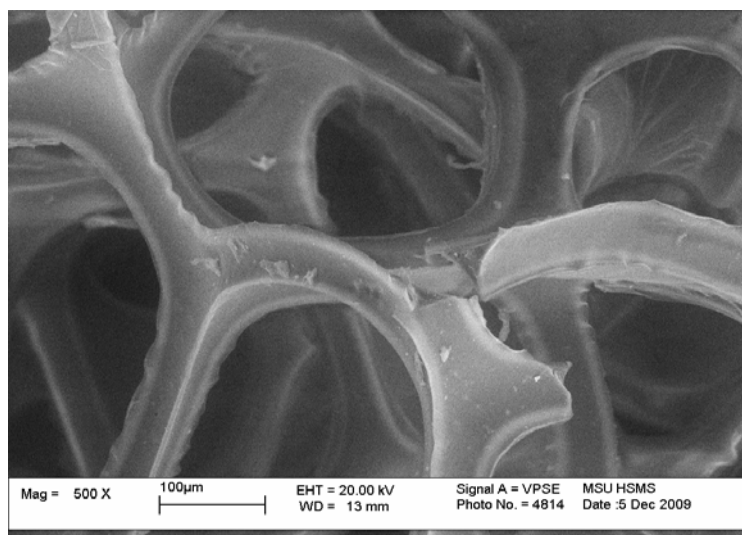


Рис. 2.1. Микрофотография ячеистой структуры пенополиуретана.

Как уже упоминалось выше, в составе макромолекул ППУ, помимо уретановой, амидной, сложноэфирной или простой эфирной групп, содержатся концевые толуидиновые группы. Их наличие в составе пенополиуретанов связано с особенностями промышленного синтеза этих полимеров. Пенополиуретаны получают по реакции поликонденсации изоцианатов с полиолами (гликолями, триолами, простыми и сложными полиэфирами) с последующим вспениванием полимерной массы углекислым газом. При промышленном синтезе в качестве исходных продуктов чаще всего используют простые или сложные полиэфиры с концевыми ОН-группами и молекулярной массой 400-6000 и смеси 2,4- и 2,6-толуилنديизоцианатов в соотношении 65/35 или 80/20. В зависимости от природы используемых полимеров различают пенополиуретаны на основе простых или сложных эфиров. Особенности синтеза ППУ таковы, что в момент завершения реакции полимеризации на концах полимерных цепей остаются изоцианатные (чаще всего толуиленизоцианатные) группы, которые легко гидролизуются под действием воды, в избытке находящейся в реакционной смеси, и превращаются в концевые толуидиновые группы [8].

В аналитической практике ППУ применяют с начала 1970-х годов. За истекшее время накоплен обширный экспериментальный материал в области сорбции с помощью немодифицированных и модифицированных ППУ, получены сведения о механизмах сорбции. Традиционными и главными стали следующие направления практического использования ППУ: разделение смесей, в которых элементы и вещества присутствуют в сопоставимых количествах; выделение с целью концентрирования и последующего нейтронно-активационного, рентгенофлуоресцентного, фотометрического или какого либо другого определения выделенного компонента непосредственно в фазе сорбента; выделение с целью концентрирования и последующего определения выделенного компонента в элюате с помощью хроматографических, спектроскопических и некоторых других методов анализа [5, 9 – 11]. Дальнейшее развитие комбинированных и гибридных методов анализа, основанных на применении ППУ, связано с исследованием закономерностей сорбционных процессов и выяснением механизмов сорбции. На сорбцию веществ на ППУ оказывает влияние большое число факторов, рассмотренных ниже.

Гидрофобные взаимодействия играют определяющую роль при сорбции молекул, содержащих гидрофобные фрагменты, на достаточно гидрофобных ППУ [12]. Коэффициенты распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) линейно возрастают с увеличением их параметров гидрофобности – параметров Ханша (логарифмов константы распределения ПАУ в системе н-октанол – вода, $\lg P_{ow}$) [13]. Сорбция гомологов катионных ПАВ (КПАВ) алкилтриметиламмониевого ряда возрастает при увеличении длины цепи, что указывает на важную роль гидрофобных взаимодействий углеводородных частей молекул КПАВ с гидрофобной матрицей ППУ и между собой: между $\lg D$ и числом атомов углерода в алкильном радикале наблюдается линейная зависимость [14]. Для фенолов с приблизительно одинаковыми значениями pK_a различия в сорбции также определяются различием в их гидрофобности. В ряду фенол – 3-крезол – 1-нафтол на всех изученных ППУ наблюдаются линейные корреляции между логарифмом коэффициента распределения и параметром гидрофобности фенола [15]. Аналогичные зависимости наблюдаются и при сорбции фенолкарбоновых кислот [16]. Коэффициенты распределения, величины предельной сорбции и константы сорбции ксантеновых [17] и сульфоталеиновых [18] красителей

увеличиваются с ростом гидрофобности их молекул в рядах: родамин 6G < родамин 3B < бутилродамин и тимоловый синий < бромкрезоловый пурпурный < бромтимоловый синий < бромкрезоловый зеленый. Сорбция 4-нитрофенилазопроизводных фенолов возрастает по мере увеличения гидрофобности азосоставляющей при переходе от фенола к 2-крезолу и далее к 1-нафтолу [19]. На примере ассоциатов КПАВ алкилтриметиламмониевого ряда с анионом бромтимолового синего [20] показано, что сорбция возрастает с увеличением гидрофобности алкильного радикала КПАВ в ряду: $C_{10} < C_{12} < C_{14} < C_{16} < C_{18}$.

Как правило, органические соединения, содержащие гидроксогруппу, более эффективно сорбируются на ППУ на основе простых эфиров (ППУ-ПЭ): известно, что простые эфирные группы более склонны к образованию водородной связи, чем сложноэфирные. При сорбции соединений содержащих, наряду с гидроксигруппой, гидрофобные фрагменты, необходимо учитывать два фактора: их гидрофобность и способность к образованию межмолекулярных водородных связей. Показано, что логарифмы коэффициентов распределения фенолов [15] и фенолкарбоновых кислот [16] связаны с их параметрами гидрофобности и значениями pK_a двухпараметрическими корреляционными уравнениями.

Ионизированные соединения чаще всего сорбируются на ППУ в виде ионных ассоциатов [21]. Важным фактором, оказывающим влияние на их сорбцию, является концентрация и природа иона-партнера. Типичные зависимости степени извлечения ассоциатов от концентрации ионов-партнеров имеют вид кривых с насыщением. Сорбция ассоциатов ксантеновых красителей и катионных хелатов металлов с 1,10-фенантролином возрастает с увеличением размера и гидрофобности аниона в ряду: $Cl^- , Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$. Коэффициенты распределения 4-нитрофенилазопроизводных фенолов и сульфопталеиновых красителей в присутствии солей щелочных металлов на ППУ-ПЭ возрастают в ряду $Li^+ < Na^+ < Rb^+ < K^+$ с максимумом на калии. Аналогичные зависимости наблюдаются и при сорбции анионных комплексов металлов, в основном тиоцианитных, и указывают на то, что звенья ППУ селективно связывают ионы щелочных металлов, особенно калия. Образующиеся положительно заряженные фрагменты сорбента способствуют извлечению анионов.

Влияние строения полимерного звена ППУ по-разному проявляется для разных групп сорбируемых соединений. Сорбция ПАУ [13] и гидрофобных ионных ассоциатов, например КПАВ с 4-нитрофенилазопроизводными фенолов [19], оказывается одинаковой на разных по строению, но примерно одинаковых по гидрофобности ППУ. По мере увеличения гидрофобности сорбатов различие в сорбционных свойствах ППУ с отличающейся структурой полимерного звена становится менее заметным. Напротив, влияние полимерной основы оказывается существенным при наличии в системе различных специфических взаимодействий. Как правило, для этих групп соединений более эффективными оказываются ППУ на основе простых эфиров, которые эффективно сорбируют такие группы соединений, как тиоцианатные комплексы металлов [22], гетерополикислоты (ГПК) [23], одно- и двухзарядные анионы сульфоталеиновых красителей [18], анионные ПАВ [14] и 4-нитрофенилазопроизводные фенолов [19].

Состав водной фазы, pH и кислотность раствора оказывают влияние на сорбцию, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, в зависимости от pH сорбируемые соединения могут существовать в виде различных форм, например, в форме одно- или двухзарядных ионов, либо в виде нейтральных молекул. Во-вторых, с изменением кислотности и солевого состава раствора могут изменяться сорбционные свойства ППУ за счет модификации их ионами гидроксония и щелочных металлов. Рассмотрим некоторые примеры. Максимальное извлечение фенолов [15] и фенолкарбоновых кислот [16] наблюдается в области $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 2$, где гидроксигруппа не диссоциирована; при увеличении pH до $\text{pK}_a + 2$ и выше извлечение уменьшается практически до нуля. Напротив, сорбция ПАУ не зависит от кислотности исходного раствора в широком интервале – от 4 М HCl до pH 13 [13]. Максимальное извлечение окисленных и восстановленных форм ГПК на ППУ достигается в диапазоне 4 М HCl – pH 2, совпадающем, с одной стороны, с областью устойчивости соответствующих гетерополианионов в водном растворе, а с другой – с интервалом pH максимальной экстракции этих соединений кислородсодержащими экстрагентами [23]. Количественное извлечение тиоцианатных комплексов достигается в интервале pH 5 – 1 М HCl (Co), pH 2 – 1 М HCl (Fe) и pH 1 – 2 М HCl (Ti), что совпадает с областью количественной экстракции этих соединений кислородсодержащими растворителями [22].

Предложена классификация сорбционных систем с участием ППУ [5], в основу которой положены представления о различных типах межмолекулярных взаимодействий сорбент-сорбат. В соответствии с ней можно выделить три типа сорбционных систем с участием ППУ (табл. 2.1). Первый тип включает немодифицированные ППУ, в составе полимерных цепей которых присутствуют гидрофобные углеводородные и ароматические группы и электронодонорные атомы азота и кислорода, входящие в состав уретановой, амидной, сложноэфирной, простой эфирной и концевой толуидиновой групп. Как правило, основную роль в связывании сорбатов на немодифицированных ППУ играют гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Гидрофобные взаимодействия являются определяющими при извлечении большинства органических соединений, например полициклических ароматических углеводородов, ассоциатов, содержащих одновременно крупные и гидрофобные катион и анион, и ассоциатов, в составе которых присутствуют гидрофобные катионы. Эффективность сорбционного извлечения молекул, содержащих одновременно с гидрофобными фрагментами полярные группы, определяется тонким балансом целого ряда факторов, что убедительно показано на примере фенолов. С практической точки зрения из этой группы соединений может представлять интерес сорбция либо гидрофобных молекул со значениями параметра Ханша > 3 , таких, например, как 1-нафтол, либо соединений, являющихся достаточно сильными кислотами, таких как 2,4,6-тринитрофенол. Основными типами межмолекулярных взаимодействий при связывании сильных кислот и солей щелочных металлов являются соответственно взаимодействия с образованием водородных связей и донорно-акцепторные.

Ко второму типу можно отнести пенополиуретаны, модифицированные ионами гидроксония и щелочных металлов. Такая модификация становится возможной за счет протонирования атомов азота, входящих в состав различных полярных групп, в первую очередь концевых толуидиновых, в кислых растворах или введения в макромолекулы полимера катионов, способных к комплексообразованию с полиэфирными звеньями.

Пенополиуретаны, связывая катионы гидроксония, щелочных металлов, аммония и некоторые другие ионы, превращаются в макрокатионы с переменной плотностью заряда, зависящей от природы связываемого катиона, концентрации соли и природы полиэфирного звена ППУ.

Таблица 2.1. Классификация сорбционных систем с участием пенополиуретанов по основным типам межмолекулярных взаимодействий сорбент-сорбат

Тип сорбционной системы	Основные типы межмолекулярных взаимодействий	Группы сорбируемых соединений
Немодифицированные ППУ	<p>Гидрофобные</p> <p>Гидрофобные + Н-связь</p> <p>Н-связь + донорно-акцепторные</p> <p>Ион-дипольные</p>	<p>Полициклические ароматические углеводороды</p> <p>Ионные ассоциаты, содержащие крупный и гидрофобные катион</p> <p>Ионные ассоциаты, содержащие крупные и гидрофобные катион и анион</p> <p>Ионогенные ПАВ</p> <p>Фенолы</p> <p>Гетерополикислоты</p> <p>Соли щелочных металлов и аммония</p>
ППУ, модифицированные ионами гидроксония и щелочных металлов	<p>Ион-ионные</p> <p>Ион-ионные + донорно-акцепторные</p> <p>Ион-ионные + гидрофобные</p>	<p>Тиоцианатные комплексы металлов</p> <p>Гетерополикислоты</p> <p>Сульфоталеиновые красители</p> <p>Анионные ПАВ</p> <p>4-Нитрофенилазопроизводные фенолов</p>
ППУ, нековалентно модифицированные органическими реагентами	<p>Химическая связь с функционально-аналитической группировкой органического реагента, иммобилизованного на ППУ</p>	<p>Комплексы металлов с органическими реагентами</p>

Поскольку такое связывание менее характерно для ППУ на основе сложных эфиров, появляется возможность увеличения избирательности сорбции при переходе от ППУ на основе простых эфиров к ППУ на основе сложных эфиров. Свойства модифицированных таким образом ППУ отличаются от свойств исходных полимеров, что и позволяет использовать эти сорбенты для извлечения отрицательно заряженных частиц. Основной вклад в сорбцию на ППУ, модифицированных ионами гидроксония и щелочных металлов, таких групп соединений как тиоцианатные комплексы металлов, гетерополикислоты, одно- и двухзарядные анионы сульфоталеиновых красителей, анионные ПАВ и 4-нитрофенилазопроизводные фенолов вносят ион-ионные взаимодействия. Электростатическое по своей природе связывание отрицательно заряженных частиц может быть усилено гидрофобным для анионов, содержащих в своем составе гидрофобные группы. Как правило, соединения перечисленных выше групп сорбируются на ППУ, модифицированных ионами гидроксония и щелочных металлов, количественно; большинство из них – интенсивно окрашено, что и определяет высокую практическую значимость изученных систем.

К третьему типу относятся ППУ, модифицированные различными органическими реагентами за счет нековалентной иммобилизации последних. В сорбционных системах этого типа пенополиуретаны выступают в качестве гидрофобных полимерных матриц, удерживающих органические реагенты, а основные взаимодействия осуществляются за счет образования химических связей между ионами металлов и функционально-аналитическими группировками реагента.

И, наконец, в отдельный тип можно выделить сорбционные системы, в которых протекают хемосорбционные процессы с участием ППУ. В случае химических взаимодействий между сорбатом и сорбентом, которые оказываются возможными за счет высокой реакционной способности концевых толуидиновых групп ППУ, теряется химическая индивидуальность сорбирующихся молекул в результате образования поверхностных соединений, а сам процесс сорбции, в отличие от описанных выше случаев, носит необратимый характер.

Не последнюю роль в хемосорбции на ППУ играют концевые толуидиновые группы этих полимеров, в силу их высокой реакционной активности. Ранее в работах нашей группы была обнаружена способность концевых толуидиновых

групп ППУ к участию в хемосорбционных процессах, протекающих с образованием интенсивно окрашенных продуктов [5, 24 – 28]. В этих работах было показано, что концевые толуидиновые группы ППУ вступают в химические реакции, характерные для мономерных ароматических аминов: диазотирования нитритом натрия, азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония, взаимодействия с активным хлором, конденсации с формальдегидом. Высокая эффективность хемосорбционного концентрирования, достигаемая при низких концентрациях соединений в водных растворах интенсивная окраска сорбента, его доступность и низкая стоимость оказались привлекательными для использования ППУ в качестве новых полимерных хромогенных реагентов.

Установлено [26], что аминогруппа, входящая в состав концевых групп ППУ, в солянокислой среде легко реагирует с водными растворами нитрита натрия, образуя окрашенный в желтый цвет полимерный катион диазония. Максимальный выход диазотированного пенополиуретана достигается через 30 мин контакта фаз в 1 – 2 М HCl. Реакция протекает при комнатной температуре. Показано, что в отличие от мономерного хлорида диазония, который крайне неустойчив и сохраняется непродолжительное время в водном растворе при 0°C, полимерный хлорид диазония устойчив около часа при хранении твердых образцов на воздухе. В спектре диффузного отражения диазотированного ППУ наблюдается широкая полоса с $\lambda_{\text{макс}}$ при 380 нм, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации нитрит-ионов в водном растворе. В работах других авторов [29 – 31] при синтезе диазотированного пенополиуретана с большим числом диазогрупп реакцию проводят в среде 3 М HCl при охлаждении на ледяной бане, добавляя по каплям раствор нитрита натрия.

Сравнительный анализ показал, что ИК-спектр диазотированного ППУ отличается от спектра исходного полимера, что свидетельствует о протекании химических процессов с участием функциональных групп полимера. В ИК-спектре присутствует характерная широкая полоса в области 3300 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям NH- и NH₂-групп, а также полосы при 1720 см^{-1} (полоса «Амид I»), 1520 см^{-1} («Амид II»), 1220 см^{-1} ($\nu(\text{C-O})$) и сильная полоса при 1120 см^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{O-C-O})$). Характеристичные полосы поглощения фенильного фрагмента проявляются в области $1420\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре диазотированного ППУ появляется дополнительная полоса поглощения при 2108 см^{-1} , обусловленная

валентными колебаниями связи $N\equiv N$, что по мнению авторов свидетельствует об образовании diazonиевой соли в фазе пенополиуретана. Одновременно с этим наблюдается перераспределение интенсивности в широкой полосе NH_2 -валентных колебаний в области $3280-3420\text{ см}^{-1}$, которое свидетельствует о том, что реакция diaзотирования протекает с участием NH_2 -группы [27, 28].

В работе [26] пенополиуретан предложен в качестве твердого полимерного реагента для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения. Определение основано на diaзотировании концевых толуидиновых групп ППУ, что приводит к образованию окрашенного в желтый цвет полимерного катиона diaзония. Предел обнаружения нитрит-ионов по данной методике равен 3 мкг/мл . Предлагаемая методика применена при определении нитрит-ионов в речной и сточных водах.

При контакте таблетки ППУ с водными растворами свободного активного хлора в течение $10-15$ мин образуется продукт, окрашенный в интенсивно желтый цвет, в спектре диффузного отражения которого наблюдается полоса при 380 нм [25]. Максимальный выход продукта достигается в среде $0,05-0,2\text{ М H}_2\text{SO}_4$. Авторы предположили, что взаимодействие концевых толуидиновых со свободным активным хлором групп протекает с образованием полимерного хлорамина. Установлено, что он обладает окислительными свойствами и способен выделять иод из иодида калия. Наиболее заметным изменением в ИК-спектре продукта реакции ППУ с активным хлором является смещение полосы NH -валентных колебаний на 50 см^{-1} в область низких частот, что свидетельствует об участии в реакции концевой аминогруппы. Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что при взаимодействии ППУ с активным хлором не происходит хлорирования углеродного скелета, поскольку в этом случае, в свободном от поглощения полимера спектральном диапазоне ($700-800\text{ см}^{-1}$) наблюдалась бы интенсивная полоса $C-Cl$ валентных колебаний [27, 28]. Эта реакция положена в основу сорбционно-фотометрической методики определения свободного активного хлора с пределом обнаружения $0,07\text{ мкг/мл}$ [25]. Разработанная методика применена для определения хлора в водопроводной воде, воде из бассейна и обеззараживающем растворе для медицинских целей.

В отличие от описанных выше реакций, взаимодействие ППУ с формальдегидом протекает медленно [28]. Необходимо $5-7$ дней контакта ППУ с

водным раствором формальдегида в среде 3 М H_2SO_4 для образования окрашенного в ярко-желтый цвет продукта конденсации, спектр диффузного отражения которого имеет $\lambda_{\text{макс}} \sim 420$ нм. Нагревание на кипящей водяной бане позволяет сократить время реакции до 30 мин. Авторы предполагают, что взаимодействие ППУ с формальдегидом протекает с образованием солей иминопроизводных ППУ. Именно соли иминопроизводных альдегидов окрашены, свободные же иминопроизводные бесцветны или имеют слабую окраску. Подобно мономерным иминопроизводным, полимерное иминопроизводное обесцвечивается при контакте с растворами щелочей и мгновенно приобретает исходную желтую окраску при последующем контакте с 3 М раствором H_2SO_4 , что косвенно указывает на высокую стабильность образующегося продукта реакции. В ИК-спектре иминопроизводного ППУ отмечается смещение полосы поглощения NH-группы примерно на 100 см^{-1} в высокочастотную область, что, по-видимому, обусловлено протонированием этих групп в модифицированном полимере. В области $1600\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ наблюдается изменение контуров и небольшие сдвиги полос поглощения, что, вероятно, обусловлено образованием связи -C=N- , характеристичные колебания которой должны проявляться около 1650 см^{-1} [27, 28].

Реакция азосочетания ППУ с катионом 4-нитрофенилдиазония протекает при pH 7–9 в водном растворе. Образующийся продукт имеет красную окраску и максимум в спектре диффузного отражения при 520 нм. В ИК-спектрах продукта не наблюдается ни смещения полосы валентных колебаний NH_2 -групп полимера, ни изменения ее формы, что говорит о том, что эта группа не принимает участия в реакции. По сравнению со спектром исходного ППУ наблюдается возрастание интенсивности полос колебаний ароматического скелета при 750 и 860 см^{-1} , что указывает, вероятно, на присоединение дополнительного фенильного фрагмента. В то же время интенсивные полосы симметричных и антисимметричных колебаний нитрогруппы, расположенные в областях $1570\text{-}1500$ и $1370\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$, не проявляются в спектрах на фоне сильного поглощения матрицы ППУ. Данные ИК-спектроскопии подтвердили, что сорбируемый на ППУ тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония, характеризующийся интенсивной полосой, присущей diaзониевой группе, в матрице ППУ вступает в химическую реакцию. В ИК-спектре продукта азосочетания эта полоса отсутствует [27, 28]. Продукт реакции азосочетания тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония с ППУ отличается высокой

устойчивостью и не разрушается после контакта с водными растворами 5 М HCl, 3 М H₂SO₄, 2 М NaOH, а также – ацетоном, этиловым спиртом, хлороформом.

Показано, что диазотированный ППУ в слабощелочной среде вступает в реакцию азосочетания с такими соединениями, как 1- и 2-нафтолы, на что указывает изменение цвета полимера и появление в спектрах диффузного отражения новых полос с $\lambda_{\text{макс}}$ при 420, 480, 510 и 520 нм, соответственно [5]. Отмечено, что образующиеся полимерные азосоединения устойчивы, они не разрушаются после контакта с 5 М HCl, 2 М NaOH и органическими растворителями – ацетоном, этиловым спиртом и хлороформом. Установлено, что максимальный выход полимерных азосоединений наблюдается в интервале pH 5–12. На выход продуктов большое влияние, кроме pH, оказывают время контакта фаз, объем раствора, концентрация привитых диазогрупп, концентрация нафтолов, а также время, прошедшее с момента получения полимерного диазосоединения.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1- и 2-нафтолами исчезает полоса поглощения, отвечающая колебаниям диазониевой соли, и проявляются валентные (при 3300 см⁻¹) и деформационные (при 1630 см⁻¹) колебания гидроксильных групп, а также C–N валентные колебания ароматических фрагментов (3056 см⁻¹). Некоторое перераспределение интенсивности спектра в области 1450 см⁻¹ может указывать на образование –N=N– связи в составе макромолекулы ППУ, хотя ее надежная интерпретация затруднена вследствие перекрывания характеристичной области колебаний $\nu_{\text{N=N}}$ (1400–1600 см⁻¹) с интенсивными полосами поглощения ароматического цикла полимера. В области ниже 1000 см⁻¹ в спектрах продуктов реакций отчетливо проявляются полосы деформационных скелетных колебаний нафтольных фрагментов: 678, 778, 826 см⁻¹ в случае азосочетания с 1-нафтолом, и 780, 801, 874 см⁻¹ – для реакции диазотированного ППУ с 2-нафтолом [27, 28].

* * *

Таким образом, пенополиуретаны можно рассматривать как многофункциональные сорбенты, на которых в зависимости от химического строения сорбента и сорбата и условий сорбции могут реализоваться взаимодействия сорбент-сорбат различного типа. Имеющиеся в литературе примеры демонстрируют высокую эффективность ППУ как сорбентов для выделения и концентрирования соединений различных классов, отличающихся

полярностью, природой и количеством функциональных групп. В качестве существенных преимуществ ППУ можно отметить их доступность, удобство в использовании в силу монолитности материала, высокую химическую устойчивость и механическую прочность. При этом отсутствие собственной окраски позволяет предложить ППУ в роли аналитической формы в твердофазно-спектроскопических, цветометрических и тест-методах анализа.

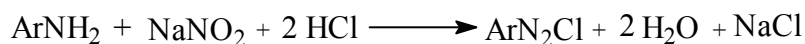
Описанные в литературе примеры химического модифицирования ППУ, обусловленного активностью концевых толуидиновых групп, открывают перспективы создания новых функциональных материалов на основе полимеров этого класса, сочетающие в себе описанные выше преимущества матрицы полимера и новые аналитически-важные свойства, возникающие в результате такого модифицирования. Данный факт делает актуальным систематическое изучение хромогенных реакций с участием ППУ и модифицированных ППУ с целью надежного обоснования сфер использования твердофазных реагентов на основе полимеров этого класса в спектроскопических методах анализа.

2.2. Взаимодействие пенополиуретана с нитрит-ионами

Общие сведения о реакции диазотирования. Реакция ароматических аминов с нитрит-ионами – реакция диазотирования – является широко известным и распространенным приемом получения diaзосоединений. Благодаря сопряжению diaзогруппы с ароматическим ядром, ароматические diaзосоединения характеризуются существенно большей устойчивостью по сравнению с алифатическими представителями этого класса, сохраняя при этом высокую электрофильную активность. Данный факт позволяет использовать ароматические diaзосоединения в роли перспективных реагентов в органическом синтезе при производстве азокрасителей. В аналитической химии реакции диазотирования и азосочетания давно и широко используются в спектрофотометрии для определения нитрит-ионов и органических соединений различных классов, таких как ароматические амины, фенолы, кетоны и другие [32].

Реакция диазотирования ароматических аминов была открыта Гриссом в 1858 году. В первых работах диазотирование проводили, пропуская оксиды азота в спиртовой раствор амина. Спустя восемь лет в качестве нитрозирующего агента было предложено использовать нитрит натрия. Применяемый в настоящее время

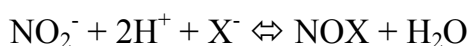
метод диазотирования состоит в воздействии нитрита натрия на раствор амина в минеральной кислоте (обычно соляной) при температурах около 0° С [33]. Реакция протекает по следующей схеме:



Продукты диазотирования – диазосоединения, в зависимости от последующих взаимодействий с составными частями реакционной среды, могут получаться в различных изомерных и стереоизомерных формах. Наиболее часто получают диазосоединения в форме солей диазония:

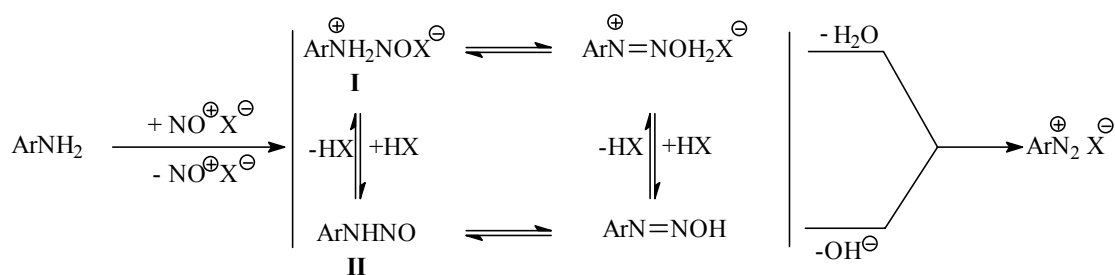


Известно [33, 34], что реакция диазотирования мономерных ароматических аминов – это процесс электрофильного замещения, включающий несколько стадий и, в первую очередь, стадию нитрозирования свободного амина. Нитрозирующий агент NOX образуется по реакции:

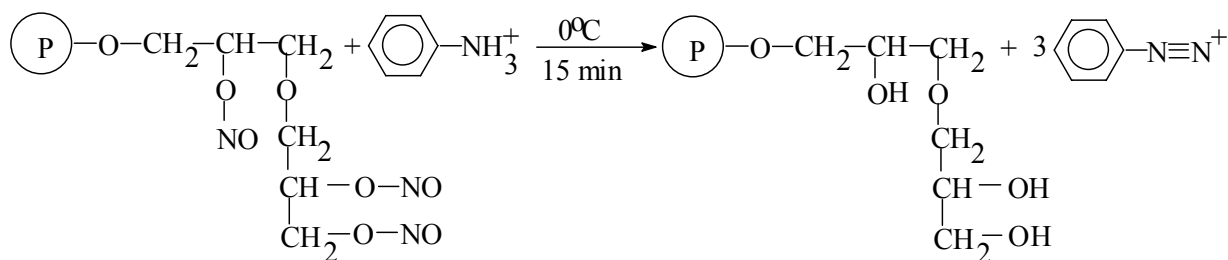


где X=OH⁻, ⁻OC(O)CH₃, ⁻OSO₃H, ⁻Hal и др. (X расположены в порядке возрастания активности NOX).

Механизм диазотирования включает нитрозирование свободного амина с последующим отщеплением воды от катиона N-нитрозаммония (1) или OH⁻ от N-нитрозоамина (2) [33].



Для диазотирования аминов в водных и органических средах предложен необычный диазотирующий агент – полимер на основе метакрилата, содержащий функциональные группы –O–NO [35]. Реакция диазотирования ароматических аминов и использованием такого полимерного диазотирующего агента протекает по схеме:



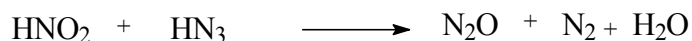
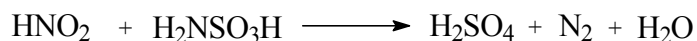
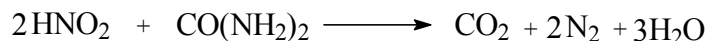
Одним из важных вопросов в проблеме строения диазониевых солей является вопрос об электронном строении диазокатиона. При помощи ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований установлено, что диазониевая группа имеет линейное строение и расположена вдоль одной из осей бензола; связь азот-азот – тройная ($\sim 1,1 \text{ \AA}^\circ$) [36].

Следует отметить, что хлориды диазония не могут сохраняться длительное время ни в водных растворах, ни в твердом состоянии; твердые соли диазония очень легко разлагаются с взрывом при нагревании, трении и пр. Поэтому, как правило, получают только растворы диазониевых солей, перерабатывая их далее немедленно по изготовлении [37].

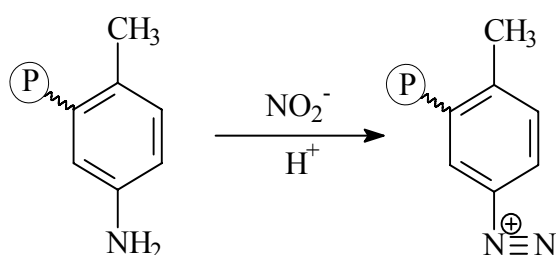
Скорость диазотирования зависит от концентрации кислоты, от концентрации нитрита, от температуры и некоторых других факторов, таких, например, как природа амина. В работе [38] изучена кинетика диазотирования *o*-, *n*- и *m*-нитроанилинов, 4-аминотолуол-2,5-дисульфокислоты, 2-нитро-4-аминотолуола, 3-амино-5-сульфосалициловой кислоты и 2-аминотиазола. Установлено, что реакция диазотирования ароматических аминов в средах H_2SO_4 или HCl имеет первые порядки по нитриту, амину, протону. В соответствии с вычисленными логарифмами констант скоростей диазотирования амины располагаются в ряд по уменьшению скорости: аминотиазол \sim 3-амино-5-сульфосалициловая кислота $>$ 2-нитро-4-аминотолуол \sim *m*-нитроанилин \sim - нитроанилин $>$ 4-аминотолуол-2,5-дисульфокислота $>$ *o*-нитроанилин. Найдено, что 10^4 -кратный мольный избыток хлорид-ионов и 5×10^3 -кратный мольный избыток бромид-ионов по отношению к концентрации нитрит-ионов катализирует диазотирование аминов.

Избыток азотистой кислоты, оставшийся после диазотирования, мешает протеканию дальнейшей реакции азосочетания. Он вызывает побочные процессы:

диазотирование, нитрозирование или окисление азосоставляющей. Поэтому после диазотирования избыток кислоты восстанавливают, добавляя мочевины, сульфаминовую кислоту или азиды [32]:



Взаимодействие ППУ с нитрит-ионами приводит к образованию в его структуре привитых диазониевых групп, которые обуславливают желтую окраску продукта [39]:



Реакцию проводили при следующих условиях: к определенному объему водного раствора нитрита натрия в 1М HCl добавляли по одной таблетке ППУ (диаметр 16 мм, высота 2,5 мм, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025 \pm 0,001$ г), прожимали стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 30 мин.

Проведена оценка количества привитых диазониевых групп в зависимости от концентрации нитрит-ионов и объема раствора (табл. 2.2). Распределение нитрит-ионов между фазами контролировали, определяя концентрацию нитрит-ионов в равновесном водном растворе спектрофотометрически по реакции Грисса. Концентрацию привитых диазониевых групп рассчитывали из предположения, что нитрит-ионы вступают во взаимодействие с концевыми аминогруппами пенополиуретана в соотношении 1:1. Полученные результаты, приведенные в табл. 2.2, показывают, что условия проведения реакции диазотирования оказывают существенное влияние на концентрацию привитых диазониевых групп. Это связано, прежде всего, с разной долей нитрит-ионов, вступивших во взаимодействие с концевыми аминогруппами пенополиуретана.

Таблица 2.2. Доля нитрит-ионов (R, %), вступивших в реакцию диазотирования пенополиуретана, и концентрация привитых диазониевых групп в зависимости от концентрации нитрит-ионов в реакционной смеси и ее объема (n = 3, P = 0,95)

$c_{\text{NO}_2^-}$, мкг	V, мл	t, мин	R, % (s_r)	Концентрация привитых диазониевых групп	
				мкмоль $m_{\text{ППУ}} = 0,025$ г	мкмоль/г
25	5	15	96±5 (0,02)	0,52	21±1
50	5	15	96±5 (0,02)	1,04	42±2
100	5	15	97±3 (0,03)	2,10	84±6
250	5	15	94±8 (0,04)	5,11	200±20
1000	5	15	95±9 (0,04)	20,7	830±80
250	10	20	75±4 (0,02)	4,08	163±8
250	25	30	62±4 (0,03)	3,37	140±10
100	25	30	64±5 (0,03)	1,39	56±4
50	25	30	65±5 (0,04)	0,71	28±3
25	25	30	70±7 (0,04)	0,38	15±2

Таким образом, варьируя количество нитрит-ионов и объем раствора на стадии диазотирования, можно получать диазотированный пенополиуретан с разной концентрацией привитых групп. Из сравнения результатов видно, что максимальная доля нитрит-ионов, вступивших в реакцию диазотирования (96 – 98 %), достигается при проведении реакции в 5 мл раствора, время проведения реакции при этом составляет 15 мин.

С применением спектроскопии диффузного отражения изучены спектральные характеристики диазотированного ППУ, различающегося концентрацией привитых диазониевых групп. Из сравнения спектров диффузного отражения, приведенных на рис. 2.2, видно, что во всех случаях образуется один и тот же продукт с $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм.

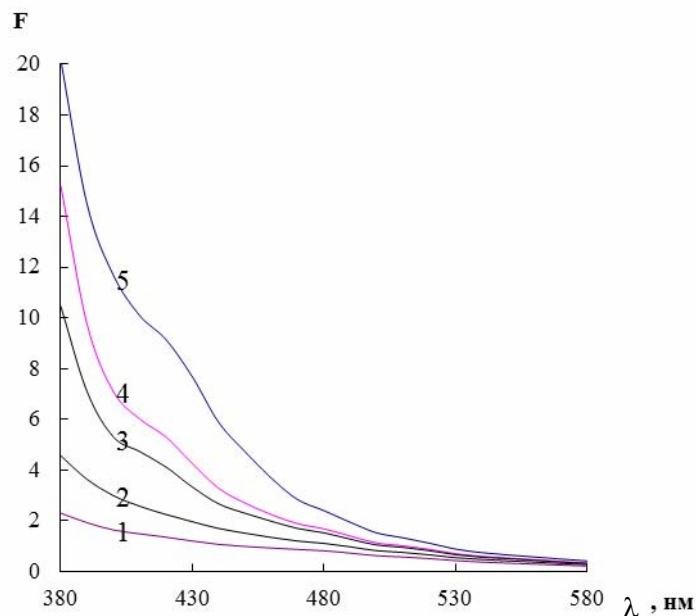


Рис. 2.2. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ, различающегося концентрацией привитых диазониевых групп, мкмоль/г: 21 (1), 42 (2), 84 (3), 204 (4), 826 (5).

С увеличением концентрации привитых диазониевых групп от 21 до 826 мкмоль/г амплитуда спектров возрастает симбатно концентрации привитых групп, что необходимо учитывать при получении диазотированного ППУ как твердофазного хромогенного реагента с целью дальнейшего использования в спектроскопии диффузного отражения, так как в этом случае увеличение количества функционально-аналитических групп должно приводить, с одной стороны – к расширению диапазона определяемых содержаний, а с другой – к уменьшению чувствительности определения за счет увеличения сигнала контрольного опыта.

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.

Оценка возможности одновременного получения нескольких образцов диазотированного ППУ. С точки зрения массового производства важной является возможность одновременного получения нескольких образцов того или иного материала. Изучена возможность получения нескольких образцов диазотированного пенополиуретана в одном сосуде. Для этого 10 таблеток пенополиуретана помещали в сосуд для встряхивания, содержащий 1000 мкг нитрит-ионов в 25 мл 1 М HCl, прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на вибросмесителе в течение 30 мин. Таблетки вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли диффузное отражение при длине волны, соответствующей максимальному поглощению в изученном диапазоне длин волн ($\lambda_{\max} = 380$ нм). На основании полученных данных проведена оценка количества привитых diaзониальных групп. Результаты приведены в табл. 2.3. Из приведенных данных видно, что диазотированный пенополиуретан, полученный таким образом, достаточно однороден: концентрация привитых diaзониальных групп равна 72 ± 3 мкмоль/г ($s_r=0,06$).

Таблица 2.3. Результаты исследования возможности диазотирования нескольких образцов ППУ в одном объеме

№ образца	F ₃₈₀	C _{прив.} , МКМОЛЬ/Г	C _{ср} , МКМОЛЬ/Г	S _r
1	10,4	80	72 ± 3	0,06
2	8,6	66		
3	9,2	71		
4	8,8	68		
5	9,7	74		
6	9,0	69		
7	9,2	71		
8	8,8	68		
9	9,9	76		
10	9,4	72		

Изучение возможности применения ультразвука для интенсификации процесса диазотирования ППУ. Время взаимодействия ППУ с нитрит-ионами достаточно велико, поэтому представляло интерес ускорить реакцию диазотирования. Для этого было изучено влияние ультразвука на скорость образования и выход диазотированного ППУ. На рис. 2.3 представлена зависимость функции Кубелки-Мунка диазотированного ППУ от времени в условиях проведения реакции без перемешивания, при встряхивании на вибросмесителе и при воздействии ультразвука. Как видно из полученных данных, гетерогенная реакция диазотирования без перемешивания протекает крайне медленно, о чем свидетельствуют низкие значения F и отсутствие насыщения на зависимости F от t . Максимальный выход диазотированного ППУ достигается при встряхивании реакционной смеси на вибросмесителе. Напротив, при использовании ультразвука существенного выигрыша во времени не наблюдается, а выход диазотированного ППУ оказывается меньше, что, по-видимому, связано с частичным разложением нитрит-ионов в кислом растворе или самого диазотированного ППУ при ультразвуковом воздействии.

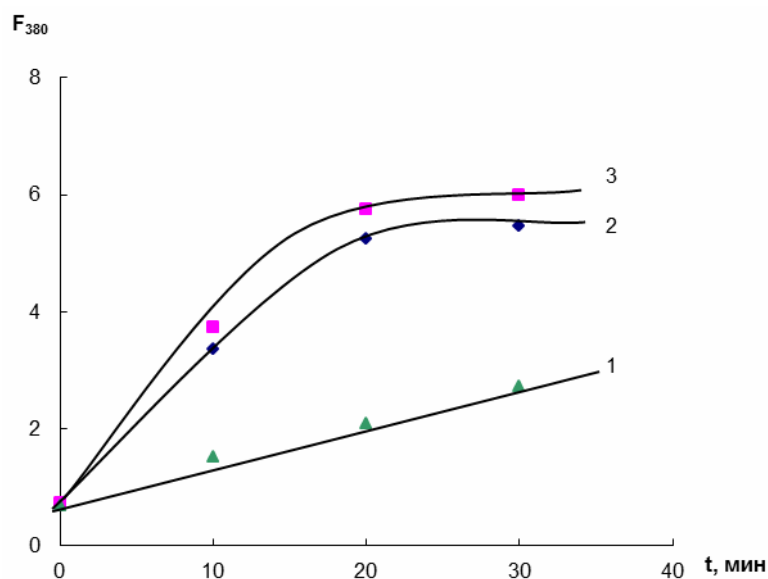


Рис. 2.3. Зависимость функции Кубелки-Мунка диазотированного пенополиуретана от времени при проведении реакции диазотирования без перемешивания (1), в условиях ультразвукового воздействия (2) и при встряхивании на вибросмесителе (3).

$C_{\text{NO}_2^-} = 4$ мкг/мл, $V = 25$ мл, $c_{\text{HCl}} = 1$ М, $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм.

Влияние условий хранения диазотированного пенополиуретана на его реакционную способность. Известно, что диазосоединения неустойчивы и быстро теряют свою активность в реакциях азосочетания. Представляло интерес сравнить реакционную способность диазотированного ППУ в зависимости от времени и условий его хранения после получения. Показано, что при хранении диазотированного ППУ наблюдаются уменьшение значений амплитудных характеристик в спектрах диффузного отражения, форма спектра при этом не изменяется. На рис. 2.4 (кривая 1) приведена зависимость F_{380} от времени хранения диазотированного ППУ на воздухе. Она хорошо описывается экспоненциальным уравнением вида $F=F_{\infty}+(F_0-F_{\infty})\exp(-kt)$, где F_0 , F_{∞} и k – некоторые константы. Параметр F_0 является значением функции Кубелки-Мунка диазотированного ППУ сразу же после его получения, F_{∞} характеризует ее предельное значение при бесконечно долгом выдерживании образцов на воздухе, а константа k является, по сути, константой скорости распада привитых диазогрупп полимера.

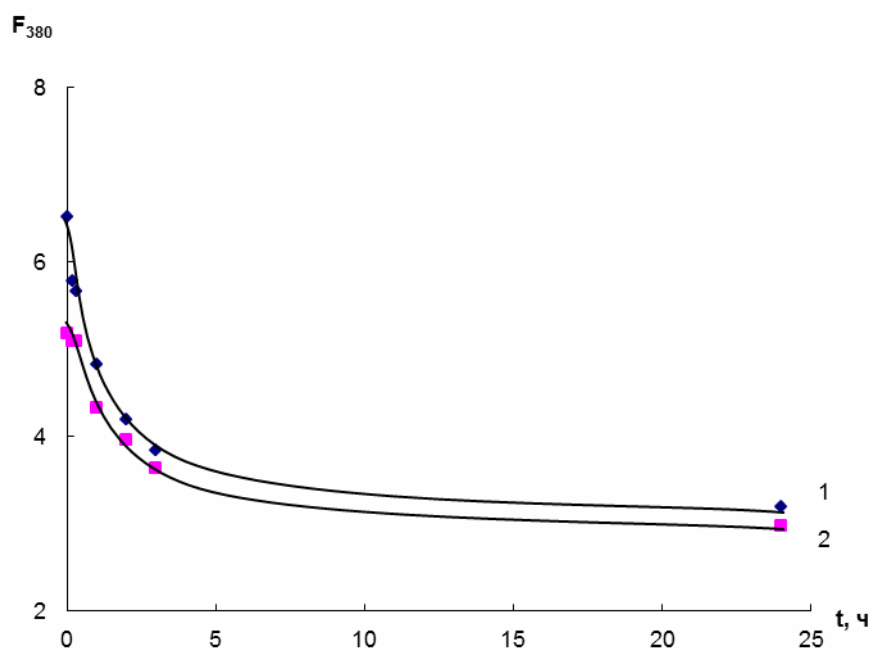


Рис. 2.4. Зависимость функции Кубелки-Мунка диазотированного пенополиуретана от времени хранения на воздухе без (1) и с обработкой 1 М HBF_4 (2). Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г; $c_{\text{NO}_2^-}=4$ мкг/мл, $V=25$ мл, $c_{\text{HCl}}=1$ М, $\lambda_{\text{max}}=380$ нм.

Данный вид зависимости может косвенно указывать на протекание реакции первого порядка, приводящей к изменению интенсивности окраски. При данном допущении параметр k или связанная с ним величина $t_{1/2} = \ln 2/k$, равная половине времени превращения, могут быть использованы в качестве характеристик неустойчивости полимерного катиона диазония. Потеря активности диазотированного ППУ в реакциях азосочетания подтвердилась при исследовании его взаимодействия со структурно-родственными ароматическими азосоставляющими – 1-нафтиламином и 1-нафтолом. На рис. 2.5 показано изменение спектров диффузного отражения продукта взаимодействия диазотированного ППУ, выдержанного в течение определенного времени на воздухе, с 1-нафтиламином. Как видно из рис. 2.5, при таком способе хранения спустя 2 часа реакционная способность диазотированного пенополиуретана уменьшается примерно вдвое.

На скорость разложения диазотированного ППУ могут влиять нитрит-ионы, оставшиеся после проведения реакции диазотирования в фазе и на поверхности ППУ. Для выявления этого влияния на активность диазотированного ППУ в реакции азосочетания с нафтолом была проведена серия экспериментов, в которой для удаления избытка нитрит-ионов диазотированный пенополиуретан после получения обрабатывали мочевиной, высушивали фильтровальной бумагой и также хранили на воздухе или в растворе. И в этом случае наблюдалась потеря активности диазотированного пенополиуретана. На рис. 2.6 приведены зависимости функции Кубелки-Мунка продукта взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтолом после выдерживания при различных условиях. Дольше диазотированный пенополиуретан сохраняет свою активность после обработки мочевиной и при хранении в растворе (рис. 2.6, кривая 3).

Из литературы известно, что соли диазония удается стабилизировать при помощи введения таких комплексных противоионов как тетрафтороборат, гексафторофосфат и др. Нами была осуществлена попытка стабилизации диазотированного пенополиуретана при помощи введения в качестве противоиона тетрафтороборат-иона.

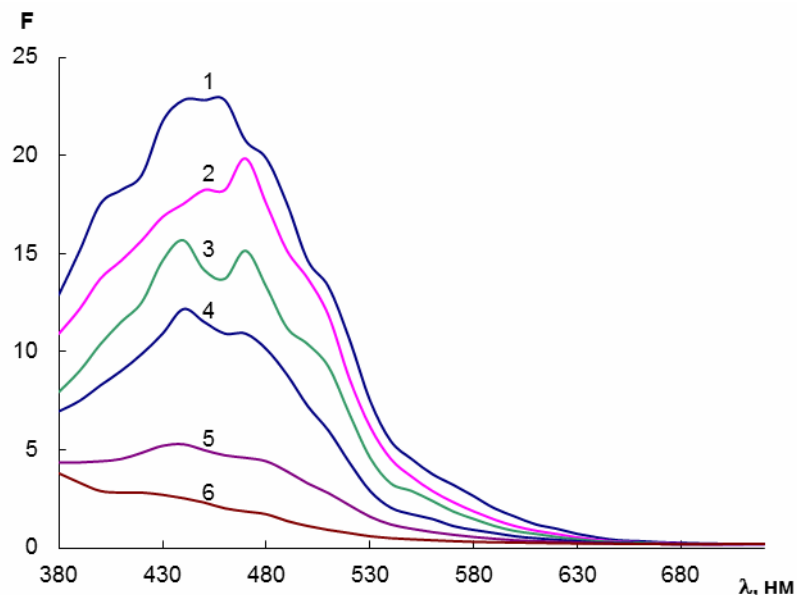


Рис. 2.5. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтиламином сразу после реакции диазотирования (1) и после выдерживания диазотированного ППУ на воздухе в течение 0,5 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5) и 48 (6) часов. Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г.

Диазотирование: $c_{\text{NO}_2^-}=4$ мкг/мл, $V=25$ мл, $c_{\text{HCl}}=1$ М, $t=30$ мин.

Азосочетание: $c_{1\text{-НА}}=4$ мкг/мл, $V=25$ мл, $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2$ М, $t=30$ мин.

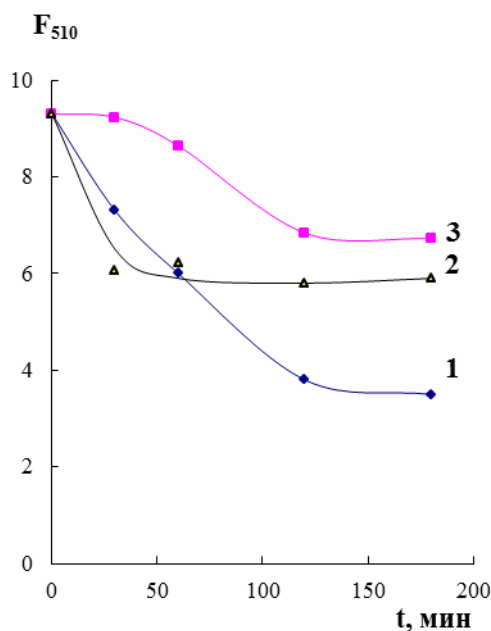


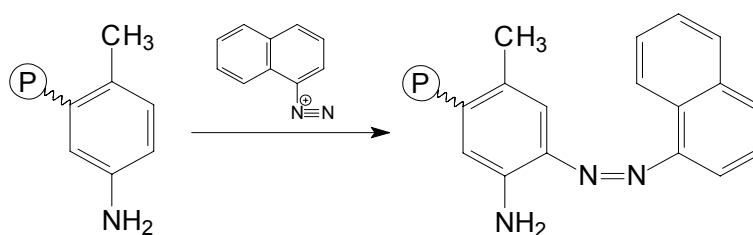
Рис. 2.6. Зависимость функции Кубелки-Мунка (F_{510}) продукта азосочетания 1-нафтола с диазотированным ППУ после обработки мочевиной от времени его хранения на воздухе (1,2) и в растворе(3). Концентрация привитых групп – 135 мкмоль/г; $c_{1\text{-Н}}=1$ мкг/мл.

Для этого после проведения реакции диазотирования образцы встряхивали в 25 мл 1 М HBF_4 или 1,5 М NaBF_4 в течение 15 – 20 мин. К сожалению, заметного эффекта добиться не удалось (рис. 2.4, кривая 2), хотя значение параметра k в уравнении, приведенном выше, уменьшается ($t_{1/2}$ увеличивается) в 1,2 – 1,4 раза, что свидетельствует о некоторой стабилизации.

Приведенные в этом разделе результаты указывают на то, что полимерный катион диазония, подобно мономерным аналогам, неустойчив и быстро теряет свою активность при хранении, что необходимо учитывать при использовании его в качестве полимерного хромогенного реагента. Диазотированный пенополиуретан рекомендовано использовать сразу же после его получения.

2.3. Взаимодействие пенополиуретана с диазотированными ароматическими аминами

Взаимодействие пенополиуретана с диазотированными ароматическими аминами относится к реакциям азосочетания, где ППУ играет роль азосоставляющей и приводит к образованию в фазе полимера окрашенных в красный и оранжевый цвет азосоединений в соответствии со схемой:



Возможность такого рода взаимодействия обусловлена наличием в структуре концевых толуидиновых групп ППУ свободных орто- либо пара-положений по отношению к первичной аминогруппе, характеризующихся повышенной электронной плотностью и доступных для электрофильной атаки катиона диазония.

В данной работе в качестве диазосоставляющих рассмотрены ароматические амины: 4-нитроанилин, 1-нафтиламин и риванол. Кроме того, использовали препаративно синтезированный тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония. Это вещество относится к небольшому числу диазокомпонентов, устойчивых в твердом виде и в водных растворах. В предварительных исследованиях установлено, что эти вещества вступают в реакцию азосочетания с ППУ.

Для осуществления взаимодействия в сосуды с притертыми пробками вводили по 300 мкг ароматического амина, добавляли по 1 мл раствора, содержащего 100 мкг/мл нитрит-ионов, разбавляли водой до 4 мл и добавляли 1 мл 5 М HCl. Через 10 мин к продиазотированным аминам добавляли по 3 мл 1М раствора Na₂CO₃ и по 2 мл воды (общий объем реакционной смеси равен 10 мл, pH ~ 7). В сосуды помещали по таблетке ППУ, прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 60 мин. Таблетки вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли диффузное отражение. О протекании реакции азосочетания судили по изменению цвета таблеток и спектров диффузного отражения. Спектры диффузного отражения продуктов реакции приведены на рис. 2.7. На выход продуктов оказывает влияние время контакта фаз и pH раствора.

Влияние времени контакта фаз. Изучено влияние времени контакта фаз на выход продуктов взаимодействия ППУ с диазотированным 4-нитроанилином, 1-нафтиламином, риванолом и тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. Полученные результаты представлены на рис. 2.8, из которого видно, что для достижения максимального значения F достаточно 30 – 40 мин контакта фаз.

Влияние pH. Изучено влияние pH на выход продуктов взаимодействия диазотированного 4-нитроанилина, 1-нафтиламина и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония с ППУ. Полученные зависимости приведены на рис. 2.9.

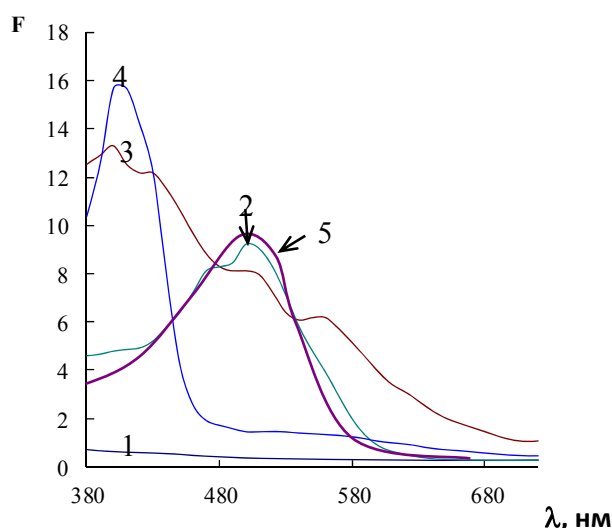


Рис. 2.7. Спектры диффузного отражения пенополиуретана до (1) и после (2 – 5) контакта с водными растворами диазотированных 4-нитроанилина (2), 1-нафтиламина (3), риванола (4) и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (5).

$c_{\text{NO}_2^-} = 20$ мкг/мл; $V_{\text{д}} = 5$ мл; $V_{\text{АЗ}} = 10$ мл

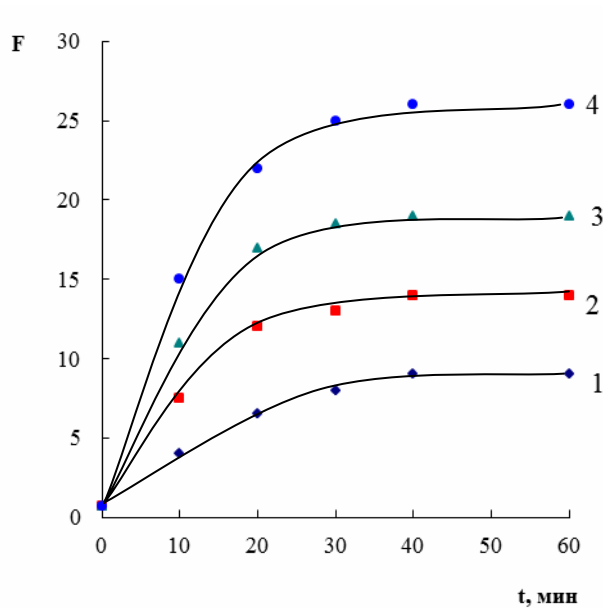


Рис. 2.8. Зависимость функции Кубелки-Мунка от времени для продуктов взаимодействия пенополиуретана с диазотированными 4-нитроанилином (1), 1-нафтиламином (2), риванолом (3) и тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (4).
 $c_{\text{даз}}=30$ мкг/мл; $c_{\text{НФД}}=5 \cdot 10^{-4}$ М; $V_{\text{аз}}=10$ мл

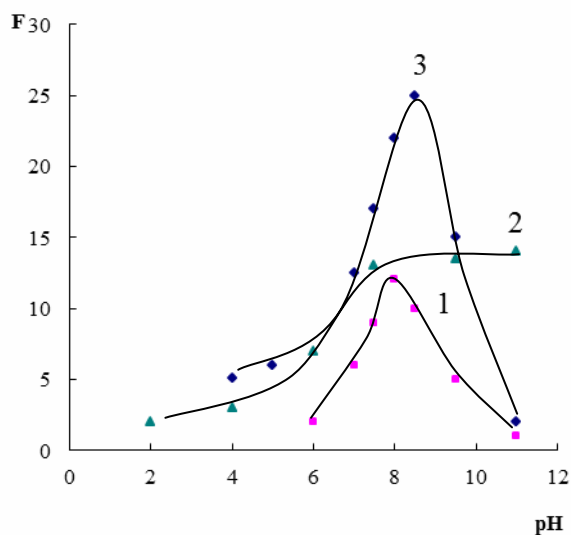


Рис. 2.9. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия пенополиуретана с диазотированными 4-нитроанилином (1), 1-нафтиламином (2) и тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (3) от рН.
 $c_{\text{даз}}=30$ мкг/мл; $V_{\text{аз}}=10$ мл

Видно, что максимальный выход полимерных азосоединений достигается в интервале рН 7 – 9 для 4-нитроанилина и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония и 7 – 11 для 1-нафтиламина.

Спектральные характеристики. С применением спектроскопии диффузного отражения на примере риванола изучено изменение спектральных характеристик продуктов взаимодействия ППУ с диазотированными аминами с ростом их концентрации. На рис. 2.10 приведены спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия ППУ с диазотированным риванолом, из сравнения которых видно, что с увеличением концентрации амина амплитуда спектра увеличивается. Форма полосы при этом также меняется, что может быть объяснено дополнительными взаимодействиями концевых групп между собой при высокой их концентрации в фазе полимера, а также уменьшением региоселективности атаки катионом диазония концевой аминогруппы.

Проведено сравнение спектральных характеристик полимерных азосоединений для аминов, которые в реакциях азосочетания с ППУ могут выступать как в качестве азо-, так и в роли диазосоставляющих – 4- нитроанилина, 1-нафтиламина и риванола. Из сравнения спектров диффузного отражения, приведенных на рис. 2.11, видно, что спектральные характеристики этих продуктов различаются.

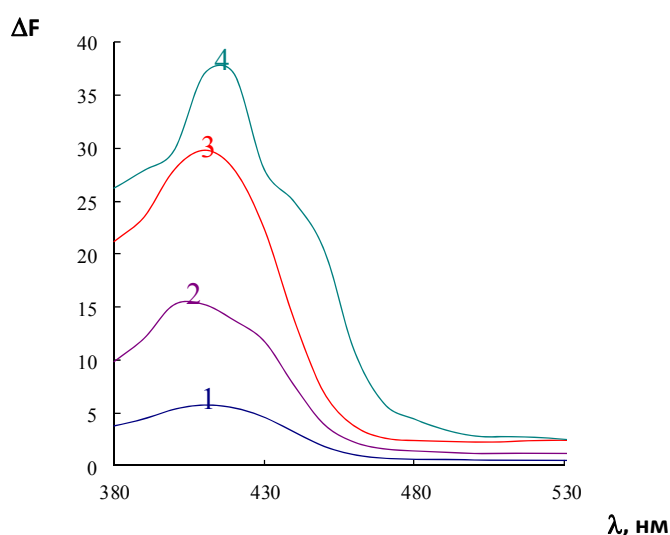


Рис. 2.10. Спектры диффузного отражения продукта взаимодействия пенополиуретана с диазотированным риванолом.

$c_{\text{NO}_2^-} = 20$ мкг/мл; $c_{\text{риванола}}$, мкг/мл: 10(1), 25(2), 50(3), 100(4); $V_{\text{д}} = 5$ мл; $V_{\text{Аз}} = 10$ мл

Так, например, при взаимодействии диазотированного пенополиуретана с 4-нитроанилином образуется продукт желтого цвета с $\lambda_{\max} = 380$ нм, а при взаимодействии ППУ с диазотированным 4-нитроанилином – продукт красного цвета с $\lambda_{\max} = 500 - 510$ нм (рис. 1.11а). Диазотированный ППУ образует с 1-нафтиламином продукт с $\lambda_{\max} = 450$ нм, а ППУ с диазотированным 1-нафтиламином – продукт с $\lambda_{\max} = 380$ нм (рис. 2.11б). Различается и амплитуда этих полос. В случае риванола разница в спектральных характеристиках не столь заметна (рис. 2.11в).

Таким образом, подтверждена бифункциональность концевых толуидиновых групп ППУ, способных участвовать как в реакции диазотирования, так и в реакциях азосочетания в роли азосоставляющей. Выбранные условия взаимодействия ППУ с диазотированными ароматическими аминами и длины волн максимального поглощения продуктов (λ_{\max}) приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. 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

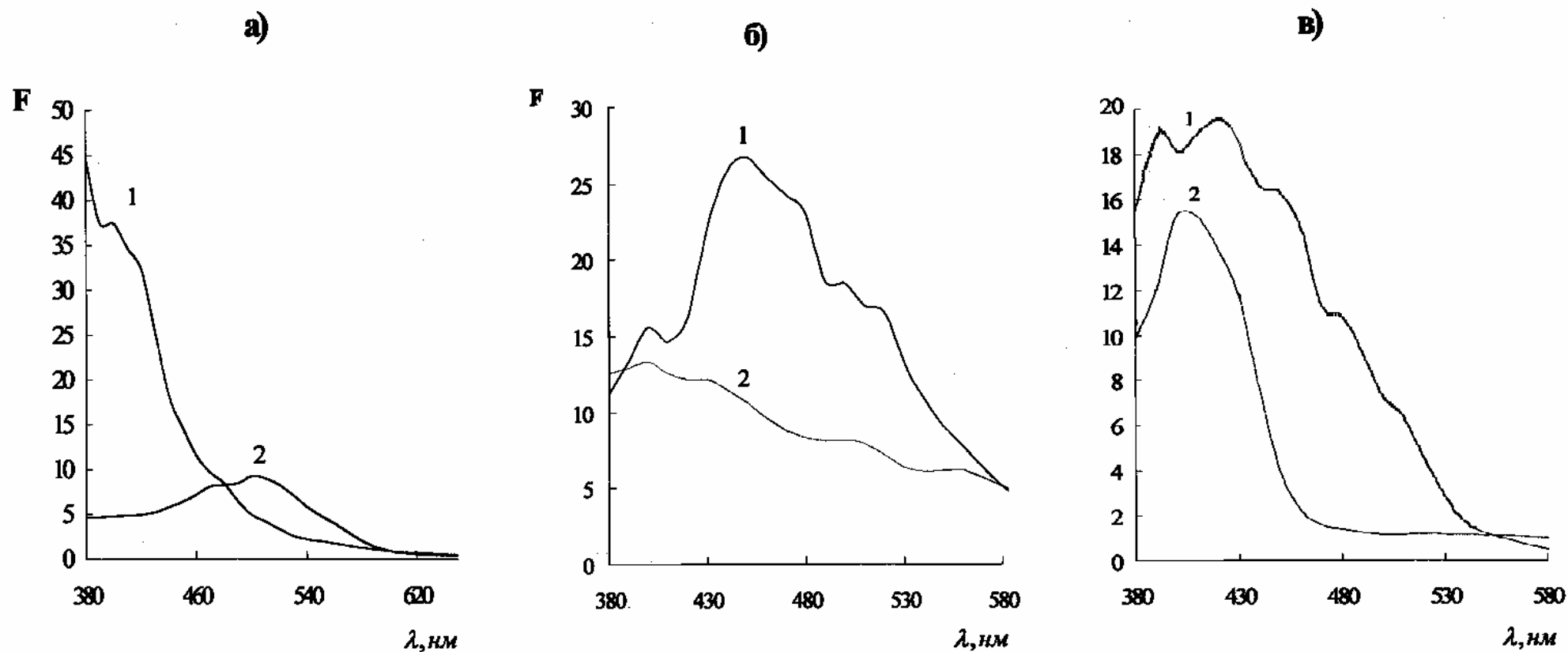


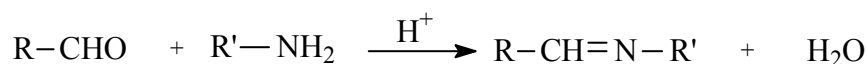
Рис. 2.11. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с ароматическими аминами (1) и пенополиуретана с диазотированными ароматическими аминами (2).

а) 4-нитроанилин; б) 1-нафтиламин; в) риванол

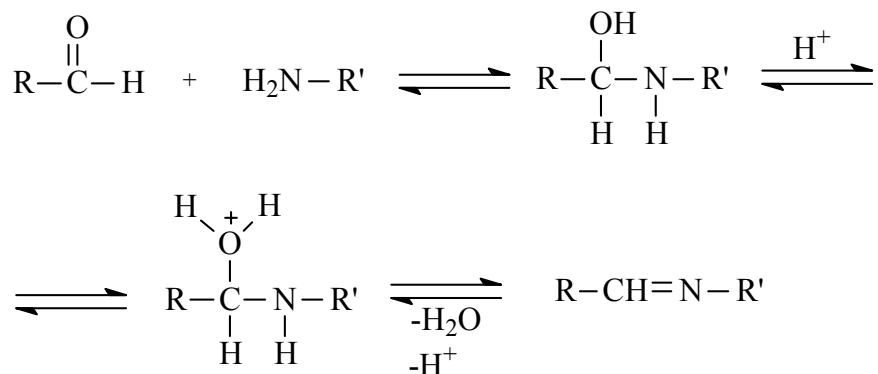
$C_{\text{NO}_2} = 20$ мкг/мл; $C_{4\text{-нитроанилина}} = 30$ мкг/мл; $C_{1\text{-нафтиламина}} = 5$ мкг/мл (1), 30 мкг/мл (2); $C_{\text{риванола}} = 25$ мкг/мл.

2.4. Взаимодействие пенополиуретана с ароматическими альдегидами

Общие сведения о реакциях конденсации альдегидов и первичных аминов. Одно из наиболее ранних упоминаний о реакциях конденсации альдегидов и первичных аминов, приводящих к образованию интенсивно окрашенных азометиновых оснований (оснований Шиффа), относятся к концу XIX - началу XX века [40]. Общая схема взаимодействия может быть представлена следующим образом:



Из литературы известно [41, 42], что механизм реакции конденсации аминов с альдегидами включает нуклеофильную атаку атомом азота в молекуле амина по карбонильному атому углерода в альдегиде с образованием аминоспирта с последующей кислотно-катализируемой дегидратацией, которая приводит к образованию азометинового основания:



Как видно из приведенной схемы, все стадии образования конечного продукта обратимы. Этим обусловлена возможность гидролиза оснований Шиффа в кислых средах, в то время как в щелочных средах многие основания Шиффа устойчивы. То есть, в кислых средах гидролиз является основным конкурирующим процессом, приводящим к снижению концентрации продукта реакции [43]. Помимо выхода продукта, концентрация ионов водорода сильно влияет также на кинетику его образования.

Одним из важных вопросов в проблеме получения оснований Шиффа является влияние природы реагентов. Установлено, что природа выбранного нуклеофила оказывает сильное влияние на скорость реакции и выход конечного

продукта. Так, введение электронодонорных заместителей в молекулу амина увеличивает его основность, что должно приводить к увеличению скорости реакции за счет ускорения стадии его присоединения к карбонильной группе. В то же время, усиление основности амина способствует его протонированию, что снижает скорость дегидратации аминспирта и, как следствие, ведет к снижению скорости реакции в целом. Введение подобного заместителя в молекулу альдегида снижает частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода и, следовательно, его активность как нуклеофильного центра [44].

Кроме теоретического аспекта, исследование реакций конденсации интересно и в практическом плане. Они нашли довольно широкое применение для синтеза различных цианиминовых красителей и химической модификации поверхности твердых тел. В аналитической химии особенное внимание уделяется реакциям конденсации с участием ароматических альдегидов и аминов [32]. Это связано, прежде всего, с наличием в их структуре протяженной системы сопряженных двойных связей, что обуславливает высокие молярные коэффициенты поглощения образующихся азометиновых оснований с максимумом в видимой области спектра.

При выборе используемых соединений необходимо учитывать безвредность, устойчивость исходных веществ и конечных продуктов, кинетику образования и химико-аналитические свойства продуктов реакции: растворимость, поглощение в различных областях спектра (контрастность), селективность взаимодействия, а также возможность существования различных таутомерных форм, что в свою очередь влияет на условия определения и его аналитические характеристики. Существенное влияние на аналитические характеристики методик определения соединений по реакции образования оснований Шиффа оказывает электронное строение ариламина. Наличие электронодонорных заместителей (OH- , CH_3-) в орто- и особенно в пара-положении по отношению к аминогруппе ухудшает аналитические характеристики исследуемой реакции, что сопровождается снижением ее скорости и ухудшением контрастности. При этом оптимальное значение pH увеличивается. Введение электроноакцепторных заместителей ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$), напротив, улучшает аналитические характеристики реакции при снижении оптимального значения pH. Введение заместителей в боковую цепь не

оказывает существенного влияния на параметры изучаемой реакции. Наличие заместителя в орто-положении по отношению к аминогруппе снижает скорость реакции вне зависимости от его природы вследствие стерических эффектов, затрудняющих нуклеофильную атаку по карбонильному атому углерода альдегида.

Реакции образования оснований Шиффа положены в основу способов спектрофотометрического определения аминов [45–50] и карбонильных соединений [51, 52].

Взаимодействие пенополиуретана с ароматическими альдегидами. В рамках настоящей работы обнаружено, что концевые толуидиновые группы ППУ способны вступать в реакции конденсации с различными ароматическими альдегидами с образованием окрашенных продуктов [53]. Систематически изучено взаимодействие ППУ с бензальдегидом и его замещенными: 3-нитробензальдегидом, 4-нитробензальдегидом, 4-диметиламинобензальдегидом, 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом (ванилином) и 4-диметиламинокоричным альдегидом. При выборе ароматических альдегидов учитывали наличие в их молекулах ауксохромных заместителей в различных положениях по отношению к альдегидной группе и, кроме того, возможность образования длинной цепи сопряженных π -связей в молекуле соответствующего основания Шиффа.

В предварительном исследовании к 5 мл раствора альдегида в кислой среде добавляли по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение времени, необходимого для достижения химического равновесия. Таблетку вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли диффузное отражение.

Спектры продуктов взаимодействия ППУ с различными ароматическими альдегидами приведены на рис. 2.12. Как видно из данных, представленных на рисунке, по сравнению с исходным образцом ППУ, в спектрах диффузного отражения продуктов его конденсации с ароматическими альдегидами наблюдается появление новых полос поглощения. Значения длин волн продуктов в максимуме поглощения в изученном диапазоне приведены в табл. 2.5.

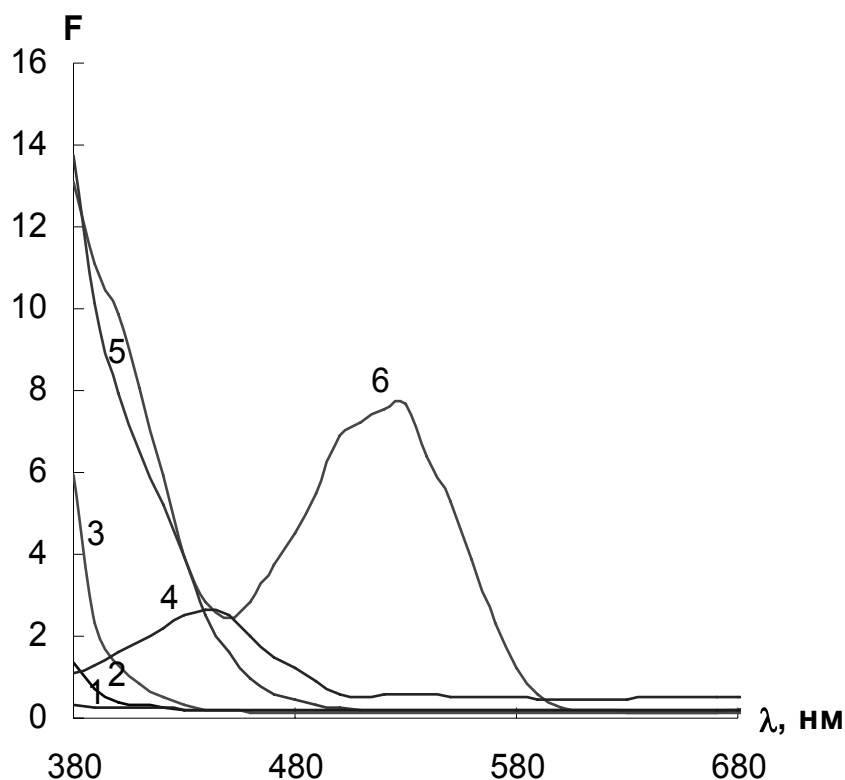


Рис. 2.12. Спектры диффузного отражения ППУ (1) и продуктов его взаимодействия с бензальдегидом (2), 3-нитробензальдегидом (3), 4-диметиламинобензальдегидом (4), 4-нитробензальдегидом (5) и 4-диметиламинокоричным альдегидом (6).

$C_{\text{альдегида}}=0,2$ мг/мл, $V=5$ мл, $c_{\text{HCl}}=0,1$ М, $t=30$ мин.

Таблица 2.5. Значения λ_{max} продуктов взаимодействия ППУ с ароматическими альдегидами

Ароматический альдегид	λ_{max} , нм
Бензальдегид	380
3-Нитробензальдегид	380
4-Нитробензальдегид	380
4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)	380
4-Диметиламинобензальдегид	440
4-Диметиламинокоричный альдегид	530

Изучение возможности применения ультразвука и нагревания для интенсификации процесса конденсации. Время установления химического равновесия при взаимодействии ППУ с ароматическими альдегидами достаточно велико (от 30 мин до нескольких суток), поэтому представляло интерес ускорить реакцию конденсации. Для этого было изучено влияние ультразвука (УЗ) и нагревания на скорость образования и выход оснований Шиффа в фазе ППУ.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2.13, при проведении реакции конденсации в ультразвуковой ванне, где реализуется совместное действие ультразвука и нагревания, выход оснований Шиффа возрастает в несколько раз для всех ароматических альдегидов, за исключением 4-нитробензальдегида. Мы предполагаем, что снижение выхода продукта конденсации в последнем случае может быть связано с протеканием конкурирующего процесса гидролиза образующегося основания Шиффа. По-видимому, в случае 4-нитробензальдегида, обладающего самой высокой карбонильной активностью среди изученных ароматических альдегидов, за выбранный период времени успевает установиться химическое равновесие, поэтому влияние нагревания и ультразвука не способствует увеличению выхода основания Шиффа за счет ускорения протекания процессов, а напротив, смещает равновесие в сторону его гидролиза.

Известно [54], что воздействие ультразвука само по себе способствует значительному ускорению гетерогенных реакций за счет интенсификации внешней диффузии. Причина ускорения взаимодействий может быть связана с развитием в системе кавитационных явлений: нарушения связности жидкости и образования кавитационных пузырьков, заполненных растворенным в воде воздухом и парами воды. При этом пузырьки сосредотачиваются на границе раздела «жидкость - твердое тело». Их поверхность заряжена, и часть диполей воды, окружающих пузырек, расположена перпендикулярно его поверхности центром положительного заряда вглубь раствора.

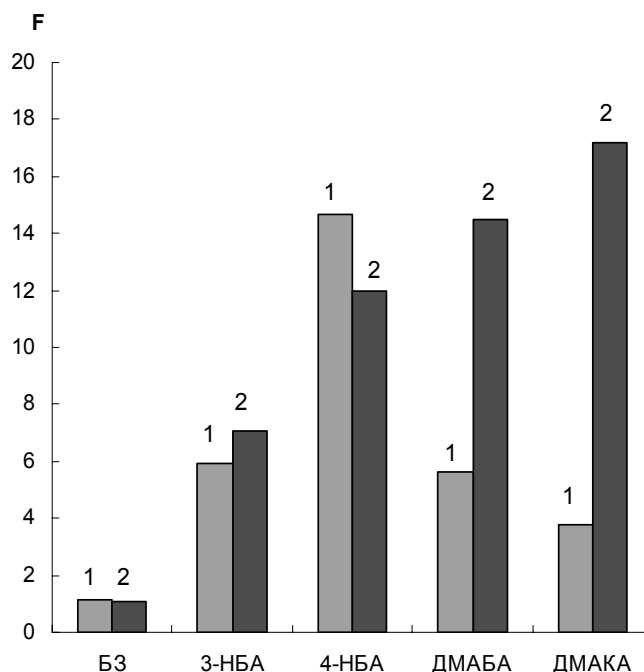


Рис. 2.13. Значения функции Кубелки-Мунка в максимуме поглощения продуктов взаимодействия ППУ с ароматическими альдегидами при проведении реакции на вибросмесителе (1; $t=30$ мин, 25°C) и в ультразвуковой ванне (2; $t=30$ мин, 50°C).

$C_{\text{альдегида}}$, мг/мл: 0,1 (ДМАКА), 0,2 (БЗ, 3-НБА, 4-НБА), 0,4 (ДМАБА).

Таким образом, кавитационные пузырьки окружены двойным электрическим слоем, в котором, скорее всего, и происходит концентрирование полярных веществ, что приводит к увеличению их концентрации вблизи поверхности сорбента и, как следствие, к увеличению скорости их диффузии в твердую фазу. Поскольку в кислых растворах ароматические альдегиды существуют частично в протонированной форме, ультразвуковое воздействие должно способствовать их диффузии в фазу ППУ. В связи с этим представляло интерес проследить за влиянием на реакцию конденсации ультразвукового воздействия и температуры в отдельности. Для этого на примере ДМАКА построены зависимости функции Кубелки-Мунка продукта его взаимодействия с ППУ при различных температурах без использования ультразвука и при его воздействии (рис. 2.14).

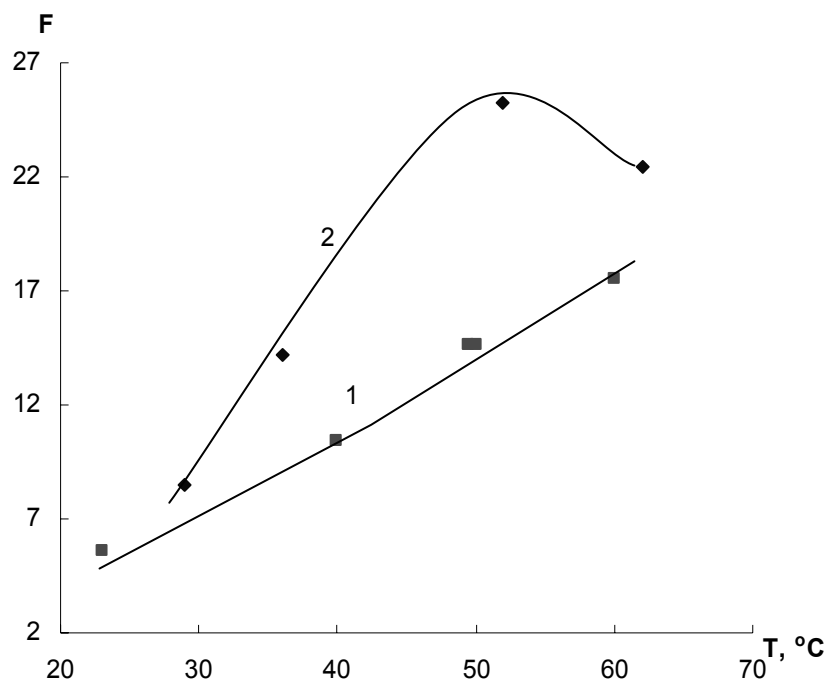


Рис. 2.14. Зависимость функции Кубелки–Мунка продуктов взаимодействия ППУ с 4-диметиламинокоричным альдегидом при проведении реакции без использования ультразвукового воздействия (1) и при его использовании (2).

$c_{\text{ДМАКА}}=0,2$ мг/мл, $c_{\text{НСГ}}=0,1$ М, $V=5$ мл, $t=15$ мин.

Из рисунка видно, что при любой температуре в интервале 30 – 60 °С воздействие ультразвука ведет к увеличению выхода продукта реакции. Спад выше 50°С на кривой, соответствующей проведению реакции при воздействии ультразвука, может быть объяснен смещением химического равновесия в сторону гидролиза полимерного основания Шиффа. Монотонно возрастающая зависимость функции Кубелки-Мунка от температуры в случае проведения реакции без использования ультразвука, напротив, говорит о том, что хемосорбционное равновесие за выбранный временной интервал достигнуто не было вследствие того, что скорость реакции мала. Более резкая зависимость функции Кубелки-Мунка от температуры при воздействии ультразвука говорит о снижении эффективной энергии активации процесса, что, скорее всего, связано с кавитационными эффектами, описанными выше и облегчающими стадию перехода вещества из водной фазы в фазу ППУ.

Зависимости функции Кубелки-Мунка от температуры в случае других альдегидов имеют либо вид кривых с максимумом, либо выход продуктов реакции практически не зависит от температуры (рис. 2.15). Во всех дальнейших исследованиях реакцию проводили в ультразвуковой ванне при нагревании, а в случае 4-НБА при перемешивании на механическом шейкере.

Влияние кислотности раствора. Изучено влияние кислотности раствора на выход продукта реакции конденсации пенополиуретана с бензальдегидом, 3-нитробензальдегидом, ванилином, 4-нитробензальдегидом, 4-диметиламинобензальдегидом и 4-диметиламинокоричным альдегидом (рис. 2.16, 2.17).

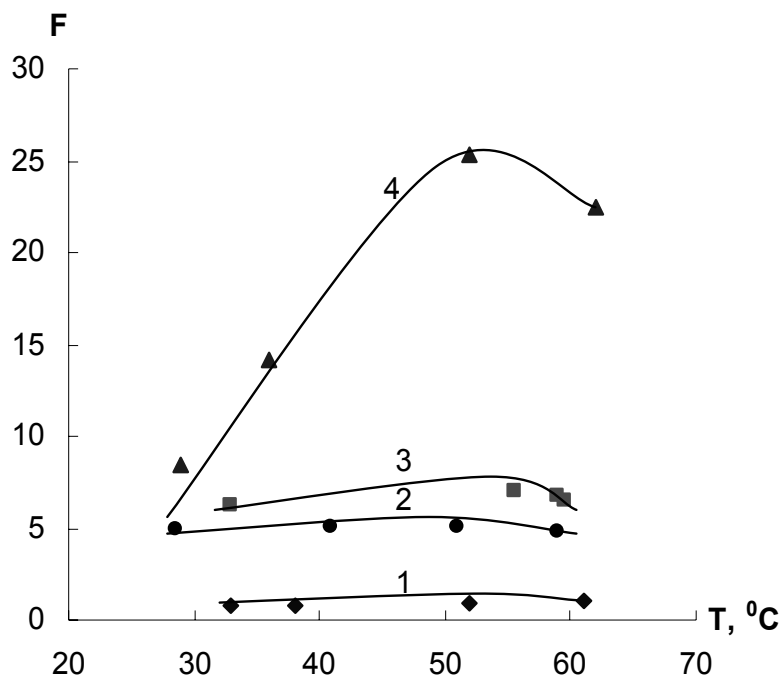


Рис. 2.15. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ППУ с бензальдегидом (1), 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом (2), 3-нитробензальдегидом (3) и 4-диметиламинокоричным альдегидом (4) от температуры.

$C_{\text{альдегида}} = 0,2$ мг/мл, $V = 5$ мл, УЗ; БЗ, 3-НБА, ДМАКА: $c_{\text{HCl}} = 0,1$ М, $t = 15$ мин; В: $c_{\text{HCl}} = 1,2$ М, $t = 60$ мин.

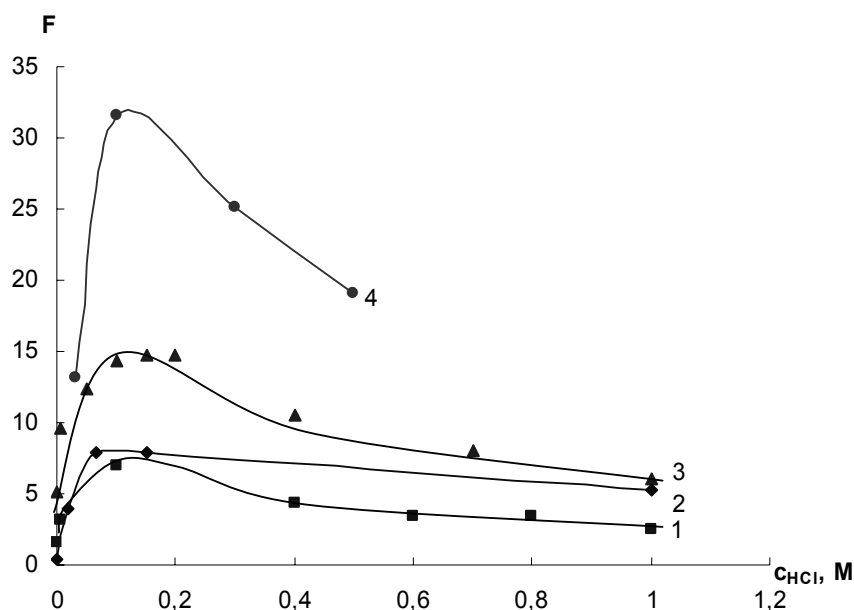


Рис. 2.16. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ППУ с 3-нитробензальдегидом (1), 4-диметиламинобензальдегидом (2), 4-нитробензальдегидом (3) и 4-диметиламинокоричным альдегидом (4) от концентрации соляной кислоты.

$c_{\text{альдегида}}=0,2$ мг/мл, $V=5$ мл; 3-НБА, ДМАБА: $c_{HCl}=0,1$ М, $t=30$ мин, УЗ, $50^{\circ}C$;
 ДМАКА: $t=15$ мин, УЗ, $50^{\circ}C$; 4-НБА: $t=30$ мин, без УЗ, $25^{\circ}C$.

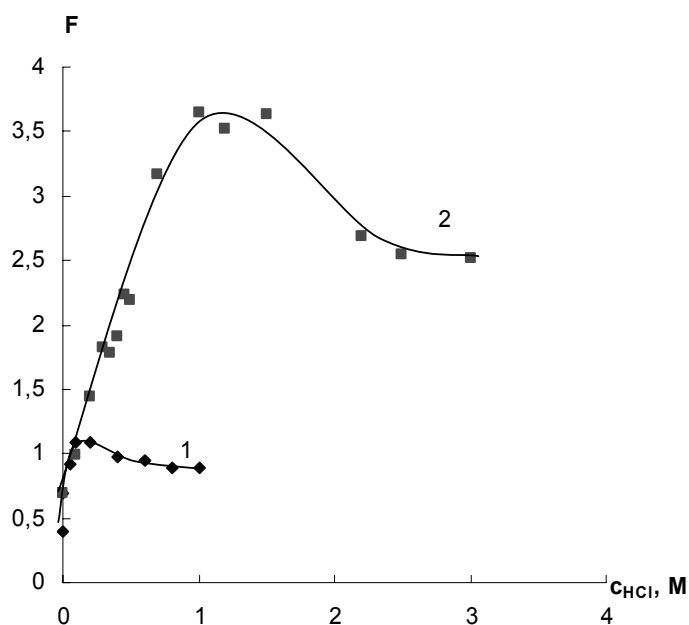


Рис. 2.17. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ППУ с бензальдегидом (1) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом (2) от концентрации соляной кислоты.

$V=5$ мл, $50^{\circ}C$, УЗ; В: $c=0,1$ мг/мл, $t=60$ мин; БЗ: $c=0,2$ мг/мл, $t=30$ мин.

Как видно из рисунков, максимальный выход продукта реакции конденсации достигается в 0,1 – 0,2 М HCl для всех изученных ароматических альдегидов, кроме ванилина, для которого оптимальной средой проведения реакции является 1 – 1,5 М HCl. Уменьшение выхода полимерных оснований Шиффа в области низких концентраций соляной кислоты может быть объяснено уменьшением доли реакционноспособной протонированной формы альдегидов, тогда как при более высоких концентрациях соляной кислоты, по-видимому, протекают конкурирующие процессы – протонирование толуидиновых групп ППУ и гидролиз оснований Шиффа. В случае ванилина более высокое значение оптимальной концентрации соляной кислоты может быть объяснено положительными мезомерными эффектами гидроксо- и метокси-групп, из-за которых снижается частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода и уменьшается реакционная способность протонированной формы альдегида.

Влияние времени контакта фаз. Изучено влияние времени контакта на выход продуктов взаимодействия ППУ с ароматическими альдегидами. Зависимость функции Кубелки–Мунка от времени приведена на рис. 2.18, 2.19. Из сравнения кривых видно, что время достижения химического равновесия зависит от карбонильной активности ароматического альдегида. В случае наиболее активных электрофилов (4-НБА, 3-НБА и БЗ) максимальный выход продукта достигается за 30 мин, а в случае более основных ДМАКА и ДМАБА – за 60 мин. В то время как в случае ванилина +М-эффекты гидроксильной и метоксильной групп настолько снижают частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что для достижения максимального выхода продукта его конденсации с ППУ необходимо 80 мин контакта фаз.

Найденные условия протекания реакций конденсации ППУ с ароматическими альдегидами приведены в табл. 2.6.

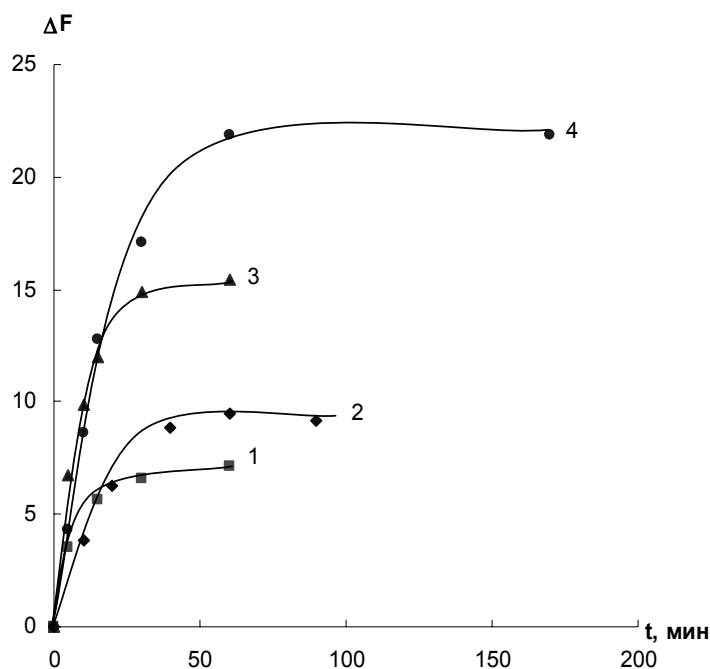


Рис. 2.18. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ППУ с 3-нитробензальдегидом (1), 4-диметиламинобензальдегидом (2), 4-нитробензальдегидом (3) и 4-диметиламинокоричным альдегидом (4) от времени контакта фаз. $V=5$ мл, $c_{\text{HCl}}=0,1$ М, 50°C , УЗ; 3-НБА, 4-НБА, ДМАБА: $c=0,2$ мг/мл; ДМАКА: $c=0,1$ мг/мл.

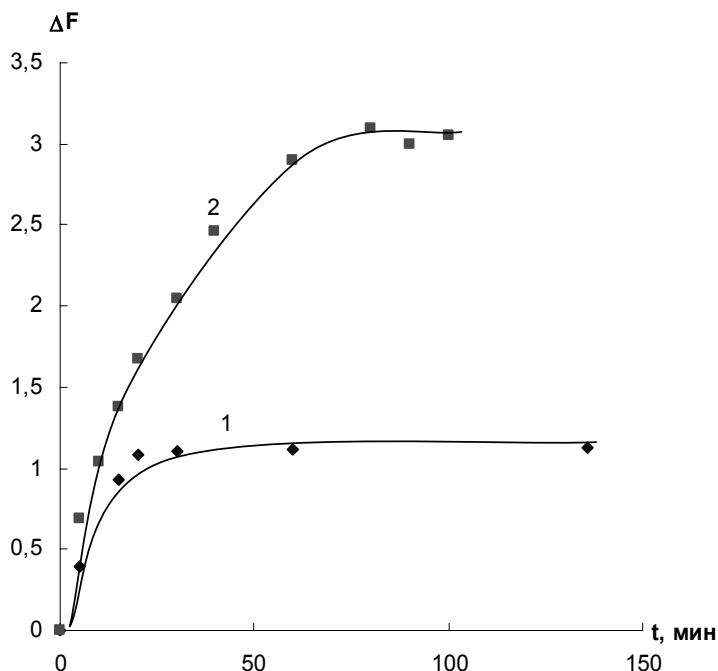


Рис. 2.19. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ППУ с бензальдегидом (1) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом (2) от времени контакта фаз. $V=5$ мл, 50°C , УЗ; БЗ: $c=0,2$ мг/мл, $c_{\text{HCl}}=0,1$ М; В: $c=0,1$ мг/мл, $c_{\text{HCl}}=1,2$ М.

Таблица 2.6. Выбранные условия протекания реакции конденсации ППУ с ароматическими альдегидами

Ароматический альдегид	Оптимальные условия взаимодействия		
	c_{HCl} , М	T, °С	t, мин
Бензальдегид	0,1	25	30
3-Нитробензальдегид	0,1	50	30
4-Нитробензальдегид	0,15	25	30
4-Диметиламинобензальдегид	0,1	50	60
4-Диметиламинокоричный альдегид	0,1	50	60
4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид	1,2	50	80

Построение изотерм хемосорбции ароматических альдегидов на ППУ.

Для построения изотерм хемосорбции в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 2 мг альдегида, добавляли по 0,1 мл 5 М HCl и воду до общего объема 5 мл. Реакцию проводили в ультразвуковой ванне при 50°С в случае ДМАКА и на вибросмесителе при комнатной температуре в случае 4-НБА. Равновесную концентрацию альдегида определяли спектрофотометрически по собственному поглощению в УФ- или видимой области спектра. Содержание альдегида, перешедшего в фазу ППУ, находили по разности исходной и равновесной концентрации. Количество альдегида, не вступившего в реакцию конденсации, но перешедшего в фазу ППУ за счет сорбции, находили после его десорбции ацетоном. Установлено, что во всем изученном интервале концентраций альдегида это количество не превышает 2% от общего содержания соединения в системе.

На кривых зависимости хемосорбции (a , ммоль/г) от равновесной концентрации альдегида в водном растворе ($[c]$, mM), которые монотонно возрастают с увеличением концентрации альдегида, наблюдается плато, появление которого свидетельствует об участии в реакции максимально возможного числа толуидиновых групп полимера. При условии, что реакция конденсации концевых толуидиновых групп с ароматическим альдегидом идет в мольном соотношении

1:1, максимальное количество ароматического альдегида, перешедшее в фазу ППУ, должно быть равно количеству концевых толуидиновых групп. На основании этого предположения было рассчитано количество толуидиновых групп ППУ, способное участвовать в реакции конденсации с ДМАБА и 4-НБА.

Полученные изотермы хемосорбции приведены на рис. 2.20. В табл. 2.7 приведены результаты расчета количества концевых толуидиновых групп, из сравнения которых видно, что количество концевых групп, рассчитанное по изотермам хемосорбции различных ароматических альдегидов, одинаково и равно 0,13 ммоль/г независимо от природы альдегида.

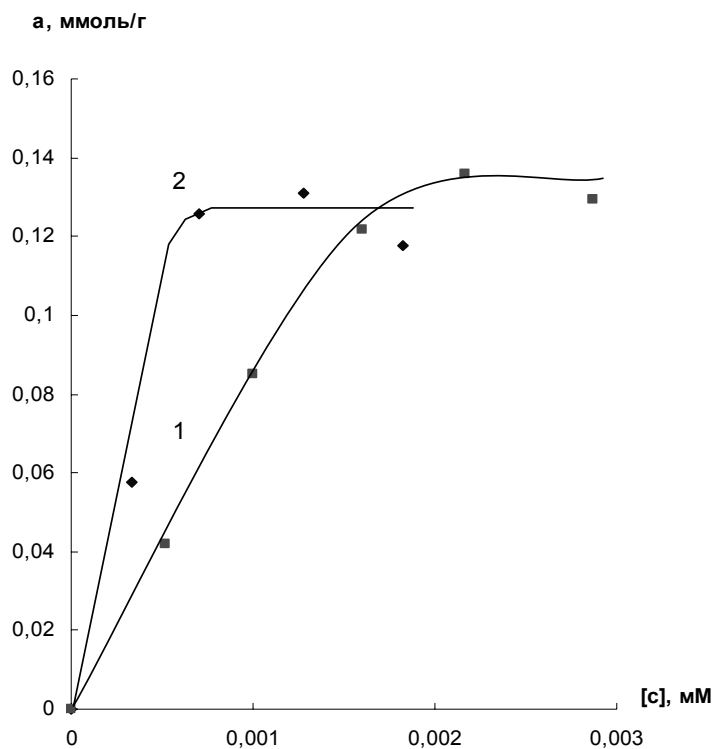


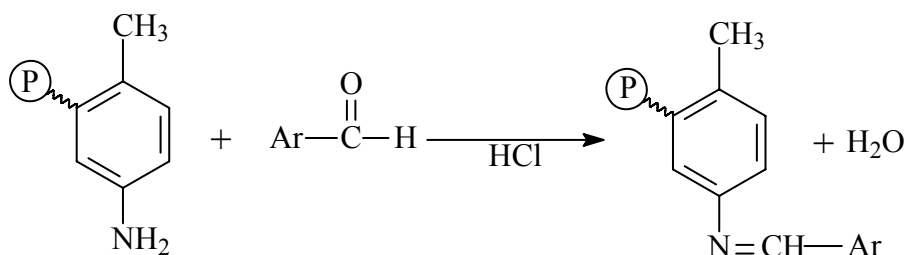
Рис. 2.20. Изотермы хемосорбции 4-нитробензальдегида (1) и 4-диметиламинокоричного альдегида (2) на пенополиуретане.

$V=5$ мл, $c_{HCl}=0,1$ М; 4-НБА: $t=30$ мин $25^{\circ}C$, без УЗ; ДМАКА: $t=60$ мин $50^{\circ}C$, УЗ.

Таблица 2.7. Оценка количества толуидиновых групп, участвующих в реакции конденсации с ароматическими альдегидами (n=3, P=0,95)

Ароматический альдегид	λ , нм	Условия проведения реакции	Количество толуидиновых групп, ммоль/г
4-Нитробензальдегид	270	V = 5 мл, 25 °С, вибросмеситель, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$, t = 30 мин	$0,13 \pm 0,02$
4-Диметиламинокоричный альдегид	400	V = 5 мл, 50 °С, УЗ, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$, t = 60 мин	$0,13 \pm 0,02$

Спектральные характеристики оснований Шиффа в фазе пенополиуретана. В случае ароматических альдегидов нами предложена схема взаимодействия, включающая кислотно-катализируемое взаимодействие альдегида с концевыми толуидиновыми группами ППУ:



Для подтверждения образования в фазе ППУ оснований Шиффа на примере ДМАБА и ДМАКА изучены спектры поглощения водных растворов их мономерных аналогов, полученных по реакции конденсации соответствующего ароматического альдегида с 4-толуидином. В реакционный сосуд вводили по 1 мг ароматического альдегида, 100 мкг 4-толуидина, 1 мл 0,5 М HCl и воду до общего объема 5 мл. Раствор выдерживали в течении 1 часа до установления химического равновесия. Полученные спектры поглощения водных растворов продуктов взаимодействия 4-толуидина с ДМАБА и ДМАКА приведены на рис. 2.21. При сопоставлении их со спектрами диффузного отражения продуктов взаимодействия

соответствующих альдегидов с ППУ (рис. 2.12) можно заметить, что они имеют одинаковые положения максимумов (440 нм в случае взаимодействия с ДМАБА и 530 нм для продукта реакции с ДМАКА) и примерно равные величины ширины абсорбционной полосы. Это косвенно подтверждает предположение об образовании в фазе ППУ привитых оснований Шиффа.

Проанализированы ИК-спектры продуктов взаимодействия ППУ с ароматическими альдегидами. Заметное изменение спектра по сравнению со спектром ППУ наблюдалось только в случае взаимодействия с ДМАКА (рис. 2.22). Из данных, приведенных на рис. 2.22, видно, что взаимодействие сопровождается изменением формы полосы при 1530 см^{-1} , соответствующей колебаниям C=C связей ароматического кольца, что говорит об увеличении количества фенильных фрагментов, увеличением интенсивности полосы при 1370 см^{-1} , которая может быть соотнесена с валентными колебаниями диметиламиногруппы. В то время как сильная полоса валентных колебаний карбонильной группы, проявляющаяся при 1670 см^{-1} в ИК-спектре ДМАКА, в спектре продукта его взаимодействия с ППУ отсутствует, что говорит об участии этой группы в реакции с ППУ и подтверждает, таким образом, предположение об образовании основания Шиффа. Кроме того, отмечается появление новой полосы при 1322 см^{-1} , которая может отвечать валентным колебаниям C-N-группы, сопряженной с ароматической системой, что соответствует протонированной форме полимерного основания Шиффа. Полосу поглощения C=N-группы обнаружить не удалось из-за высокого поглощения полимерной матрицы в области $1550 - 1650\text{ см}^{-1}$.

Изучено влияние концентрации различных ароматических альдегидов на спектральные характеристики и выход полимерных оснований Шиффа. На рис. 2.23 приведены спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия ППУ с ароматическими альдегидами для их различных концентраций в водной фазе. Из рисунков видно, что с увеличением концентрации альдегида наблюдается увеличение амплитуды спектров, их уширение и расщепление, которое может быть объяснено взаимодействием привитых групп между собой.

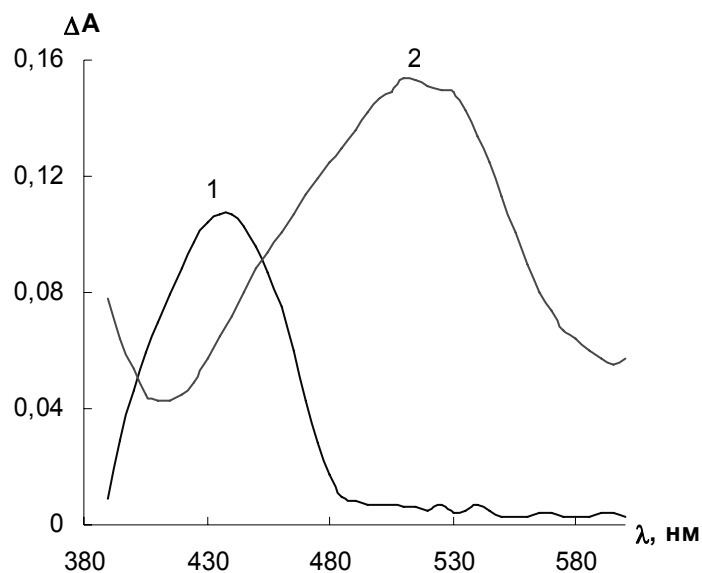


Рис. 2.21. Спектры поглощения водных растворов продуктов взаимодействия 4-толуидина с 4-диметиламинобензальдегидом (1) и 4-диметиламинокоричным альдегидом (2). $c_{AA}=0,2$ мг/мл, $V=5$ мл, $c_{HCl}=0,1$ М, $t=60$ мин.

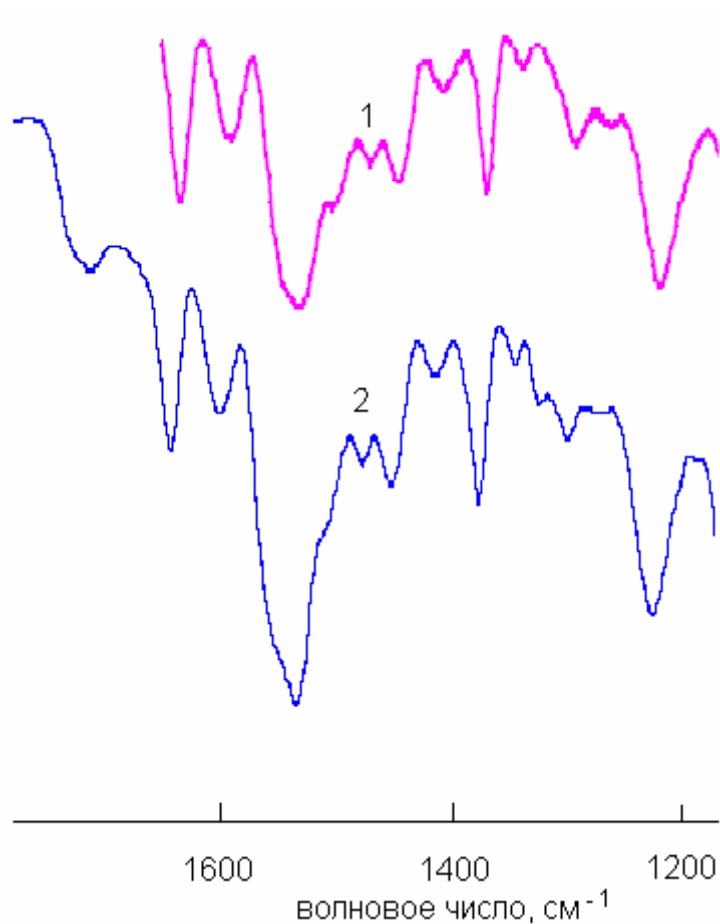


Рис. 2.22. ИК-спектры ППУ (1) и продукта его взаимодействия с 4-диметиламинокоричным альдегидом (2).

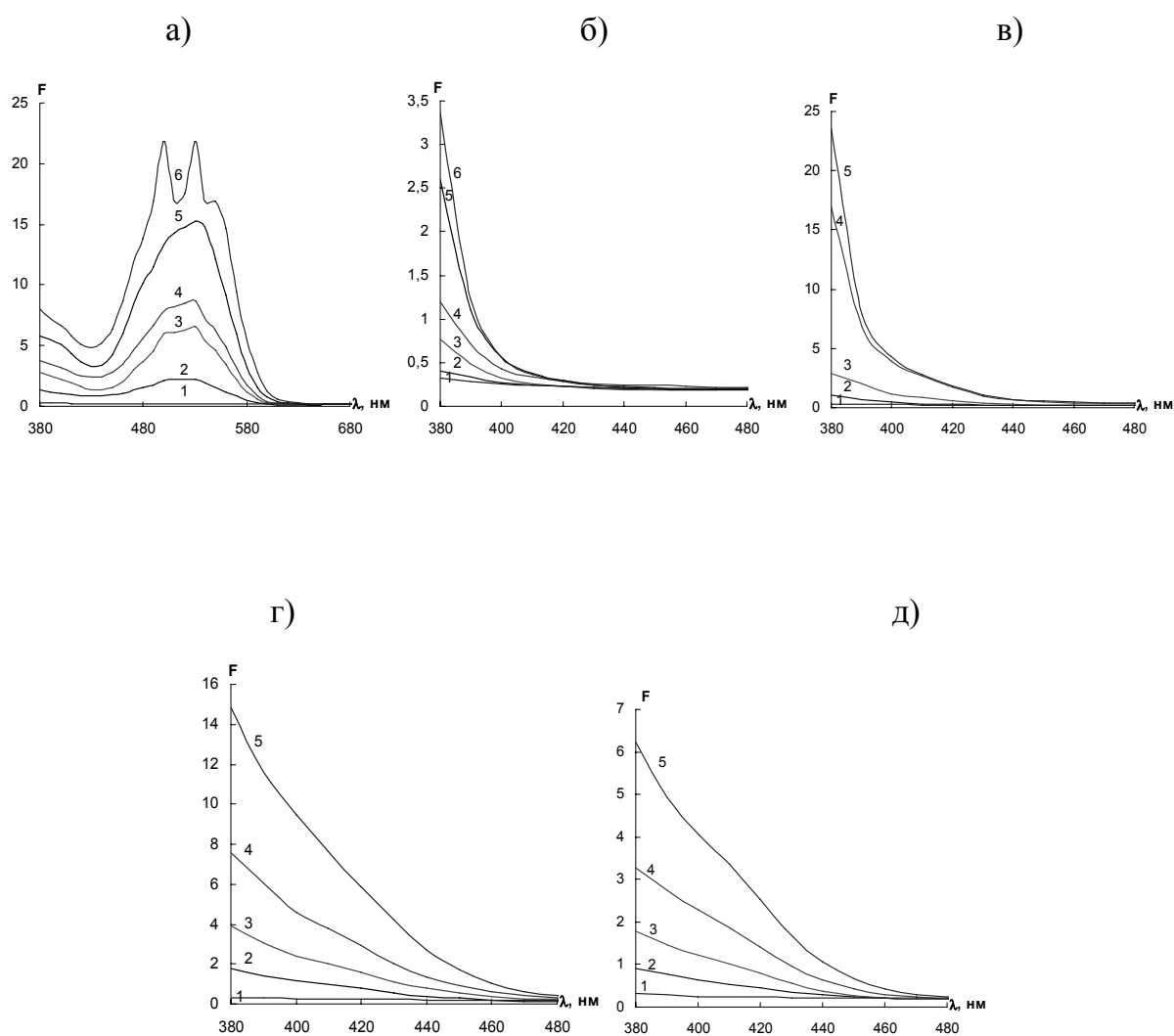


Рис. 2.23. Спектры диффузного отражения ППУ (1) и продуктов его взаимодействия с 4-диметиламинокоричным альдегидом (а), бензальдегидом (б), 3-нитробензальдегидом (в), 4-нитробензальдегидом (г) и ванилином (д) при различных их концентрациях в растворе.

$c_{\text{ДМАКА}}$, мг/мл: 0,01 (2), 0,03 (3), 0,04 (4), 0,07 (5), 0,1 (6);

$c_{\text{БА}}$, мг/мл: 0,02 (2), 0,1 (3), 0,2 (4), 0,5 (5), 0,7 (6);

$c_{\text{3-НБА}}$, мг/мл: 0,02 (2), 0,1 (3), 0,5 (4), 0,7 (5);

$c_{\text{4-НБА}}$, мг/мл: 0,02 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,2 (5);

$c_{\text{В}}$, мг/мл: 0,02 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,2 (5).

2.5. Аналитическое применение реакций с участием пенополиуретана

Наличие линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка окрашенных продуктов в фазе пенополиуретана и концентрацией реагирующих веществ позволяют рекомендовать его в качестве твердого хромогенного реагента для спектроскопии диффузного отражения.

Методика определения включала образование окрашенных продуктов – химически модифицированных ППУ, в результате хемосорбции определяемых веществ на сорбенте в статических условиях, высушивание таблеток ППУ между листами фильтровальной бумаги и измерение величин диффузного отражения в максимумах спектров в изученном диапазоне. Градуировочные графики строили в координатах $F - c$, где F – функция Кубелки-Мунка, а c – концентрация определяемого компонента в растворе.

Определение нитрит-ионов по реакции образования диазотированного ППУ [39]. Для построения градуировочного графика в сосуды для встряхивания с притертыми пробками вводили от 0 до 100 мкг нитрит-ионов, добавляли по 5 мл 5М раствора HCl и воду до общего объема 25 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 30 мин. Таблетки ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение при 380 нм.

Предел обнаружения нитрит-ионов составил 0,02 мкг/мл, что примерно на два порядка ниже его ПДК в водах питьевого и культурно-бытового назначения. Градуировочный график линеен ($\Delta F = 2,38c$, $R^2=0,9973$) в диапазоне 0,1–4 мкг/мл, при относительном стандартном отклонении 0,05. Чувствительность сорбционно-фотометрического определения нитрит-ионов может быть повышена за счет увеличения объема анализируемой пробы. Наклон градуировочных зависимостей увеличивается при увеличении объема анализируемой пробы от 25 и 50 мл, а пределы обнаружения нитрит-ионов при этом уменьшаются от 0,02 до 0,01 мкг/мл соответственно.

Селективность разработанной методики изучена на примере ППУ 5-30. Определению 1 мкг/мл нитрит-ионов не мешают по крайней мере 1000-кратные

количества ионов калия, натрия, хлорида, нитрата, сульфата, дигидрофосфата, ацетата, цитрата, 100-кратные количества ионов магния, кальция, 50-кратные количества ионов никеля, цинка, 25-кратные-ионов меди(II), 10-кратные – ионов аммония, кобальта, железа(III) (в присутствии 0,1 г фторида натрия), 5-кратные марганца(II) (табл. 2.8).

Разработанный способ определения нитрит-ионов применен при анализе вод разного типа. Результаты приведены в табл. 2.9. Они говорят о хорошей правильности и воспроизводимости определения.

Определение нитратов после восстановления до нитритов [39]. В настоящей работе для определения нитрат-ионов применен подход, основанный на переведении их в нитрит-ионы и последующем определении с применением спектроскопии диффузного отражения в виде диазотированного ППУ. Для восстановления нитрат-ионов использовали таблетку-редуктор на основе ППУ (Zn–ППУ–редуктор).

На поверхность таблетки ППУ диаметром 16 мм и высотой 5 мм наносили тонкий слой водоотталкивающего клея марки “Момент”, давали ему немного подсохнуть (оставляли приблизительно на 1–2 мин), после чего по этой поверхности равномерно распределяли цинковую пыль. Полученные таблетки высушивали на воздухе в течение 20–30 мин и аналогичным образом наносили цинковую пыль на другую сторону таблетки. Избыток цинковой пыли удаляли, встряхивая таблетки с 15–20 мл дистиллированной воды в течение 1–2 мин. Общая масса нанесенной цинковой пыли составляла 0,2 г. Для интенсификации анализа восстановление нитрат-ионов и последующее определение нитрит-ионов проводили одновременно при помощи двух таблеток ППУ: таблетки-редуктора и таблетки-реактора, представляющей собой немодифицированный ППУ. Образующиеся в процессе восстановления на таблетке-редукторе нитрит-ионы немедленно вступали во взаимодействие с “таблеткой-реактором”, окрашивая ее в желтый цвет.

Таблица 2.8. Влияние посторонних ионов на сорбционно-фотометрическое определение нитрит-ионов ($V=25$ мл; $m_{\text{ППУ}} = 0,04$ г; $C_{\text{HCl}} = 1\text{M}$; время контакта фаз – 30 мин)

Вещество	Отношение NO_2^- :вещество	Найдено NO_2^- , мкг	$C_{\text{найд.}}/C_{\text{введ.}} \cdot 100\%$
NH_4^+	1:10	23,5	94,0
	1:200	19,0	76,0
Na^+	1:1000	23,5	94,0
Cl^-	1:1000	23,5	94,0
NO_3^-	1:1000	24,9	99,6
K^+	1:1000	23,5	94,0
Цитрат	1:1000	25,8	103,2
H_2PO_4^-	1:1000	23,7	95,0
SO_4^{2-}	1:1000	22,4	91,0
Ацетат	1:1000	27,1	108,2
Cu^{2+}	1:10	27,2	108,7
	1:25	24,0	96,0
	1:50	21,8	87,1
	1:100	21,2	84,7
Ni^{2+}	1:20	23,4	93,6
	1:50	25,9	103,5
Fe^{3+} $\text{Fe}^{3+} + 0,1\text{г NaF}$	1:4	22,6	90,2
	1:10	38,5	153,9
	1:5	25,5	101,8
	1:10	25,0	100,0
Al^{3+} $\text{Al}^{3+} + 0,03\text{г NaF}$	1:5	25,3	101,3
	1:10	24,6	98,4
	1:50	19,5	78,0
	1:20	26,5	106,0
Mn^{2+}	1:1	25,5	101,8
	1:5	25,5	101,8
Co^{2+}	1:5	22,8	91,1
	1:10	22,4	89,8
	1:50	21,5	85,8
Zn^{2+}	1:10	25,5	101,8
	1:50	25,5	101,8
Mg^{2+}	1:100	24,7	98,8
Ca^{2+}	1:100	24,9	99,6
Гуминовые и фульвокислоты	1:20	24,9	99,5

Таблица 2.9. Результаты определения нитрит-ионов с использованием ППУ и спектроскопии диффузного отражения в водах разного типа (n = 3, P = 0,95)

Объект анализа	Найдено методом СДО, мкг/мл	s_T	Найдено независимым методом, мкг/мл	s_T
Водовыпуск с коллектора Нового Арбата	0,9 ± 0,2	0,09	0,87 ± 0,04*	0,02
Люберецкая станция аэрации, выпуск	1,0 ± 0,2	0,09	-	-
р. Москва, выше выпуска, пос. Заозерье	0,48 ± 0,07	0,06	-	-

*Спектрофотометрическое определение с реактивом Грисса

Проведено сравнение эффективности Zn–ППУ–редуктора, описанного в настоящей работе, с другим способом восстановления нитрат-ионов, основанном на использовании металлического кадмия. Так, например, согласно методическим рекомендациям фирмы “Люмэкс”, прилагаемым к аттестованной методике определения нитрат-ионов люминесцентным методом, для этой цели рекомендуют использовать 5 г гранул металлического кадмия. Установлено, что не наблюдается никаких различий при замене одного восстановителя на другой. Время установления равновесия, интервал концентраций HCl, отвечающий максимальному значению F_{380} , и сами значения F_{380} полностью совпадают с соответствующими значениями, полученными с применением Zn–ППУ–редуктора, что свидетельствует о количественном восстановлении нитрат-ионов до нитрит-ионов.

На основании экспериментальных данных предложен способ определения нитратов. Для построения градуировочного графика в сосуды для встряхивания помещали от 0 до 1200 мкг нитрат-ионов, добавляли по 5 мл 0,5 М HCl и воду до общего объема 25 мл. В каждый сосуд помещали Zn–ППУ–редуктор и таблетку ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали сосуды в течение 30 мин. Таблетки диазотированного ППУ вынимали,

высушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли диффузное отражение при 380 нм.

Рассчитаны аналитические характеристики определения. Предел обнаружения нитрат-ионов составил 2 мкг/мл, диапазон определяемых содержаний: 6–60 мкг/мл при относительном стандартном отклонении 0,07 ($c=24$ мкг/мл).

В табл. 2.10 приведены результаты изучения влияния посторонних компонентов на определение нитрат-ионов предлагаемым способом. Как видно из данных, представленных в табл. 2.10, определению 24 мкг/мл нитрат-ионов не мешают по крайней мере 1000-кратные количества Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , 100-кратные – Mg^{2+} , Ca^{2+} , 50-кратные – Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . Сильное влияние оказывают, как и ожидалось, мочевина и нитрит-ионы. Так, в присутствии 2 мкг/мл нитрит-ионов погрешность определения нитрат-ионов составляет +68 %, а в присутствии 2,4 мг/мл мочевины – -80 %.

Таблица 2.10. Влияние посторонних веществ на сорбционно-фотометрическое определение нитрат-ионов (введено 24 мкг/мл NO_3^-)

Ион, Вещество	Отношение NO_3^- : ион	Найдено NO_3^- , мкг/мл	$c_{\text{найд.}}/c_{\text{введ.}} \cdot 100\%$
Na^+ , K^+	1:1000	25,4	105,8
Cl^-	1:1000	24,2	100,8
SO_4^{2-}	1:1000	24,1	100,5
Mg^{2+}	1:100	22,4	93,4
Ca^{2+}	1:100	22,5	93,7
Ni^{2+}	1:50	22,5	93,7
Co^{2+}	1:50	22,4	93,4
Zn^{2+}	1:50	22,2	92,5
Мочевина	1:100	4,7	20,0
NO_2^-	1:0,025	26,0	108,3
	1:0,083	40,3	167,9

Кроме перечисленных в таблице веществ, определению нитрат-ионов не мешают гуминовые и фульвокислоты в количествах, реально присутствующих в природных водах (20 мкг/мл).

Способ применен для определения нитрат-ионов в почвенных вытяжках. Образец почвы был отобран из верхнего слоя почвы в парке МГУ. Водные вытяжки готовили по методике, описанной в [55, 56]. Навеску почвы (4 г) заливали 20 мл дистиллированной воды, встряхивали на механическом шейкере в течение 5 мин, давали отстояться и фильтровали через бумажный фильтр. Далее проводили определение как описано выше. Результат приведен в табл. 2.11, он хорошо согласуется с результатом, полученным методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

Также проведено определение нитрат-ионов в овощах – капусте и огурцах. Определение проводили из водных вытяжек овощей, которые готовили экстрагированием мезги дистиллированной водой в соотношении 1:1 по методике, описанной в [57]. Навеску овощей массой 10 г для капусты и 20 г для огурцов измельчали, заливали равным объемом дистиллированной воды (10 и 20 мл соответственно) и экстрагировали нитрат-ионы, встряхивая сосуды на механическом шейкере в течение 60 мин. Образовавшуюся суспензию фильтровали в колбу емкостью 25 мл и разбавляли водой до метки. Аликвотные части раствора (1 мл) помещали в колбу емкостью 25 мл и проводили определение нитрат-ионов по методике, описанной выше. Результаты определения также приведены в табл. 2.11.

Таблица 2.11. Результаты определения нитрат-ионов в образцах почв и овощей (n = 3, P = 0,95)

Объект анализа	Найдено предлагаемым методом, мкг/г	s_T	Найдено независимым методом, мкг/г	s_T
Почва	20 ± 4	0,09	19 ± 2*	0,04
Огурец	400 ± 60	0,06	420 ± 70*	0,07
Капуста (листья)	33 ± 4	0,05	-	-
Капуста (кочерыжка)	187 ± 5	0,01	-	-

*Ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием

Определение ароматических аминов по реакции азосочетания с пенополиуретаном. Определение соединений, содержащих первичную ароматическую амногруппу, по реакции их диазотирования и последующего азосочетания с подходящим реагентом-азосоставляющей является широко распространенным подходом в спектрофотометрии. В настоящей работе показана возможность использования данного подхода в случае, когда в роли азосоставляющей выступают концевые толуидиновые группы ППУ с последующей регистрацией сигнала в фазе полимера методом спектроскопии диффузного отражения.

Для построения градуировочных графиков в сосуды для встряхивания с притертыми пробками вводили от 0 до 100 мкг 4-нитроанилина или 1-нафтиламина и от 0 до 50 мкг риванола, добавляли воду до 3 мл, по 1 мл водного раствора нитрита натрия, содержащего 100 мкг/мл нитрит-ионов, и по 1 мл 5М раствора HCl. Ароматические амины диазотировали в течение 10 мин. Затем в каждую пробирку добавляли по 5 мл 2 М раствора Na₂CO₃ (pH ~ 9) и по одной таблетке ППУ. Сосуды встряхивали в течение 40 минут. Окрашенные таблетки ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение в максимуме поглощения в изученном диапазоне. Градуировочные графики строили в координатах ΔF – с, где с – концентрация амина в растворе, мкг/мл. Аналитические характеристики приведены в табл. 2.12.

Пределы обнаружения лежат на уровне 0,5–1 мкг/мл независимо от природы ароматического амина, а градуировочные графики линейны в диапазоне 3–100 мкг/мл для 4-нитроанилина и 1-нафтиламина и в диапазоне 2–50 мкг/мл для риванола.

Таблица 2.12. Аналитические характеристики сорбционно-фотометрического определения 4-нитроанилина, 1-нафтиламина и риванола с применением пенополиуретана в качестве азосоставляющей (n=3, P=0,95)

Ароматический амин	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	c _{min} , мкг/мл
4-Нитроанилин	y = 0,31с, R = 0,9995	3 – 100	1
1-Нафтиламин	y = 0,38с, R = 0,9984	3 – 100	1
Риванол	y = 0,60с, R = 0,9995	2 – 50	0,5

Определение ароматических альдегидов [53]. Проведенное исследование реакций конденсации ППУ с ароматическими альдегидами, позволяет рекомендовать ППУ в качестве твердого полимерного хромогенного реагента для определения соединений этого класса с применением спектроскопии диффузного отражения.

Перспективность этого подхода проиллюстрирована на примере определения бензальдегида, 3-нитробензальдегида, 4-нитробензальдегида, 4-диметиламинобензальдегида, 4-диметиламинокоричного альдегида и ванилина. Для построения градуировочных графиков в сосуды для встряхивания с притертыми пробками, содержащие различные количества определяемого альдегида, вводили оптимальное количество соляной кислоты и добавляли воду до общего объема 5 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и выдерживали в ультразвуковой ванне (а в случае 4-НБА встряхивали на механическом шейкере) в течение времени, необходимого для достижения хемосорбционного равновесия. Таблетки ППУ, модифицированные ароматическими альдегидами, вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение в максимуме поглощения в изученном диапазоне. Градуировочные графики строили в координатах $\Delta F - c$, где c – концентрация ароматического альдегида в растворе, мг/мл, ΔF – разность функций Кубелки-Мунка основания Шиффа и контрольного образца ППУ.

В табл. 2.13 приведены аналитические характеристики способов определения. Из представленных данных видно, что чувствительность определения ароматических альдегидов зависит от их природы. Значения тангенсов угла наклона линейных участков зависимостей увеличиваются в ряду: бензальдегид < 3-нитробензальдегид < ванилин < 4-диметиламинобензальдегид < 4-нитробензальдегид < 4-диметиламинокоричный альдегид.

Проверку правильности определения осуществляли методом «введено-найдено» на дистиллированной воде. Результаты приведены в табл. 2.14. Во всех случаях, кроме бензальдегида, была достигнута хорошая правильность ($R = 90-96\%$), а относительное стандартное отклонение не превышало 0,08.

Таблица 2.13. Аналитические характеристики определения ароматических альдегидов с помощью пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения

Ароматический альдегид	Уравнение градуировочного графика ($y=k \cdot c$; c , мг/мл)	ДОС, мкг/мл	C_{\min} , мкг/мл
БЗ	$y = 4,36c$, $R=0,9967$	30 – 700	10
3-НБА	$y = 33,4c$, $R=0,9971$	6 – 700	2
4-НБА	$y = 72,6c$, $R=0,9951$	2 – 200	0,7
ДМАБА	$y = 40,2c$, $R=0,9953$	3 – 400	1
ДМАКА	$y = 218c$, $R=0,9996$	0,6 – 100	0,2
В	$y = 29,6c$, $R=0,9975$	5 – 250	1,8

Таблица 2.14. Проверка правильности определения ароматических альдегидов методом «введено - найдено» на фоне дистиллированной воды ($n=3$, $P=0,95$)

Ароматический альдегид	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	$C_{\text{найд.}}/C_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_T
БЗ	0,20	0,24±0,02	120	0,04
3-НБА	0,20	0,19±0,03	95	0,07
4-НБА	0,20	0,19±0,01	95	0,02
ДМАБА	0,40	0,38±0,05	95	0,05
ДМАКА	0,10	0,09±0,02	90	0,08
В	0,10	0,096±0,003	96	0,01

Разработанная методика применена для определения ванилина в образцах ванильного сахара и ванилина кристаллического. В торговую сеть поступают два вида продукции, содержащие ванилин: ванилин кристаллический и ванильный сахар. Согласно ГОСТ 16599 – 71 в состав ванилина кристаллического должно входить 98,5 % основного вещества, тогда как в ванильном сахаре ванилин содержится на уровне 1 – 2 %, а основным веществом является сахароза.

В нашей работе было изучено мешающее влияние сахарозы при определении ванилина с использованием ППУ. Результаты представлены в табл. 2.15, из которой видно, что сахароза по крайней мере вплоть до соотношения 1:100 не оказывает влияния на определение ванилина.

По разработанной методике проведено определение ванилина в 5 образцах ванилина кристаллического различных фирм-производителей (табл. 2.16) для определения содержания в них основного вещества. Навеску образца 0,25 г растворяли в 25 мл дистиллированной воды. К аликвоте объемом 2 мл добавляли 1,2 мл 5М HCl и воду до общего объема 5 мл. Далее поступали, как описано выше при построении градуировочного графика. Результаты определения ванилина в промышленных образцах ванилина кристаллического приведены в табл. 2.16. Полученные данные говорят о несоответствии в большинстве случаев продукции, поступающей в продажу, ГОСТу.

Таблица 2.15. Влияние сахарозы при определении ванилина по реакции конденсации с ППУ (n=3, P=0,95)

Отношение В:сахароза	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	$c_{\text{найд.}}/c_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_{Γ}
1:1	0,20	0,21±0,01	105	0,03
1:10	0,20	0,21±0,02	105	0,05
1:100	0,20	0,20±0,02	100	0,05

Таблица 2.16. Результаты анализа образцов ванилина (n=3, P=0,95)

№ образца	Фирма-изготовитель	Содержание ванилина, %	s_{Γ}
1	ЗАО «Агроимпорт»	80 ± 10	0,05
2	ООО «Тереза Пак»	18 ± 2	0,11
3	ООО «Вега-ТУ»	54 ± 7	0,05
4	ООО «Компания Ин Чай»	21 ± 3 25 ± 4*	0,05 0,1*
5	ООО «ПрофАгроТехника»	33 ± 2	0,03

*определение проводили по методу добавок

* * *

Таким образом, обоснован новый подход в анализе методом спектроскопии диффузного отражения, основанный на применении пенополиуретана в качестве твердофазного хромогенного реагента. Данная возможность реализуется благодаря наличию в структуре этого полимера концевых толуидиновых групп, которые проявляют химические свойства первичных ароматических аминов. Установлено, что эти группы вступают в различные гетерогенные химические реакции, например, диазотирования нитрит-ионами, азосочетания с диазотированными ароматическими аминами, конденсации с ароматическими альдегидами, которые протекают с образованием интенсивно окрашенных продуктов. Возникновение спектральных изменений в видимой области спектра обусловлено наличием системы сопряженных π -связей в структуре концевых толуидиновых групп пенополиуретана, которая увеличивается при протекании указанных взаимодействий. Поэтому на спектральные и химико-аналитические характеристики продуктов взаимодействия оказывает влияние наличие в составе аналита сопряженных π -связей и электронные эффекты заместителей. При этом наблюдается соответствие классическим представлениям теории спектрофотометрических органических реагентов.

На основании проведенного исследования показана принципиальная возможность использования пенополиуретана для определения соединений указанных классов методом спектроскопии диффузного отражения. В частности, разработаны способы определения ароматических аминов, ароматических альдегидов и нитрит-ионов.

Важными достоинствами пенополиуретана в роли твердофазного хромогенного реагента являются удобство в использовании, отсутствие собственной окраски, невысокая стоимость и экологическая безопасность.

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. Нами установлено [58], что подобно диазотированным ароматическим аминам, этот материал химически весьма активен в отношении соединений, содержащих центры с повышенной локализацией электронной плотности, и участвует в реакциях азосочетания с образованием интенсивно окрашенных азосоединений. В аналитической химии реакции азосочетания широко используют для спектрофотометрического определения различных соединений-азосоставляющих, важнейшими из которых являются ароматические амины и фенолы, а также нитрит-ионов. Важными особенностями этих реакций является легкость их протекания в водном растворе, высокая скорость и интенсивная окраска образующихся продуктов.

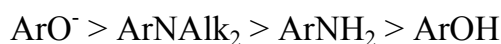
В настоящей главе детально рассмотрены результаты исследований реакций азосочетания диазотированного ППУ с органическими соединениями различных

классов и обоснована возможность использования диазотированного ППУ в роли твердофазного хромогенного реагента в реакциях азосочетания при определении органических соединений и нитрит-ионов методом спектроскопии диффузного отражения.

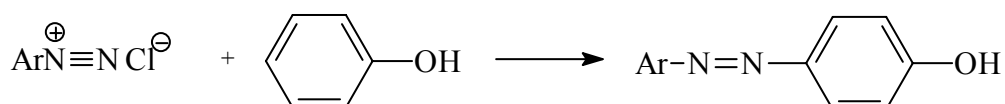
3.1. Общие сведения о реакциях азосочетания и их применении в аналитической химии

Реакция азосочетания является важнейшей реакцией, в которую вступают соли диазония. Катионы диазония являются электрофилами, однако, как электрофилы, не обладают большой активностью и способны атаковать ароматическое ядро только в том случае, когда оно содержит такие сильные электронодонорные заместители как OH, NH₂, NHR, NR₂ и O⁻.

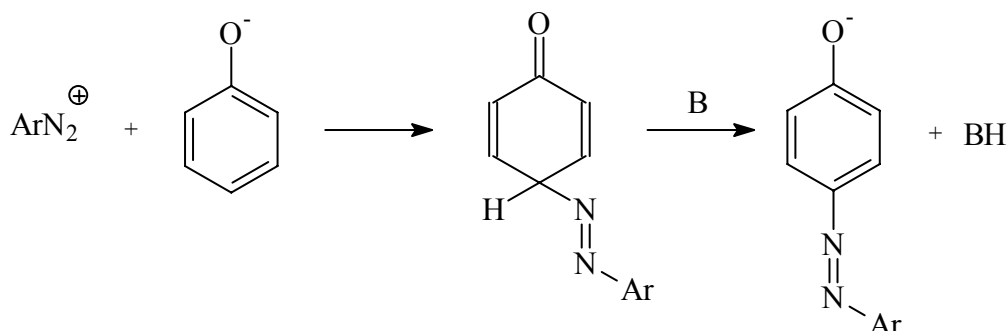
Азокомпоненты по способности к азосочетанию можно расположить в следующий ряд [34]:



Обычно диазогруппа вступает в пара-положение к имеющемуся в арене активирующему заместителю – амино- или гидроксигруппе, а когда это положение занято, атака происходит в орто-положение.



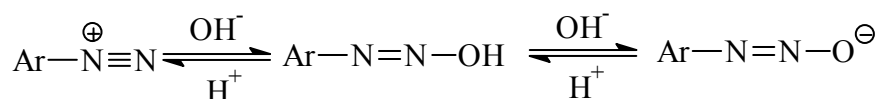
Реакция протекает как обычное электрофильное замещение в ароматическом ядре – образуется π-комплекс арена с электрофилом (катионом диазония), переходящий затем в σ-комплекс, из которого удаляется протон, и образуется продукт замещения – соответствующее азосоединение [59].



Ароматические амины, вступающие в реакцию диазотирования в виде диазопроизводных, называют диазосоставляющими, а реагенты, содержащие донорные центры – азосоставляющими. Время диазотирования как правило составляет 15 – 20 минут. Активность катиона диазония зависит от величины положительного заряда на крайнем атоме азота, индуцированного соседними атомами азота, и переменным отрицательным зарядом, возникающем благодаря сопряжению между диазониевой группой и ядром с различными заместителями [59].

Азосочетание представляет собой процесс, протекающий во времени, при этом скорость азосочетания при прочих равных условиях зависит от природы соли диазония. Скорость в зависимости от природы соли диазония уменьшается в следующей последовательности [60]: 4-нитроанилин, сульфаниловая кислота, 4-броманилин, анилин, *n*-толуидин, *n*-анизидин. Относительно большая скорость азосочетания в реакциях с диазотированным 4-нитроанилином является одной из причин очень частого его применения в качестве диазосоставляющей.

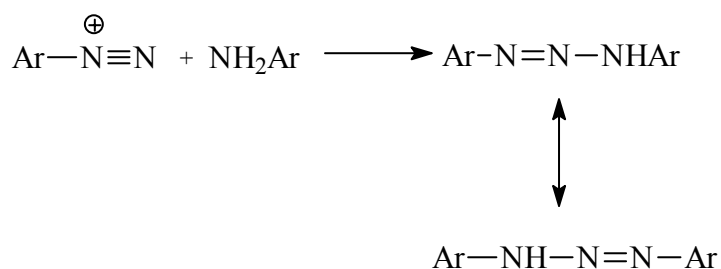
Характер протекания реакции азосочетания в большой степени зависит от рН и наличия заместителей в молекулах диазо- и азо-компонентов. Важно также учитывать, что катион диазония может претерпевать изменения при изменении рН. Так, при действии щелочи диазокатион последовательно реагирует с одним, а затем со вторым эквивалентом гидроксид-ионов, превращаясь в анион диазотата. Это кислотно-основное равновесие устанавливается чрезвычайно быстро и имеет ряд характерных особенностей. Первой стадией во взаимодействии катиона диазония со щелочью является присоединение гидроксила и образование ковалентного дигидрата, вторая стадия заключается в ионизации диазогидрата под влиянием второго гидроксила, отрывающего от него протон [36].



Установлено, что после моментально устанавливающегося равновесия между диазокатионом и диазотатом в процесс вступает новый фактор – перегруппировка одного пространственного изомера иона в другой [37]. Син-диазотат, обладающий большей основностью, перегруппировывается в анти-

диазотат с меньшей основностью. При этом, чем сильнее кислота Льюиса, из которой получится син-диазотат, тем скорее и легче проходит перегруппировка. Наоборот, чем основнее исходный амин для приготовления диазосоединения (и, следовательно, слабее полученная из него кислота Льюиса), тем труднее идет перегруппировка.

Другой побочный процесс, который может протекать во время азосочетания – образование триазенов. В среде, близкой к нейтральной, катионы диазония электрофильно атакуют неподеленную пару электронов первичной аминогруппы [34]:



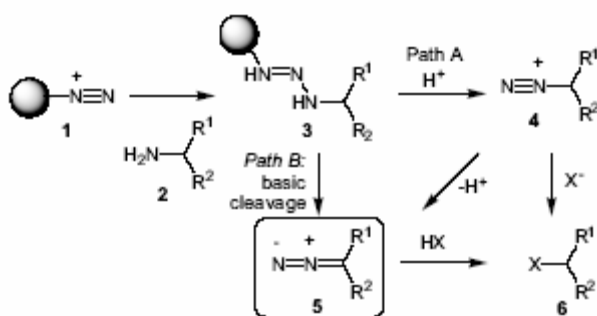
Если в качестве азокомпонента применяется амин, то реакцию проводят в слабокислой среде. Это связано с тем, что в нейтральной или слабощелочной средах ароматические амины выпадают в осадок, и реакционная среда становится гетерогенной, кроме того, реакция идет в этом случае по аминогруппе с образованием триазенов [61, 62]. В сильнокислой среде практически весь амин находится в растворе в виде соли и, поскольку аммонийный атом азота является сильным акцептором электронов, реакция азосочетания будет происходить только по мере гидролиза соли амина до свободного основания, то есть очень медленно. В сильнощелочной среде свою активность теряет уже соль диазония, переходящая в этих условиях в диазотат, не обладающий электрофильными свойствами и неспособный вступать в реакцию азосочетания в качестве диазосоставляющей [34].

Фенолы вводят в реакцию азосочетания в слабощелочной среде. В этих условиях они находятся в виде фенолятов, которые чрезвычайно активны в отношении электрофилов. На область оптимальных значений pH влияет положение заместителей азо- и диазокомпонентов. Электроноакцепторные заместители диазосоединений способствуют протеканию реакции при более низких значениях pH. В азокомпоненте электроноакцепторные заместители (-NO₂, -COOH, -Cl, -SO₃H) понижают способность к реакции, электронодонорные (-

CH₃, -OH, -NH₂), в свою очередь, – повышают. Наблюдается следующая зависимость: чем нуклеофильнее заместитель азокомпонента, тем уже область значений pH, в которой протекает реакция [32]. В некоторых системах реакция азосочетания сопровождается побочными процессами, например, взаимодействием азокрасителей с избытком диазореагента с образованием диазо-*o*-эфиров [63].

Реакции азосочетания нашли довольно широкое применение и в химии высокомолекулярных соединений. Их используют для химической модификации поверхности твердых тел. Известным способом модификации ароматического ядра полистирола является нитрование с последующим восстановлением нитрогруппы. Аминополистирол легко диазотируется в солянокислом растворе нитритом натрия с образованием катиона диазония, который в свою очередь вступает в реакцию азосочетания с различными органическими аналитическими реагентами. При этом получают сорбенты с хелатообразующими группами, привитыми к стирол-дивинилбензольной матрице путем образования связи —N=N— [64 – 68]. Описано применение хелатообразующих сорбентов, синтезированных путем химической прививки к амберлиту XAD-2 8-оксихинолина и его производных [69], *o*-ванилинтиосемикарбазона [70], нитрозо R соли [71], салициловой [72], тиосалициловой [73, 74], 3,4-дигидроксibenзойной [75] и хромотроповой [74] кислот и др. Известно, что анилиновые группы, привитые к кремнезему, также легко вступают в реакцию диазотирования [76].

Авторами [77] показано, что полимеры, модифицированные диазониевыми группами, взаимодействуют с первичными алифатическими аминами, приводя к образованию триазенов, которые могут быть использованы для алкилирования кислот и синтеза алкилгалогенидов в соответствии со схемой:



Полимеры, модифицированные триазенами, с успехом используются в твердофазном органическом синтезе для связывания аминов [78].

Введение диазогруппы путем диазотирования ароматической аминогруппы нитрит-ионами – является также весьма распространенным приемом активации полимерных носителей перед получением ковалентно иммобилизованных ферментов [61, 62, 79]. В последнее время с использованием реакции азосочетания получены полимеры с привитыми азокрасителями, нашедшие применение в качестве новых хромофорных материалов [80 – 85].

В аналитической химии реакцию азосочетания используют для определения различных органических веществ – ароматических аминов, фенолов, – а также нитрит-ионов, участвующих на стадии диазотирования. Рассмотрим отдельные примеры такого использования.

Определение ароматических аминов. Можно выделить два варианта определения ароматических аминов в виде азосоединений, различающиеся тем, что определяемый амин может вступать в реакцию азосочетания либо в качестве диазосоставляющей, либо в виде азосоставляющей. Первый вариант основан на том, что определяемый амин сначала диазотируют, а затем сочетают с каким-либо другим амином или фенолом. В качестве азосоставляющих применяют самые разнообразные фенолы и ароматические амины, такие, например, как 1-нафтиламин или его N-замещенные [32]. Этот вариант использовали для определения лекарственных препаратов, производных 4-аминобензойной и сульфаниловой кислот, которые сначала диазотировали, а затем сочетали с N-(нафтил-1)этилендиамином [86], 1-нафтолом [87] или 2-нафтолом [88]. С использованием этого подхода разработана методика определения гербицидов “Изопротурон” и “Метоксурон”, основанная на щелочном гидролизе гербицидов до соответствующих ароматических аминов, диазотировании образовавшихся аминов и последующем сочетании с этилацетоном [89].

Во втором, более распространенном варианте, определяемый ароматический амин сочетают с диазотированным амином-реактивом. В этом случае определяемый амин реагирует как азосоставляющая. В качестве реактива часто используют диазотированную сульфаниловую кислоту, известную под названием реактива Эрлиха, и диазотированный 4-нитроанилин [32]. Разработан метод определения анилина, основанный на сочетании этого амина с диазотированным 4-нитроанилином [90]. Чувствительность определения анилина возрастает в

присутствии бромида цетилтриметиламмония, градуировочный график линеен в интервале 0,2 – 2,4 мкг/мл. В работе [91] диазотированный 4-нитроанилин использовали для определения лекарственных препаратов теофиллина и аминофиллина (эуфиллина). Описаны фотометрические методики определения 1-нафтиламина, основанные на реакции азосочетания с диазотированными 3,5-дихлоранилином [92], 4-аминоацетофеноном [93], 4-аминобензофеноном [94] и сульфизомидином [95].

Определение фенолов и нафтолов. Предложено огромное количество аналитических форм азосоединений, пригодных для определения фенолов и нафтолов, различающихся условиями образования: кислотностью среды, временем образования, селективностью реакции и ее аналитическими характеристиками – чувствительностью, контрастностью, а также наличием или отсутствием таких дополнительных операций, как экстракция или сорбция. В виде азосоединений определяют фенолы со свободным орто- или пара-положением.

При выборе аналитической формы азосоединения руководствуются известной высокой реакционной способностью исходных компонентов. В качестве диазосоставляющей предложены: сульфаниловая кислота, сульфаниламид, 4-нитроанилин, 1-нафтиламин [32], хлоргидрат гидразона 3-метил-2-бензотиазолинона [96], 4-аминоантипирин [97, 98], 4-аминофенол [99], тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония [19, 99, 100].

При выборе азосоединений необходимо учитывать безвредность, устойчивость исходных веществ и конечных продуктов, кинетику образования и химико-аналитические свойства азосоединений: растворимость, поглощение в различных областях спектра (контрастность), селективность определения, а также наличие кислотно-основных и таутомерных превращений, влияющих на условия определения (среда, pH) и воспроизводимость результатов [32].

Общим недостатком определения фенолов и нафтолов в форме азосоединений является не очень хорошая селективность методик. Кроме того, проведение анализа затрудняет нестабильность диазониевых солей. Этот недостаток можно устранить, используя стабильные соли диазония. Устойчивость солей диазония повышают путем введения в молекулу больших анионов, таких, например, как тетрафторборат (BF_4^-) или анионов некоторых комплексных кислот [32]. В работе [101] проведено систематическое исследование 47 диазосоставляющих, образующих устойчивые соли диазония. Показано, что

некоторые из изученных сухих солей диазония могут храниться долгое время, что существенно упрощает анализ.

С применением солей диазония разработаны методики определения фенолов и нафтолов в воздухе на уровне ПДК. Мешающее влияние оказывают нитросоединения, ароматические и алифатические альдегиды, кетоны и нитрилы.

Во многих случаях перед фотометрическим определением фенолов и нафтолов необходима стадия концентрирования, как правило, экстракция органическими растворителями с последующей реэкстракцией растворами щелочей или сорбция с последующей десорбцией органическими растворителями. В большинстве случаев окрашенные производные получают в реэкстракте. Разработан комплекс экстракционно-фотометрических методик определения 1- и 2-нафтолов и их суммы [98]. В качестве экстрагентов применяют гексановые и гексан-гексанольные растворы триалкилфосфатов и триалкилфталатов. Суммарное содержание нафтолов определяют по реакции азосочетания с 4-аминоантипирином. Для селективного определения 1-нафтола в присутствии 2-нафтола в качестве экстрагента предложено использовать пропионовую кислоту, а в качестве фотометрического реагента – фенилдиазоний. В присутствии пропионовой кислоты 2-нафтол не образует азосоединений. Определению 1-нафтола не мешает 5-кратный избыток 2-нафтола, погрешность определения не превышает 10%. Предложен способ определения 1- и 2-нафтолов на фоне фенола. В качестве диазокомпонента использована диазотированная сульфаниловая кислота, с которой нафтолы образуют окрашенные соединения как в кислой, так и в щелочной средах, в то время как фенолы такие соединения образуют только в щелочной среде. Предлагаемые методики селективны, не требуют дорогостоящего оборудования. К недостаткам следует отнести использование органических растворителей и канцерогенных реагентов.

В случае сорбционно-фотометрического определения фенолов и 1-нафтола [19, 100] с использованием пенополиуретанов стадии концентрирования и образования окрашенного соединения протекают одновременно, что сокращает время анализа. Методики основаны на сорбции окрашенных азопроизводных фенолов, образующихся по реакции с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония, таблеткой ППУ и их определении непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения.

Определение нитрит-ионов. Большинство методик определения нитрит-ионов основано на использовании различных модификаций реакции Грисса. В качестве реагентов Грисс предложил сульфаниловую кислоту и 1-нафтиламин ($\epsilon_{\text{мол}}=3,3 \times 10^4$, $\lambda_{\text{max}}=520$ нм). Однако образующийся продукт 1-(4-аминонафтил)азобензол-4-сульфо кислота трудно растворим, что существенно затрудняет применение этой реакции в фотометрическом анализе [102].

За последнее десятилетие предложено более 30 аналитических форм азосоединений, различающихся условиями образования, селективностью реакции и ее аналитическими характеристиками, а также наличием или отсутствием таких дополнительных операций, как экстракция или сорбция. В качестве азосоставляющей достаточно часто применяют N-(1'-нафтил)-этилендиамин, который сочетается с различными диазотированными аминами: сульфаниловой кислотой, сульфаниламидом [103], 4-нитроанилином [104], аминифенилмеркаптоуксусной кислотой [105], риванолом [106], 4-аминоацетофеноном [107]. Растворы устойчивы от 5 до 48 часов, $\epsilon=4,65 \times 10^4 - 5 \times 10^4$, диапазон определяемых содержаний 0,02 – 0,75 мг/л. Кроме того, в качестве азосоставляющей предложена 1-аминонафталин-8-сульфо кислота, которую сочетают с диазотированным 1-нафтиламином [108]. Градуировочный график линеен в интервале концентраций $8 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$ М (0,04 – 2,3 мг/л), $\epsilon=2,6 \times 10^4 - 4 \times 10^4$.

Аналитическое значение имеют реакции, где в качестве диазокомпонентов описаны 2-, 3-, 4-нитроанилины, 3-амино-5-сульфосалициловая кислота, 2-нитро-4-аминотолуол, 4-аминотолуол-2,5-дисульфо кислота, 2-аминотиазол, в качестве азокомпонентов – пирокатехин, резорцин, пирокатехиндисульфо кислота (тирон), сульфосалициловая и хромотроповые кислоты [38]. Известны реакции сочетания 1-нафтола с солью диазония 4-нитроанилина [109], 4-аминобензотрифторида [110] или 4-амино-1-нафталин-сульфо кислоты [111]. Резорцин сочетают с 4-аминоацетофеноном [112], 4-нитроанилин – с 8-оксихинолином [113] или ацетилацетоном [114], 4-диаминодифенилсульфон – с дифениламином [115], сульфаниловую кислоту – с хромотроповой кислотой [116]. В качестве самостоятельных реагентов, выступающих в роли диазо- и азо-компонентов, известны 8-амино-1-нафтол-5-сульфо кислота [117], 1-амино-4-

нафталинсульфоновая кислота [118], дифениламин [119] ($\epsilon=0,25 \times 10^4 - 6,9 \times 10^4$, предел обнаружения до 1 мкг/л).

Чувствительность определения нитрит-ионов по реакции Грисса может быть повышена за счет проведения концентрирования образующегося продукта. В ряде работ японских ученых [120 – 123] для концентрирования азопроизводных предложено использовать колонку, заполненную нафталином, модифицированным тетрадецилдиметилбензиламмоний иодидом. Сульфаниламид и его производные диазотируют нитритом в солянокислой среде, переводят в азосоединения с 1-нафтол-4-сульфонатом натрия и сорбируют образующиеся продукты на колонке. При этом анион азокрасителя обменивается с иодидом. После концентрирования азосоединение элюируют 5 мл диметилформамида и измеряют оптическую плотность. Пределы обнаружения нитрит-ионов составляют 1 нг/мл. Определению не мешают 30000-кратные количества сульфата, дигидрофосфата, цитрата, хлорида натрия и калия; 5000-кратные количества карбоната и тартрата натрия; 300-кратные количества Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} после маскирования ЭДТА.

В проточно-инжекционном методе с фотометрическим детектированием для определения NO_2^- применяют N-(1'-нафтил)-этилендиамин и сульфаниламид [124, 125], 4-аминоацетофенон и 3-фенилендиамин [126], 4-нитроанилин и резорцин [127], азиновые красители [128]. Метод характеризуется производительностью до 120 проб в час.

В работе [129] предложена проточно-инжекционная система для определения нитрит-ионов после предварительного концентрирования азосоединения, образованного сочетанием диазотированного сульфаниламида с N-(1'-нафтил)-этилендиамином, на колонке, заполненной сорбентом – силикагелем С-18. Азосоединение десорбируют метанолом и определяют фотометрически. Диапазон определяемых содержаний нитрит-ионов составляет 13 – 160 или 0,8 – 20 нг/мл при объеме анализируемой пробы 1 мл или 10 мл, соответственно.

Описана [116] методика твердофазно-спектрофотометрического определения нитрит-ионов, основанная на образовании азокрасителя в фазе анионообменников, модифицированных сульфаниловой и хромотроповой кислотами, и измерении оптической плотности окрашенного соединения в фазе сорбента. Предел обнаружения составил 0,5 мкг/л. Удачным оказалось сочетание сорбционного концентрирования на пенополиуретане азосоединения, образованного

диазотированным 4-нитроанилином и 1-нафтолом, с прямым измерением светопоглощения твердой фазы [109]. Диапазон определяемых содержаний равен 5-40 нг/мл при объеме анализируемой пробы 100 мл.

Зачастую основным недостатком определения нитрит-ионов по реакции образования азокрасителей, является двухстадийность. С практической точки зрения двухкратное введение реактивов, регулирование рН и температуры в процессе реакции неудобно, особенно при их определении в потоке, когда количество операций при анализе является важнейшим лимитирующим фактором. Наряду с определением нитритов по методу Грисса существует альтернативный подход, основанный на реакциях диазотирования риванола [106], сафранина [130], 4-метил-7-аминокумарина [131] и 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)порфирина [132]. Предел обнаружения с использованием порфирина составляет 0,18 нг/мл.

Реакции диазотирования и азосочетания положены в основу различных тест-методов определения нитрит-ионов [133 – 135].

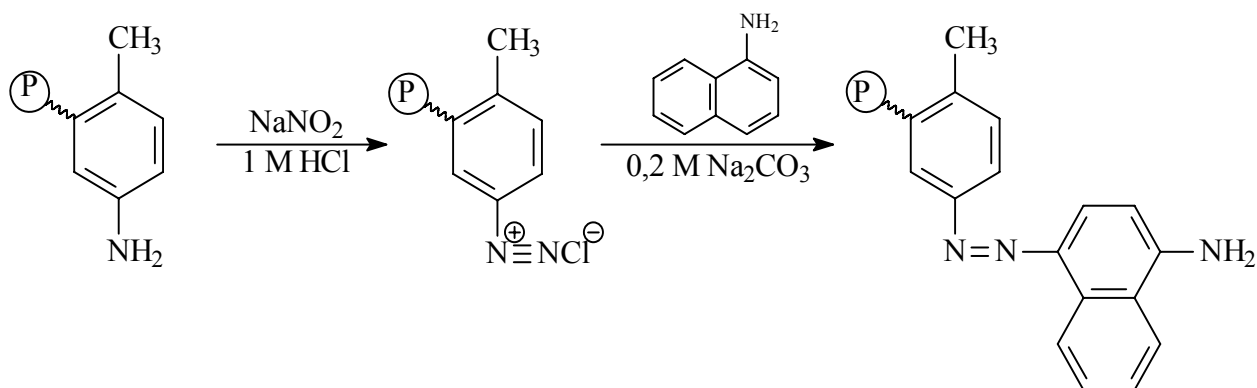
* * *

Анализ литературных данных указывает на то, что реакции азосочетания, открытая Гриссом в 1858 г., нашла широкое применение в аналитической химии для определения органических веществ. Круг веществ, способных взаимодействовать с солями диазония с образованием интенсивно окрашенных продуктов, очень широк. Образование азосоединений представляет собой одну из основных реакций, применяемых при фотометрическом, сорбционно-спектроскопическом и тест-определении нитрит-ионов, ароматических аминов, фенолов и других соединений.

Несмотря на большое число работ, посвященных аналитическому применению реакций азосочетания, до сих пор остается актуальным поиск новых форм диазосоединений. Это обусловлено тем, что используемые на стадии диазотирования ароматические амины зачастую канцерогенны, а образующиеся диазониевые соли отличаются крайней неустойчивостью. Кроме того, перспективным представляется совмещение осуществления аналитической реакции азосочетания со стадией концентрирования и определения, что существенно сократит число операций и упростит анализ, увеличив при этом его чувствительность и воспроизводимость.

3.2. Исследование реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана с органическими соединениями различных классов

Схема реакций азосочетания с участием диазотированного ППУ включает диазотирование концевых толуидиновых групп нитритом натрия в кислой среде с последующим сочетанием диазотированного ППУ с различными азосоставляющими:



С целью выявления азосоставляющих, вступающих в реакцию азосочетания с диазотированным ППУ, выбора среди них наиболее эффективных с точки зрения химико-аналитических характеристик образующихся продуктов, а также разработки сорбционно-спектроскопических методик определения этих соединений изучено взаимодействие диазотированного ППУ с широким кругом соединений различных классов: ароматическими аминами (2,3-диаминонафталин, риванол, 4-нитроанилин, новокаин, новокаинамид, 1-нафтиламин, 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, сульфаметоксазол, 4-толуидин, 2-толуидин, дифениламин, фенилендиамин, фенилазаанилин, бензидин), фенолами (фенол, нонилфенол, гваякол, 1-нафтол, 2-нафтол, дофамин, добутамин, адреналин), аминофенолами (1-, 2-, 3-аминофенол), 4-гидроксibenзойной, галловой и 4-аминосалициловой кислотами и кетонами (дибензоилметан, бензоилацетон, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5, 1,5-дифенилпента-1,4-диенон-3, метилбутилкетон). При выборе азосоставляющих учитывали наличие в их молекуле свободного орто- или пара-положения по отношению к амино- или гидроксигруппе. Кроме того, при выборе азосоставляющих учитывали и

практический аспект: большинство из изученных соединений относятся либо к приоритетным загрязняющим веществам, либо входят в состав лекарственных препаратов.

Для изучения взаимодействия диазотированного ППУ с различными азосоставляющими в сосуды с притертыми пробками вводили по 1 – 2 мг (5 – 20 мкмоль) соответствующих азосоставляющих, добавляли раствор Na_2CO_3 до конечной концентрации 0,2 М и воду до объема 5 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке диазотированного ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали сосуд на вибросмесителе в течение 30 мин. Таблетку вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли диффузное отражение. О протекании реакции азосочетания судили по изменению цвета таблеток и спектров диффузного отражения. Как видно из данных, представленных на рис. 3.1–3.7, по сравнению с исходным образцом диазотированного ППУ, максимум полосы которого в изученном диапазоне находится при 380 нм, в спектрах диффузного отражения продуктов взаимодействия наблюдаются изменения, проявляющиеся в увеличении амплитуды полосы и ее уширении и/или появлении новых полос. Наиболее значимые изменения в спектре наблюдаются при взаимодействии диазотированного ППУ с соединениями, обладающими протяженной системой сопряженных двойных связей. В этом случае продукт реакции характеризуется интенсивной полосой, сильно сдвинутой в длинноволновую область по сравнению с полосой поглощения диазотированного ППУ. Значения λ_{max} продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с различными азосоставляющими приведены в табл. 3.1. При этом особенность реакции азосочетания, протекающей с участием диазотированного пенополиуретана, заключается в том, что реагент (диазотированный пенополиуретан) и продукт реакции (азосоединение) присутствуют в реакционной смеси в твердом виде.

На примере отдельных представителей различных классов азосоставляющих изучено влияние времени контакта фаз, pH раствора, концентрации привитых diaзониевых групп и концентрации азосоставляющих на выход продуктов реакции.

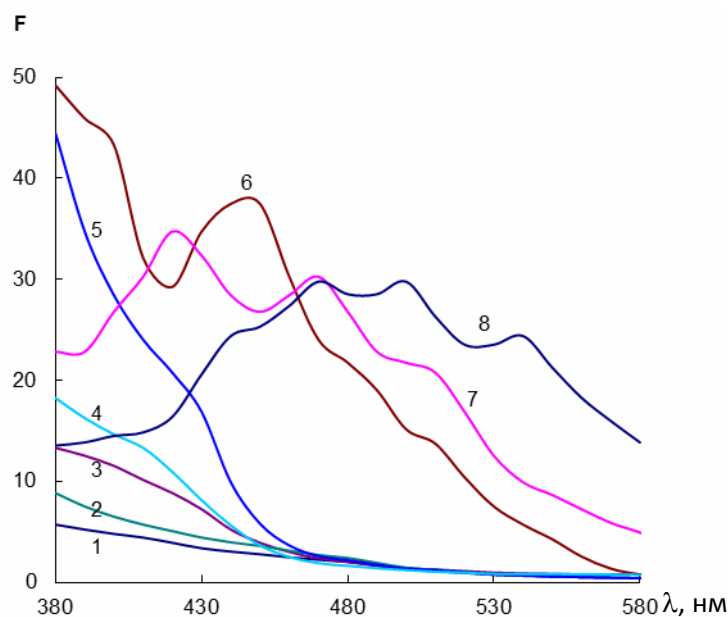


Рис. 3.1. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ до (1) и после (2 – 7) контакта с водными растворами дифениламина (2), 2-толуидина (3), бензидина (4), фенилендиамина (5), фенилазаанилина (6), 1-нафтиламина (7), ГБТГХ (8). Концентрация привитых диазониевых групп – 56 мкмоль/г; V=5 мл; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2 \text{ М}$, t=30 мин; $c_{\text{АЗ}}$ (мкг/мл): ДФА, ФАА (400); 2-Т, Б, ФДА (200); 1-НА, ГБТГХ (10).

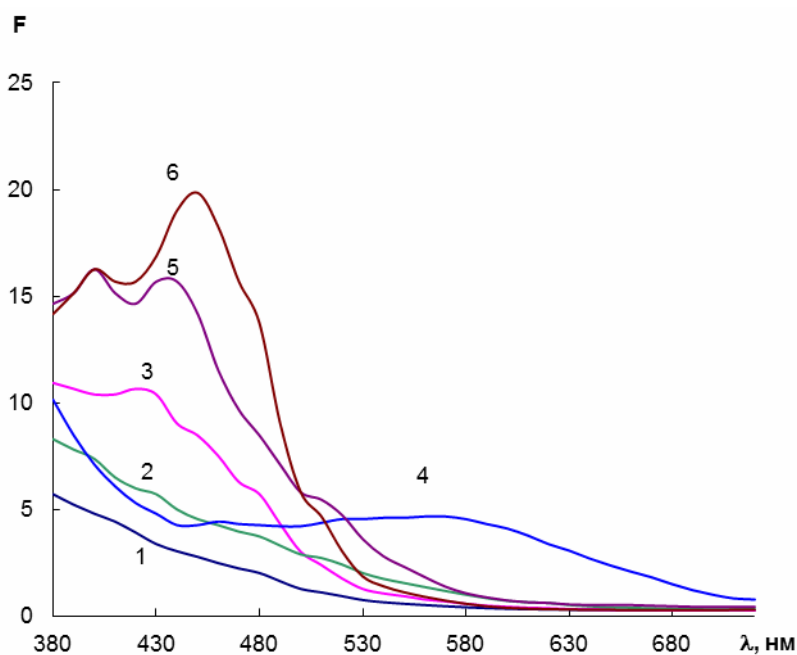


Рис. 3.2. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ до (1) и после (2-6) контакта с водными растворами добутамина (2), 4-аминосалициловой кислоты (3), 4- (4), 2- (5) и 3-аминофенола (6). Концентрация привитых диазониевых групп – 56 мкмоль/г; V=5 мл; $c_{\text{АЗ}}=20 \text{ мкг/мл}$; t=30 мин.

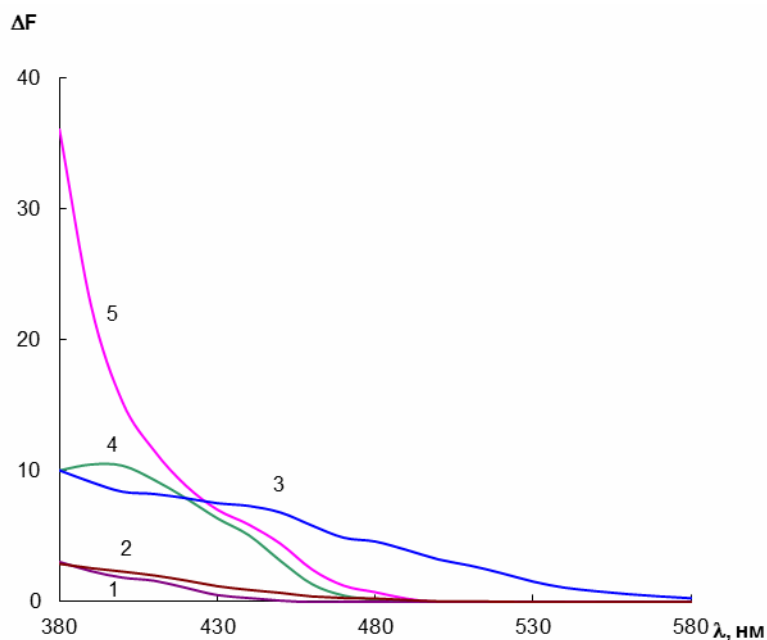


Рис. 3.3. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 1,5-дифенилпента-1,4-диеном-3 (1), метилбутилкетон (2), 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 (3), бензоилацетоном (4), дибензоилметаном (5).

Концентрация привитых диазониевых групп – 56 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{A3}=200$ мкг/мл; $c_{Na_2CO_3}=0,2$ М, $t=30$ мин.

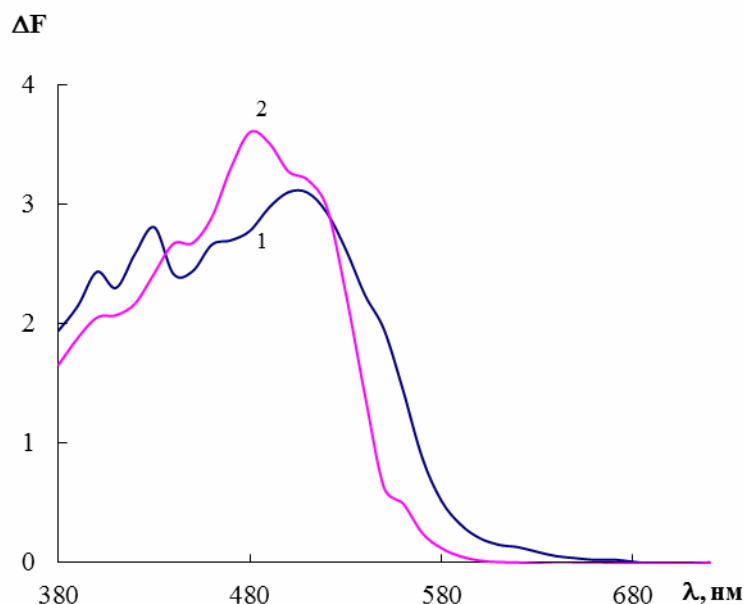


Рис. 3.4. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 1- (1) и 2-нафтолом (2).

Концентрация привитых диазониевых групп – 56 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{A3}=2$ мкг/мл; $c_{Na_2CO_3}=0,2$ М, $t=30$ мин.

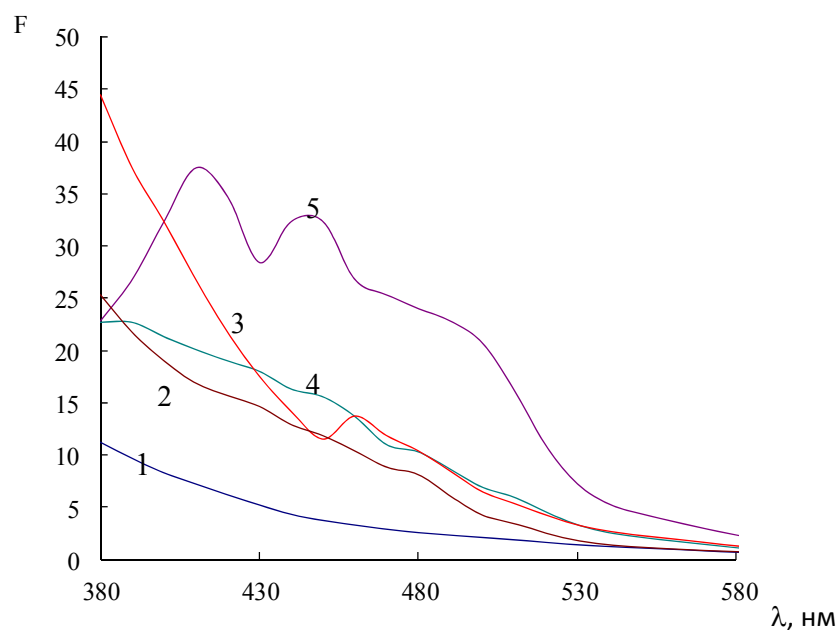


Рис. 3.5. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ до (1) и после (2-6) контакта с водными растворами новокаинамида (2), 4-нитроанилина (3), риванола (4) и 2,3-диаминонафталина (5). Концентрация привитых диазониевых групп – 84 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{A3}=20$ мкг/мл; $c_{Na_2CO_3}=0,2$ М.

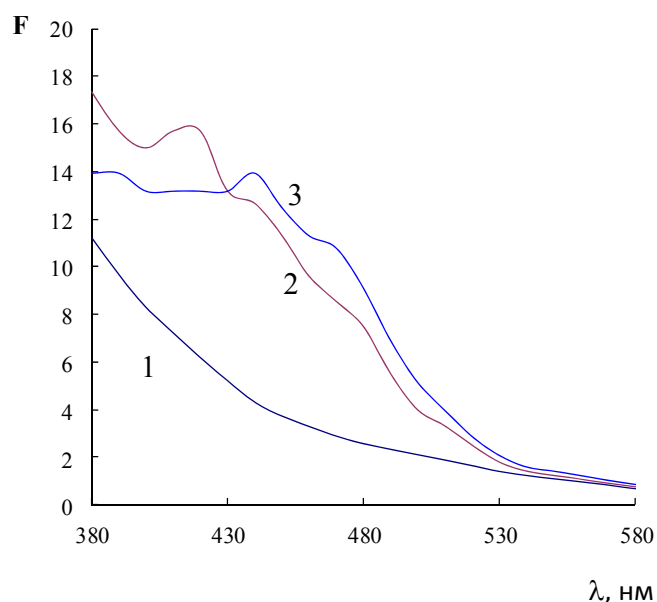


Рис. 3.6. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ до (1) и после (2,3) контакта с водными растворами 4-гидроксибензойной (2) и галловой кислот (3). Концентрация привитых диазониевых групп – 84 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{A3}=20$ мкг/мл; $c_{Na_2CO_3}=0,2$ М.

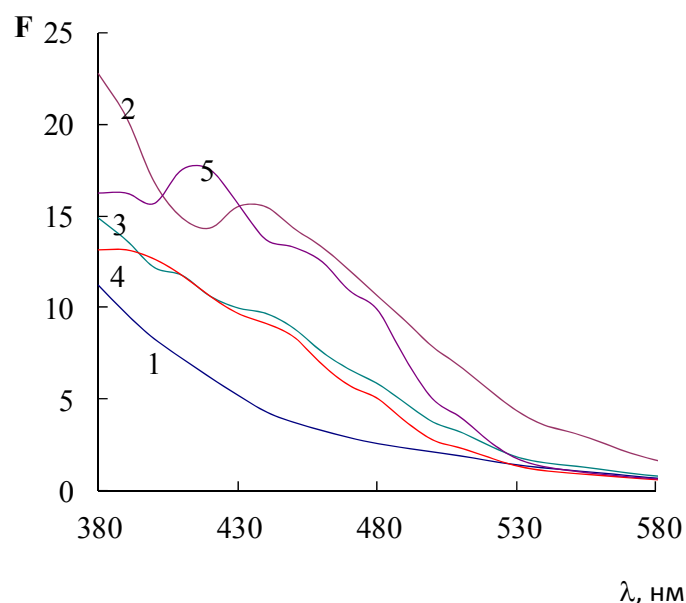


Рис. 3.7. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ до (1) и после (2-6) контакта с водными растворами 8-гидроксихинолина (2), фенола (3), нонилфенола (4) и гваякола (5). Концентрация привитых диазониевых групп – 84 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{AZ}=20$ мкг/мл; $c_{Na_2CO_3}=0,2$ М.

Таблица 3.1. Азосоставляющие в реакциях азосочетания с участием диазотированного пенополиуретана и значения λ_{max} продуктов их взаимодействия

Азосоставляющая	λ_{max} , нм	Азосоставляющая	λ_{max} , нм
2-Толуидин	380	Сульфаметоксазол	420
4-Нитроанилин	380	Фенол	410
1-Нафтиламин	440	Нонилфенол	410
ГБТГХ	470	Гваякол	410
Дифениламин	380	1-Нафтол	510
Фенилендиамин	380	2-Нафтол	480
2,3-Диаминонафталин	440	8-Гидроксихинолин	400
Бензидин	380	4-Гидроксибензойная кислота	430
Фенилазаанилин	380, 450	Галловая кислота	430
Риванол	430	Добутамин	400
Новокаин	410	Метилбутилкетон	380
Новокаинамид	410	Бензоилацетон	400
2-Аминофенол	440	Дибензоилметан	380
3-Аминофенол	450	1,5-Дифенилпента-1,4-диенон-3	380
4-Аминофенол	640	1-Фенил-3-метил-4-	380, 440
ПАСК	430	бензоилпиразолон-5	

Влияние времени контакта фаз. Изучено влияние времени контакта на выход полимерных азосоединений – продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтиламином, 4-нитроанилином, 8-гидроксихинолином, 2,3-диаминонафталином, 1-нафтолом, добутамином, 4-аминосалициловой кислотой и 4-аминофенолом. Реакцию азосочетания проводили в растворах, объемы которых были равны 5 мл. Зависимости функции Кубелки–Мунка от времени контакта фаз приведены на рис. 3.8, 3.9. Из сравнения кривых видно, что максимальный выход продуктов достигается через 30 – 60 мин контакта фаз.

Влияние pH раствора. Изучено влияние pH раствора на выход продуктов реакции азосочетания диазотированного пенополиуретана с растворами 1-нафтиламина, добутамина, 4-аминосалициловой кислоты, 4-аминофенола, 2,3-диаминонафталина, новокаина, 4-нитроанилина, сульфаметоксазола, галловой кислоты, 4-гидроксibenзойной кислоты, 8-гидроксихинолина, 1-нафтола. pH регулировали при помощи 0,1 М HCl и 1 М Na₂CO₃. Зависимости функции Кубелки-Мунка F от концентрации Na₂CO₃ для 1-нафтиламина, добутамина и 4-аминофенола приведены на рис. 3.10а. Рис. 3.10б иллюстрирует зависимость выхода продукта взаимодействия диазотированного ППУ с 4-аминосалициловой кислотой от pH раствора. Зависимости от pH для 2,3-диаминонафталина, новокаина, 4-нитроанилина, сульфаметоксазола, галловой кислоты, 4-гидроксibenзойной кислоты, 8-гидроксихинолина и 1-нафтола приведены на рис. 3.11. Как видно из рисунков, максимальный выход продуктов реакции достигается в 0,2–0,4 М растворе Na₂CO₃ для 1-нафтиламина, в 0,2–0,25 М растворе Na₂CO₃ для добутамина и 0,1–0,4 М растворе Na₂CO₃ – для 4-аминофенола, в интервале pH 6–12 для новокаина и сульфаметоксазола, 10–12 для 2,3-диаминонафталина, 8–12 для 4-нитроанилина, 5–12 для 1-нафтола и 8-гидроксихинолина. Зависимости функции Кубелки-Мунка от pH для 4-аминосалициловой, 4-гидроксibenзойной и галловой кислот имеют вид кривой с максимумом в интервале pH 3–5, что связано с наличием карбоксильной группы.

Влияние концентрации привитых diaзониевых групп. Изучено влияние концентрации привитых diaзониевых групп на выход продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с риванолом, 8-гидроксихинолином, 2,3-диаминонафталином, 1- и 2-нафтолом. Результаты приведены на рис. 3.12.

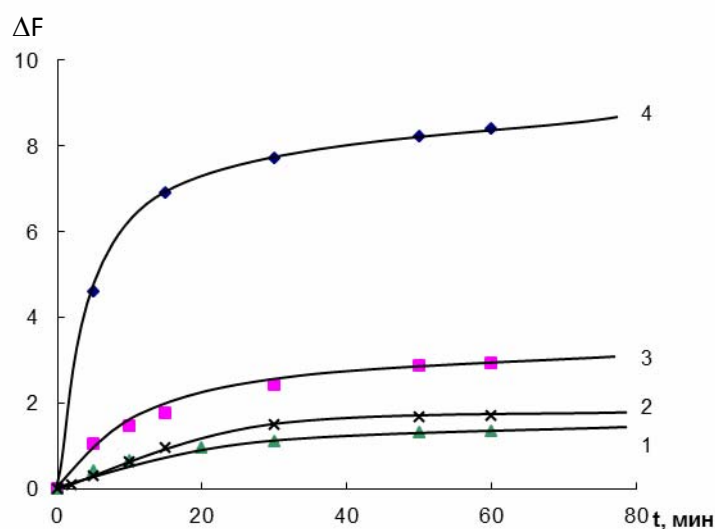


Рис. 3.8. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 4-аминосалициловой кислотой (1), 4-аминофенолом (2), добутамином (3) и 1-нафтиламином (4) от времени контакта фаз. Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М (Д, 4-АФ, 1-НА); pH 4 (ПАСК); c_{A_3} , мкг/мл: 0,5 (ПАСК), 2 (1-НА), 5 (4-АФ), 20 (Д).

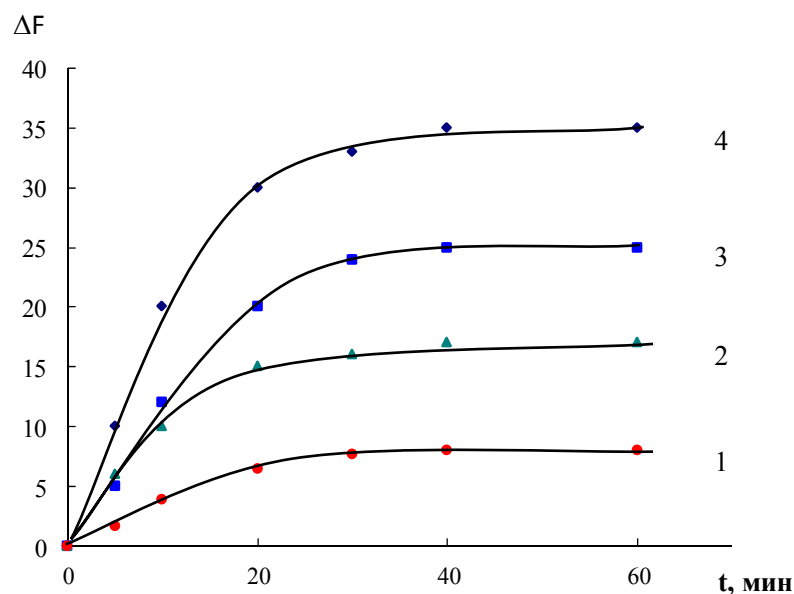


Рис. 3.9. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 2,3-диаминонафталином (1), 1-нафтолом (2), 8-гидроксихинолином (3) и 4-нитроанилином (4) от времени контакта фаз. Концентрация привитых групп – 84 мкмоль/г; $V=5$ мл; $c_{\text{A}_3}=20$ мкг/мл; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2$ М.

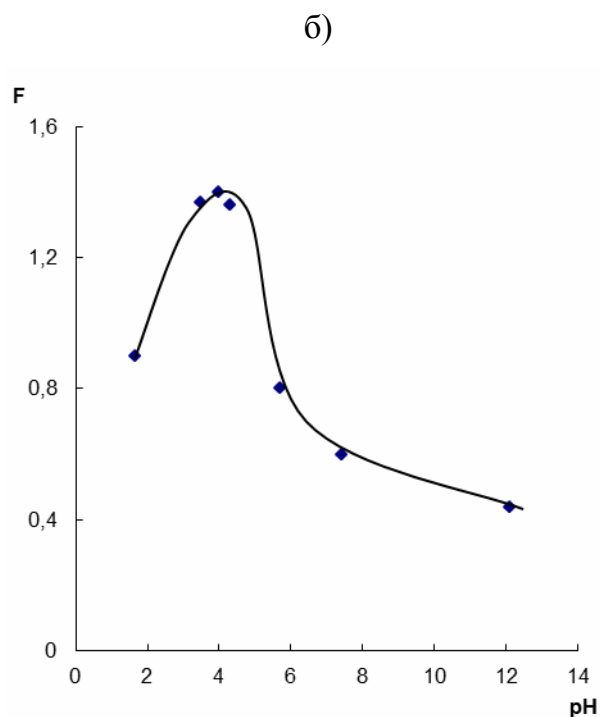
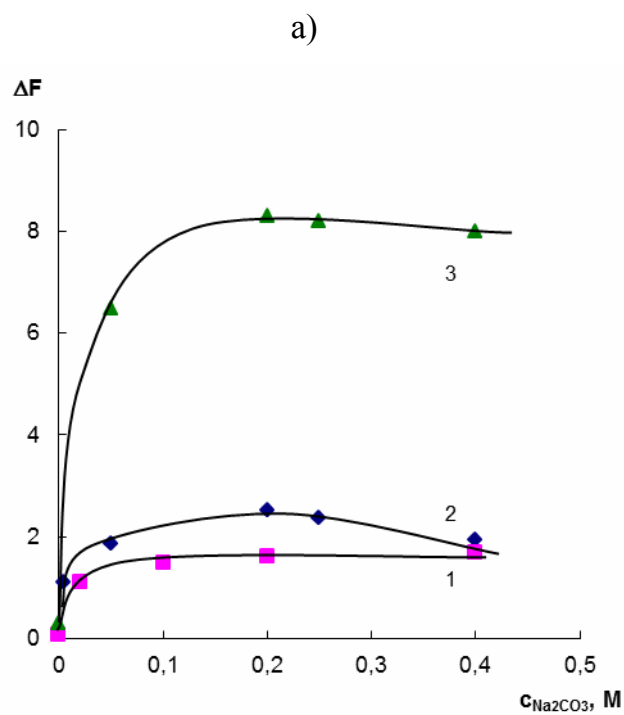


Рис. 3.10. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 4-аминофенолом (1), добутамином (2) и 1-нафтиламином (3) от концентрации Na_2CO_3 (а) и с 4-аминосалициловой кислотой от рН раствора (б).

Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г; $V=5$ мл; $t=60$ мин; $c_{\text{АЗ}}$, мкг/мл: 2 (1-НА), 5 (4-АФ), 20 (Д), 0,5 (ПАСК).

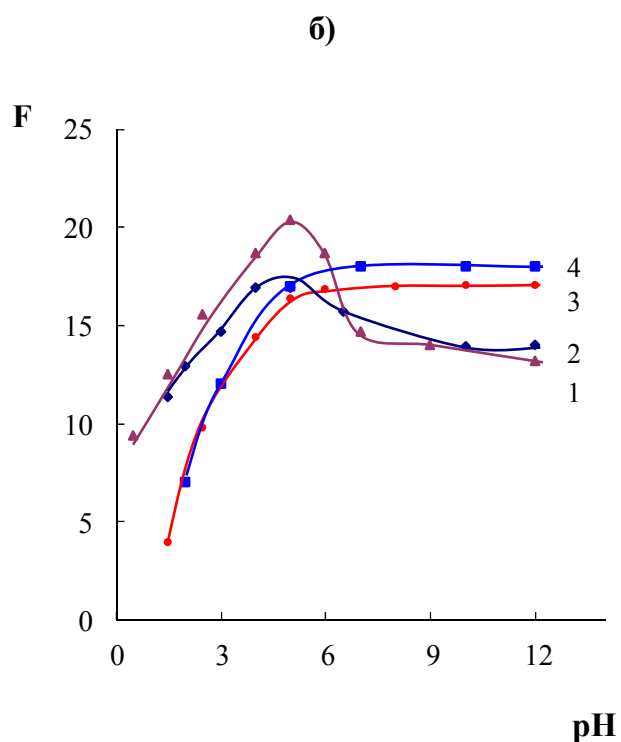
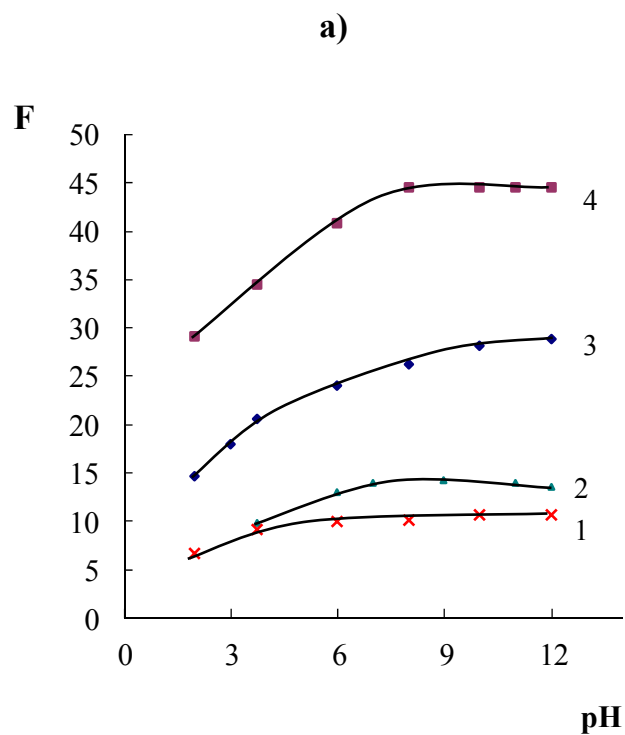


Рис. 3.11. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с ароматическими аминами (а), гидроксibenзойными кислотами, 1-нафтолом и 8-гидроксихинолином (б) от рН. а) сульфаметоксазол (1), новокаин (2), 2,3-диаминонафталин (3), 4-нитроанилин (4); б) 4-гидроксibenзойная кислота (1), галловая кислота (2), 8-гидроксихинолин (3), 1-нафтол (4). Концентрация привитых групп – 84 мкмоль/г; V=5 мл; c_{A3} =20 мкг/мл.

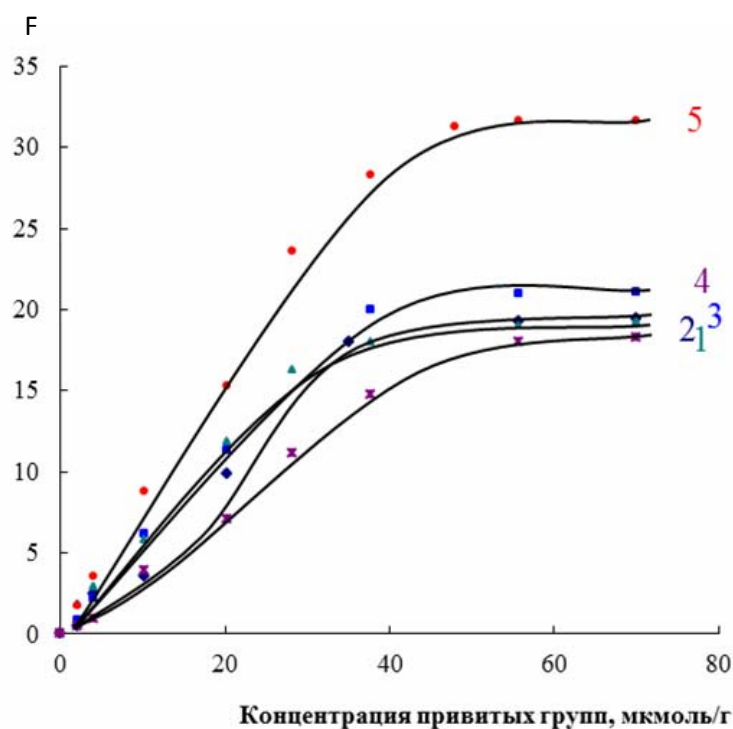


Рис. 3.12. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с риванолом (1), 8-гидроксихинолином (2), 1-нафтолом (3), 2-нафтолом (4) и 2,3-диаминонафталином (5) от концентрации привитых групп. $c_{A3}=20$ мкг/мл; $V_{аз}=5$ мл; $t=60$ мин.

Из сравнения зависимостей видно, что с ростом концентрации привитых групп выход азосоединений в твердой фазе монотонно возрастает и выходит на постоянное значение. Отношения количества привитых диазониевых групп к количеству азосоставляющих приведены в табл. 3.2. Эти данные указывают на то, что практически все привитые диазониевые группы способны вступать в реакцию азосочетания с нафтолами и 8-оксихинолином. В случае 2,3-диаминонафталина и риванола в реакцию азосочетания вступает каждая 2-ая и 5-ая группа, соответственно.

Влияние концентрации азосоставляющих. Изучено влияние концентрации различных азосоставляющих на выход азосоединений в фазе ППУ. Зависимости функции Кубелки-Мунка (ΔF) от концентрации азосоставляющих приведены на рис. 3.13 – 3.15. Из сравнения зависимостей видно, что значения ΔF возрастают пропорционально концентрации азосоставляющих, а по достижении определенного значения становятся постоянными.

Таблица 3.2. Отношение количества азосоставляющих, вступающих в реакцию азосочетания, к количеству привитых диазониевых групп (рассчитанные на основании данных, приведенных на рис. 3.12)

Азосоставляющая	Концентрация привитых диазониевых групп, мкмоль/г	Количество привитых диазониевых групп (n_1), мкмоль	Количество азосоставляющих, вступивших в реакцию (n_2), мкмоль	Отношение $n_2:n_1$
2,3-Диамино-нафталин	48	1,2	0,63	1,9:1
Риванол	55	1,34	0,29	4,7:1
1-Нафтол	35	0,88	0,69	1,3:1
2-Нафтол	38	0,95	0,69	1,4:1
8-Гидрокси-хинолин	28	0,70	0,69	1:1

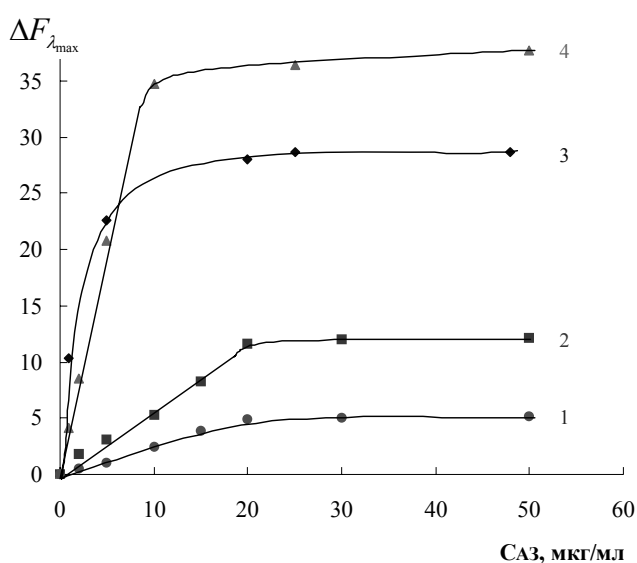


Рис. 3.13. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с новокаином (1), риванолом (2), 2,3-диаминонафталином (3) и 4-нитроанилином (4) от концентрации азосоставляющих. Концентрация привитых групп, мкмоль/г: 56 (2, 3); 84 (1, 4); $V=5$ мл; $c_{Na_2CO_3}=0,2$ М.

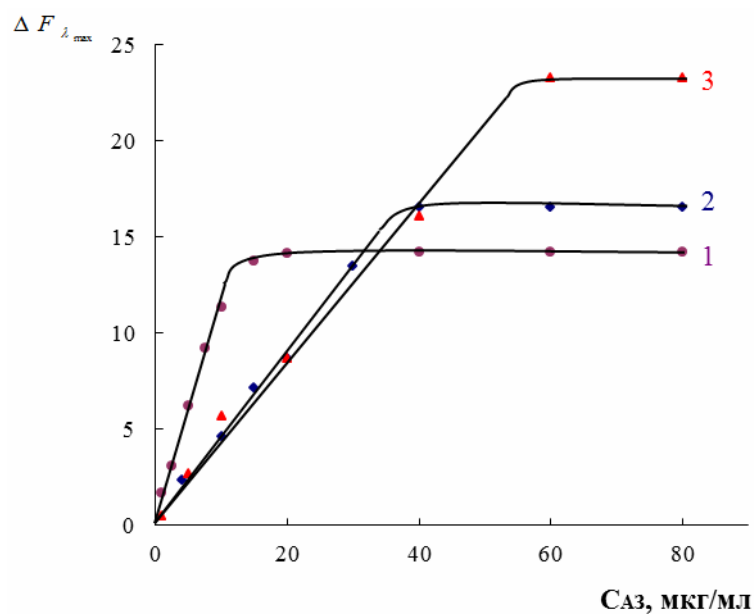


Рис. 3.14. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 4-гидроксибензойной кислотой (1), галловой кислотой (2) и 8-гидроксихинолином (3) от концентрации азосоставляющих. Концентрация привитых групп – 84 мкмоль/г; V=5 мл.

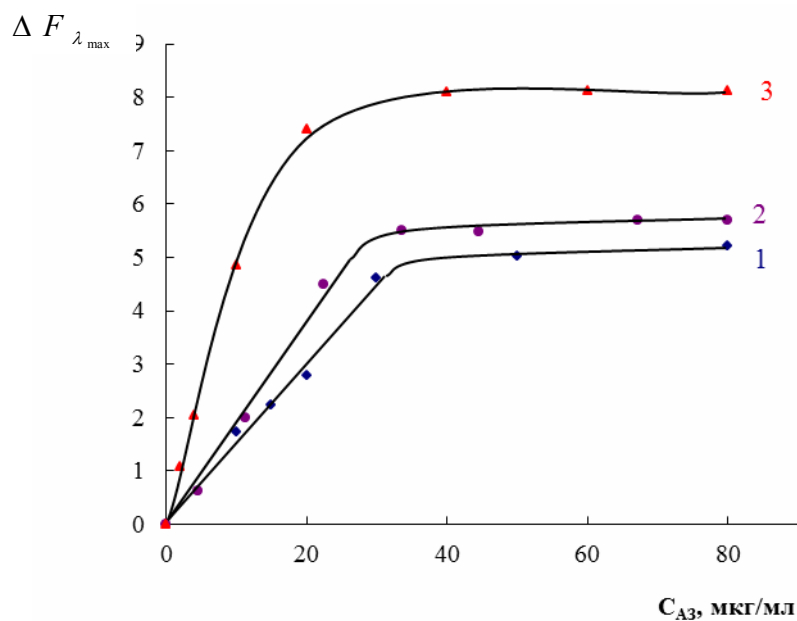


Рис. 3.15. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с фенолом (1) нонилфенолом (2) и гваяколом (3) от концентрации азосоставляющих. Концентрация привитых групп – 84 мкмоль/г; V=5 мл; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2 \text{ M}$.

В табл. 3.3 приведены рассчитанные из этих зависимостей отношения количества привитых diaзониевых групп к количеству азосоставляющих. Исходя из предположения о количественном протекании реакции азосочетания, можно сделать вывод, что в реакцию с фенолом, гваяколом и 8-гидроксихинолином вступает каждая привитая diaзониевая группа, с 2,3-диаминонафталином, галловой кислотой и нонилфенолом – каждая вторая, с 4-нитроанилином и 4-гидроксибензойной кислотой – каждая третья, с новокаином – каждая четвертая, а с риванолом – каждая пятая. Полученные данные на качественном уровне коррелируют со строением вступающих в реакцию соединений: соотношение увеличивается при переходе от соединений со свободным пара-положением к соединениям со свободным орто-положением (например, пары фенол/гваякол – нонилфенол, галловая кислота – 4-гидроксибензойная кислота), а также с увеличением размера молекул азосоставляющих и наличия в их составе заместителей (например, такие соединения, как 2,3-диаминонафталин, риванол, новокаин).

Таблица 3.3. Отношение количества азосоставляющих, вступающих в реакцию азосочетания, к количеству привитых diaзониевых групп (рассчитанные на основании данных, приведенных на рис. 3.13 – 3.15)

Азосоставляющая	Концентрация привитых diaзониевых групп, мкмоль/г	Количество привитых diaзониевых групп (n_1), мкмоль	Количество азосоставляющих, вступивших в реакцию (n_2), мкмоль	Отношение $n_1:n_2$
2,3-Диаминонафталин	56	1,4	0,79	1,8:1
Риванол	56	1,4	0,29	4,9:1
Новокаин	84	2,1	0,54	3,9:1
4-Нитроанилин	84	2,1	0,72	2,9:1
4-Гидроксибензойная кислота	84	2,1	0,72	2,9:1
Галловая кислота	84	2,1	1,18	1,8:1
8-Гидроксихинолин	84	2,1	2,1	1:1
Фенол	84	2,1	2,0	1,1:1
Нонилфенол	84	2,1	0,9	2,3:1
Гваякол	84	2,1	1,6	1,3:1

Спектральные характеристики и химические свойства азосоединений в фазе ППУ. С применением спектроскопии диффузного отражения изучены спектральные характеристики продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с различными азосоставляющими. Рассмотрено влияние на спектры: концентрации привитых diaзониевых групп, природы и концентрации азосоставляющих, таутомерных форм азосоединений.

На примере 2,3-диаминонафталина и риванола изучено влияние концентрации привитых diaзониевых групп на характер спектров азосоединений. Спектры диффузного отражения приведены на рис. 3.16. Увеличение полос в спектрах диффузного отражения по мере увеличения концентрации привитых групп свидетельствует об увеличении выхода азосоединений. В спектрах наблюдаются широкие полосы, которые по-разному расщепляются при изменении концентрации привитых групп.

На примере 1-нафтиламина, 2,3-диаминонафталина, риванола, фенола, нонилфенола, 8-гидроксихинолина, 4-гидроксibenзойной и галловой кислот изучено влияние концентрации азосоставляющих на характер спектров. Как видно из данных, приведенных на рис. 3.17–3.19, увеличение концентрации азосоставляющих приводит к увеличению полос, их уширению или расщеплению. Мы предполагаем, что наблюдаемые изменения в характере спектров по мере увеличения концентрации привитых азосоединений могут свидетельствовать о взаимодействии этих групп между собой.

Известно, что спектральные характеристики водных растворов азосоединений чрезвычайно чувствительны к реакциям с переносом протона, что связывают с наличием в изучаемых системах таутомерных равновесий [136]. В работах [61, 136] показано, что спектры поглощения *n*-аминоазосоединений в разбавленных кислотах имеют два максимума поглощения, что связывают с существованием изученных азосоединений в виде двух таутомерных форм.

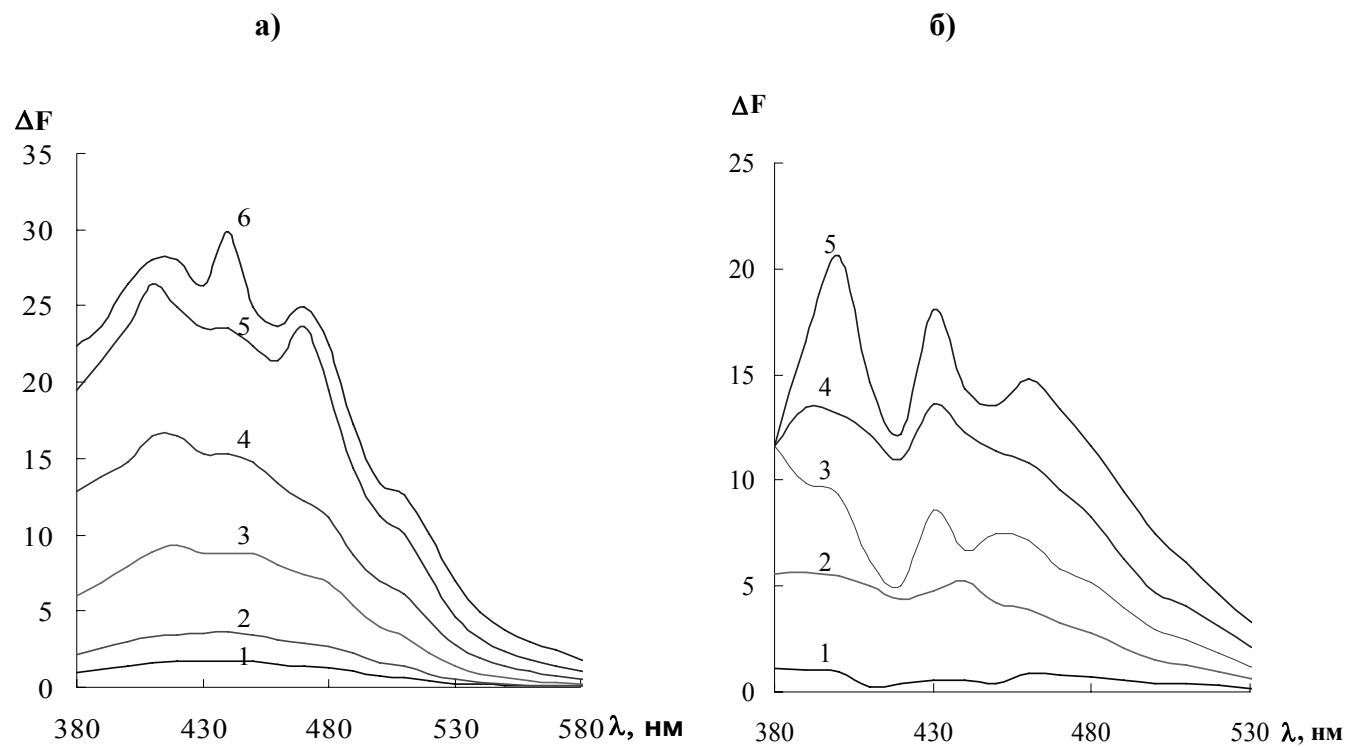


Рис. 3.16. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 2,3-диаминонафталином (а) и риванолом (б).

$c_{\text{аз}} = 20$ мкг/мл; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М; $V_{\text{д}} = 25$ мл; $V_{\text{аз}} = 5$ мл; Концентрация привитых групп, мкмоль/г: а) 2 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5); б) 2 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5).

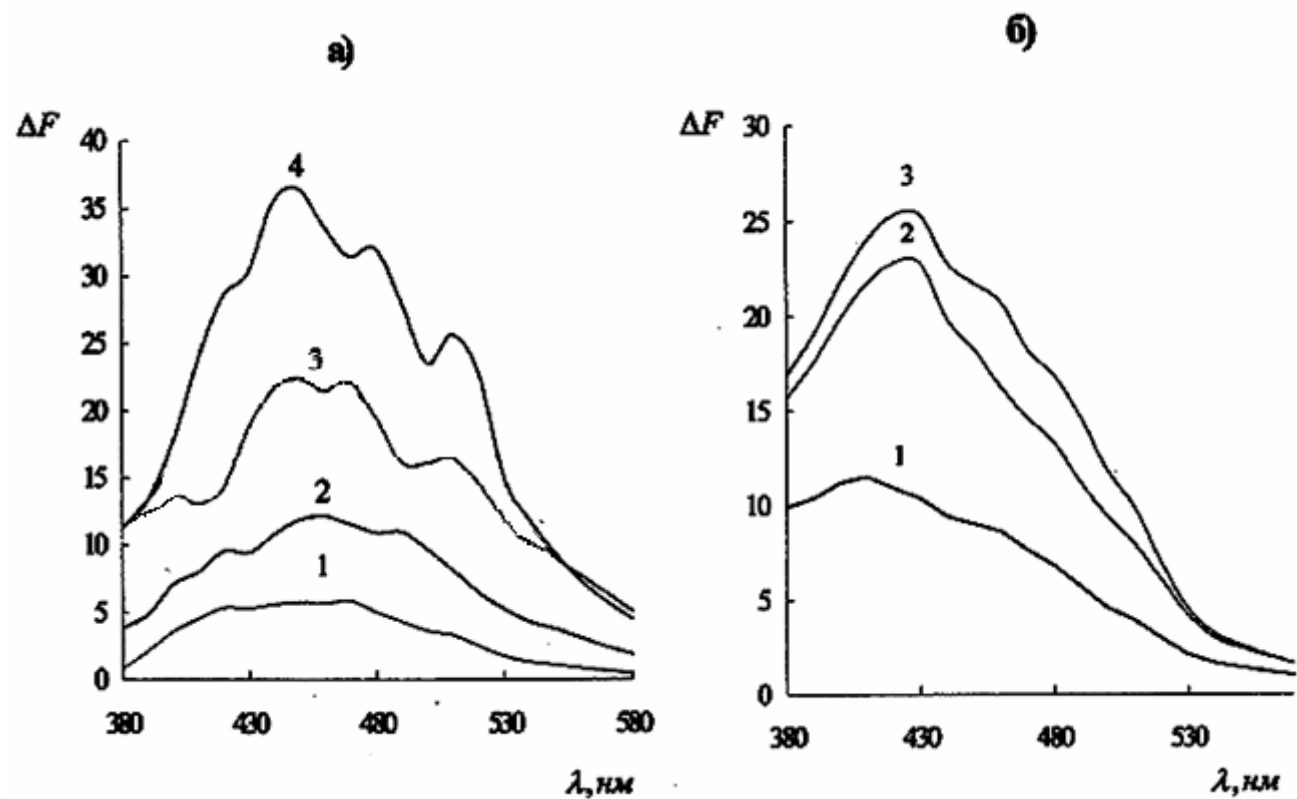


Рис. 3.17. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия пенополиуретана с 1-нафтиламином (а) и 2,3-диамино-нафталином (б).

Концентрация привитых групп, мкмоль/г: 56 (б), 84 (а); $c_{\text{аз}}$, мкг/мл: а) 1 (1), 2,5 (2), 5(3), 10 (4); б) 5 (1), 13 (2), 15 (3); $V_{\text{д}} = 5$ мл; $V_{\text{аз}} = 5$ мл; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М.

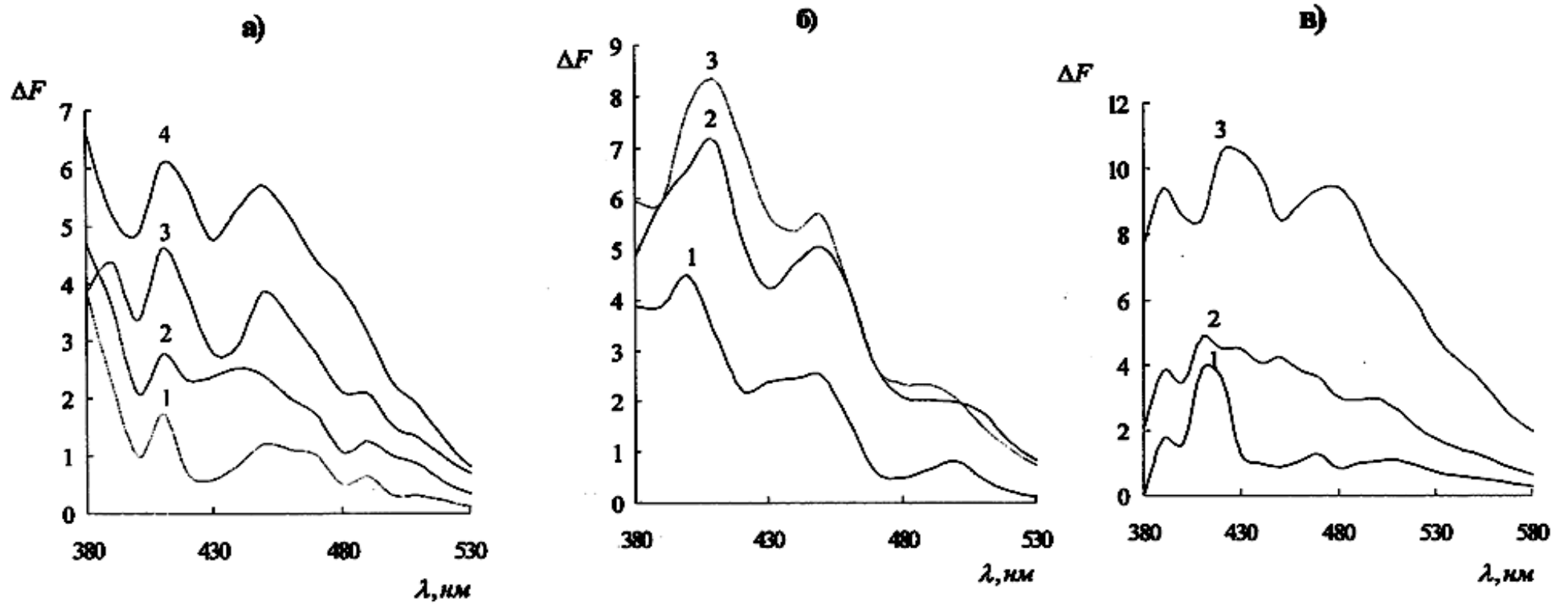


Рис. 3.18. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия пенополиуретана с фенолом (а), нонилфенолом (б) и 8-гидроксихинолином (в).

Концентрация привитых групп 84 мкмоль/г; $c_{аз}$, мкг/мл: а) 10 (1), 20 (2), 30(3), 80 (4); б) 20 (1), 60 (2), 90 (3); 1 (1), 2 (2), 20 (3); $V_d = 5$ мл; $V_{аз} = 5$ мл; $c_{Na_2CO_3} = 0,2$ М.

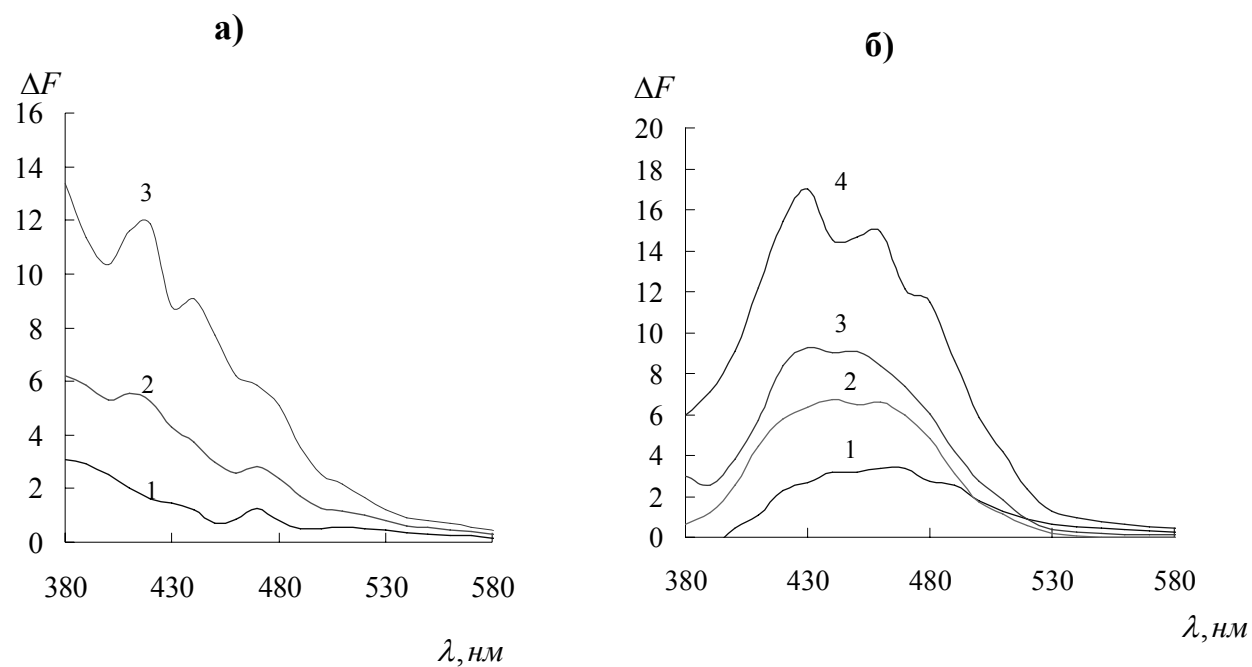
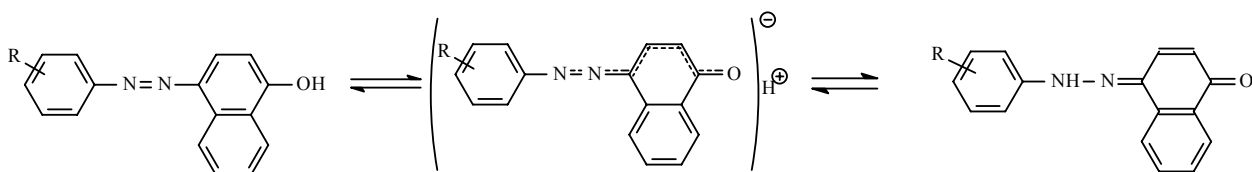


Рис. 3.19. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 4-гидроксибензойной (а) и галловой (б) кислотами.

Концентрация привитых групп – 84 мкмоль/г; c_{A3} , мкг/мл: а) 2,5 (1), 5(2), 10(3); б) 4(1), 15 (2), 20(3), 40(4); $V_d=5$ мл; $V_{a3}=5$ мл; $C_{Na_2CO_3}=0,2$ М.

Согласно данным [136], превращение азосоединения в катионную соль приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область. На примере азоаминосоединения 3-толуидина показано [61], что начиная с рН 4 происходит протонирование этого соединения, приводящее к образованию монокатиона. При повышении кислотности происходит переход аммониевого таутомера в азониевую форму. Согласно [136], имеется принципиальная возможность реализации трех альтернативных маршрутов протонирования аминоказосоединений – по азоту свободной аминогруппы и по атомам азота азогруппы. Отмечено, что в катионах, образованных протонированием молекул азосоединений по азогруппе, благоприятными оказываются условия делокализации положительного заряда по π -связям.

Для мономерных азосоединений нафталинового ряда прототропное таутомерное равновесие может быть представлено схемой [136]:



В настоящей работе установлено, что подобно азосоединениям в растворе, спектральные характеристики азосоединений в фазе ППУ изменяются после контакта образцов с растворами кислот или щелочей. На рис. 3.20 приведены спектры диффузного отражения диазотированного пенополиуретана и продуктов его взаимодействия с 4-аминосалициловой кислотой, добутамином и 1-нафтиламином до и после контакта с 5 М раствором соляной кислоты. Из сравнения спектров видно, что после обработки образцов 5 М HCl в спектрах наблюдаются сильные изменения, выражающиеся в увеличении полос поглощения и их батохромном смещении ($\Delta\lambda = 50 - 100$ нм). В случае продукта взаимодействия диазотированного ППУ с 4-аминофенолом подобный эффект наблюдается после обработки таблеток концентрированным раствором аммиака (рис. 3.21).

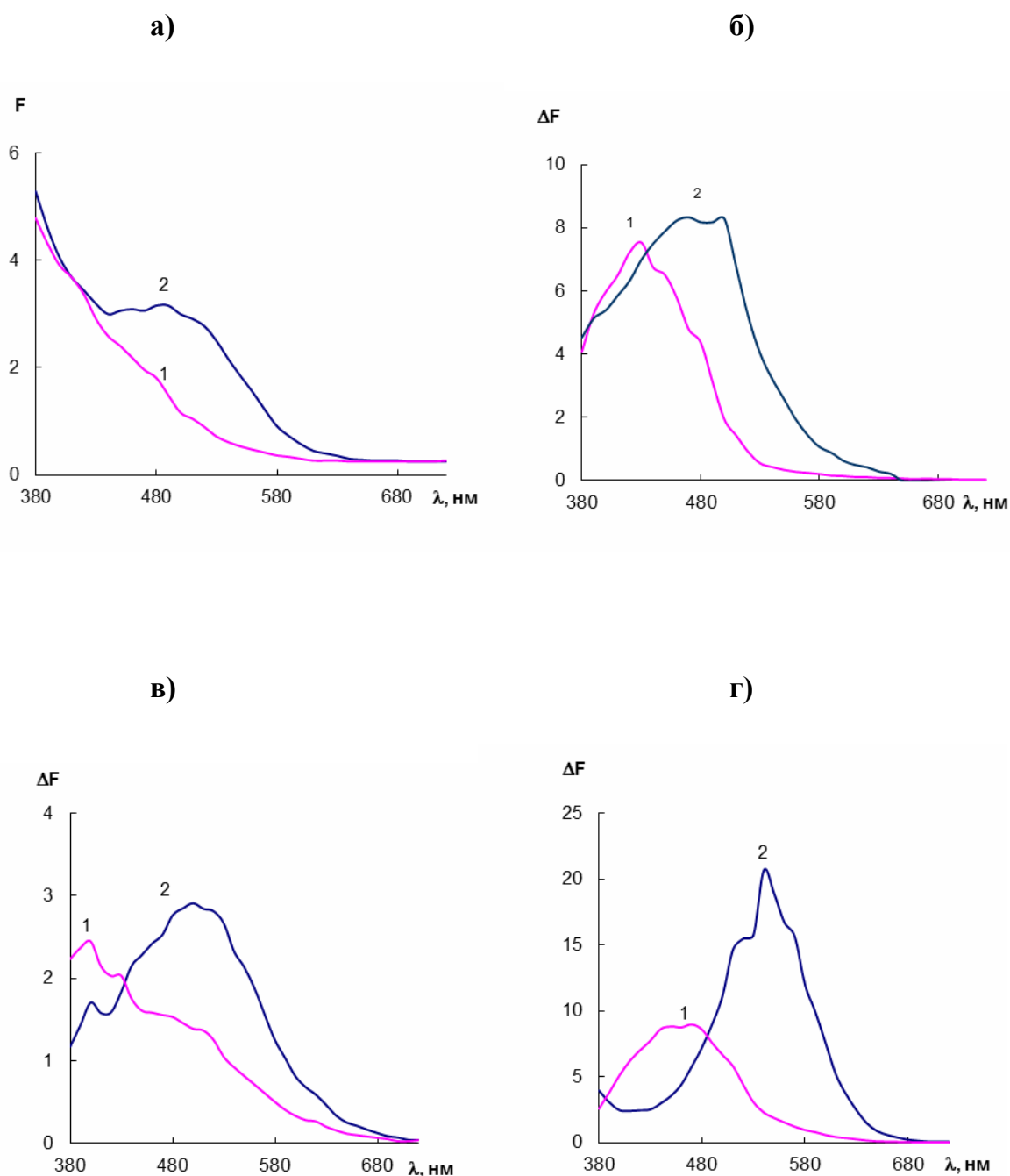


Рис. 3.20. Спектры диффузного отражения диазотированного пенополиуретана (а), и продуктов его взаимодействия с 4-аминосалициловой кислотой (б), добутамином (в) и 1-нафтиламином (г) до (1) и после (2) контакта с 5 М водным раствором соляной кислоты.

Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г; $V=5$ мл; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М (Д, 4-АФ, 1-НА); рН 4 (ПАСК); $c_{\text{АЗ}}$, мкг/мл: 20 (Д, 4-АФ, ПАСК), 2 (1-НА).

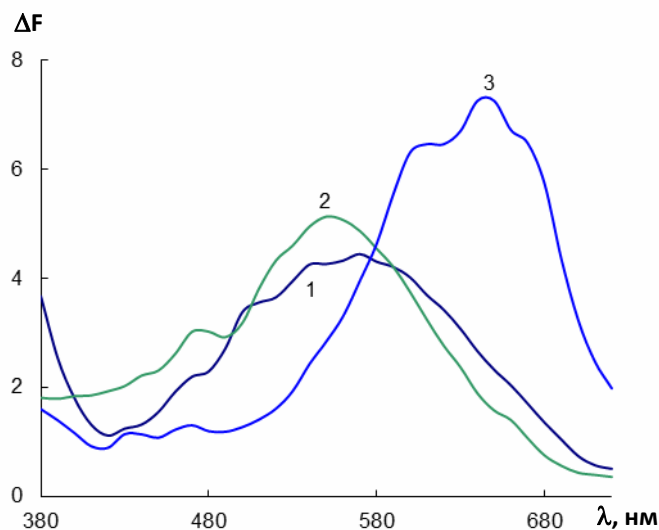


Рис. 3.21. Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 4-аминофенолом до (1) и после контакта с 5 М НСl (2) и концентрированным водным раствором аммиака (3). Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г; V=5 мл; $c_{4-АФ}=20$ мкг/мл; $c_{Na_2CO_3} = 0,2$ М.

Установлено, что изменение значений функции Кубелки-Мунка в максимуме поглощения в результате таутомерного перехода азосоединений в фазе ППУ при изменении кислотности среды наблюдается во всем изученном интервале концентраций азосоставляющих и в большинстве случаев приводит к увеличению коэффициента чувствительности, что может быть использовано для разработки более чувствительных методик определения этих азосоставляющих (рис. 3.22, кривые 2).

Поскольку реакция азосочетания с участием диазотированного ППУ и ароматических аминов протекает, не затрагивая аминогруппу, мы предположили, что эта аминогруппа может повторно вступать в реакцию диазотирования, а затем в последующую реакцию азосочетания. Это предположение было подтверждено на примере продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с анилином и 1-нафтиламином. Таблетку азосоединения помещали в раствор, содержащий 100 мкг нитрит-ионов в 25 мл 1 М НСl, прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на вибросмесителе в течение 30 мин.

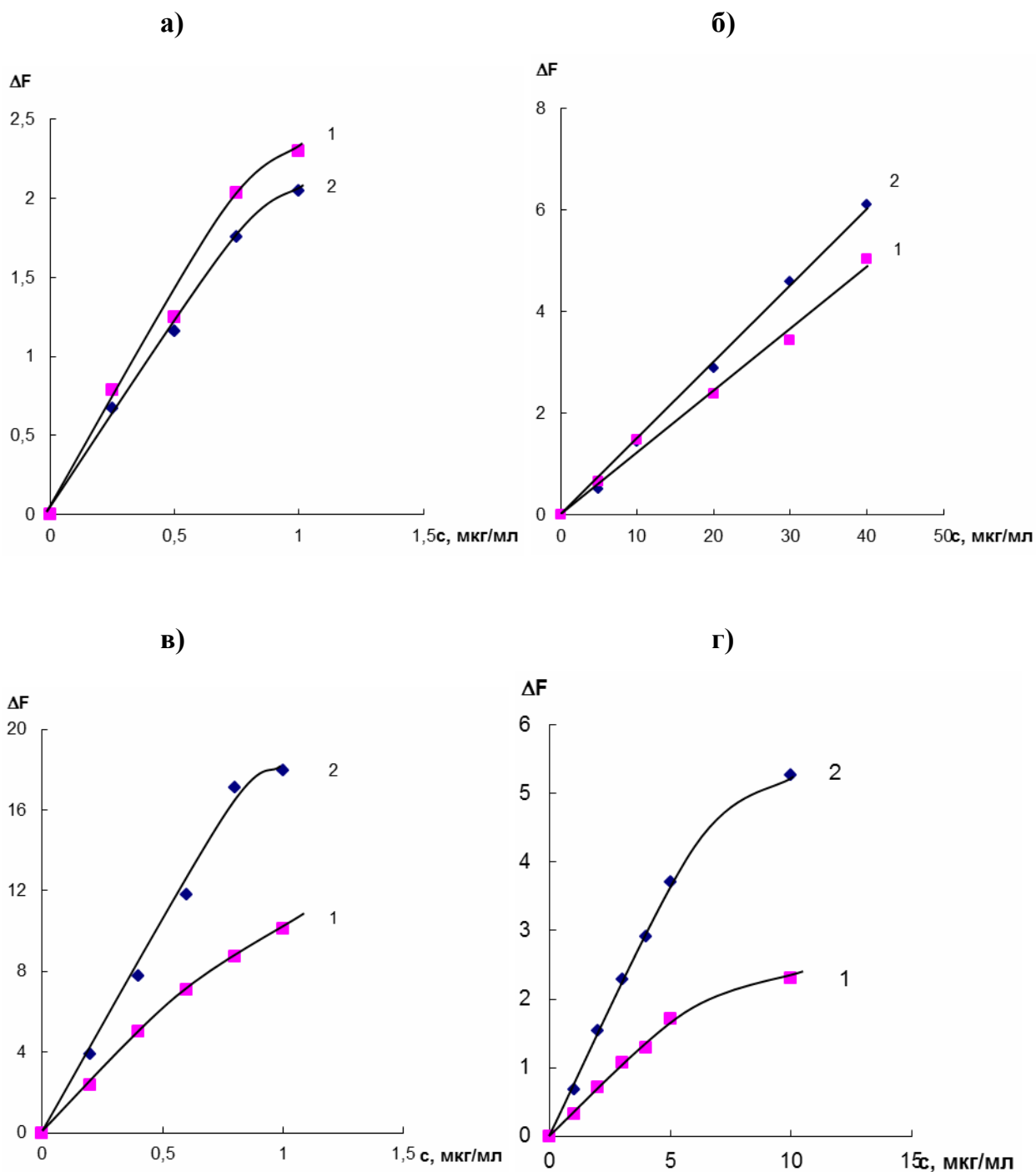


Рис. 3.22. Зависимость функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 4-аминосалициловой кислотой (а), добутамином (б), 1-нафтиламином (в) и 4-аминофенолом (г) от концентрации азосоставляющих до (1) и после (2) обработки образцов 5 М НСl (а-в) и концентрированным раствором аммиака (г).

Концентрация привитых групп – 56 мкмоль/г; V=5 мл; t=60 мин.

После этого таблетку вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и вносили в 5 мл раствора, содержащего 100 мкг 1-нафтиламина в 0,2 М Na_2CO_3 . Как видно из данных, приведенных на рис. 3.23 и 3.24, в спектрах наблюдаются изменения, связанные с увеличением и уширением полос поглощения, а также с появлением новых полос, что подтверждает, на наш взгляд, высказанное выше предположение.

3.3. Применение реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения органических соединений

Проведенное исследование реакций азосочетания с участием диазотированного пенополиуретана, наличие линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка окрашенных продуктов и концентрацией вступающих во взаимодействие веществ, позволяют рекомендовать диазотированный ППУ в качестве твердофазного полимерного хромогенного реагента для спектроскопии диффузного отражения, что проиллюстрировано на примере определения различных органических соединений.

Для построения градуировочных графиков в сосуды для встряхивания с притертыми пробками вводили по 100 мкг нитрит-ионов, добавляли по 5 мл 5 М раствора HCl и воду до общего объема 25 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 30 мин. Таблетки диазотированного ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и немедленно проводили реакцию азосочетания. Для этого к определенному объему водного раствора, помещенного в сосуд для встряхивания и содержащего различные количества определяемой азосоставляющей, добавляли таблетку диазотированного ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение времени, необходимого для установления равновесия. Кислотность раствора регулировали при помощи растворов Na_2CO_3 и HCl в соответствии с оптимальным значением, найденным ранее.

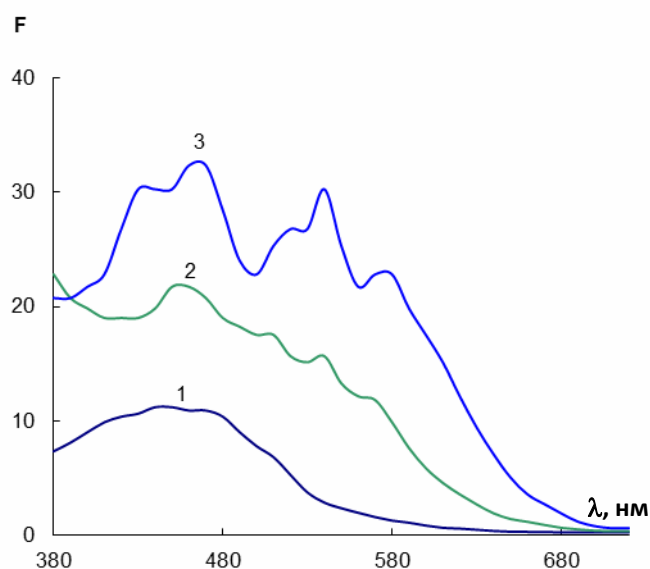


Рис. 3.23. Спектры диффузного отражения азосоединения в фазе ППУ, полученного по реакции азосочетания диазотированного ППУ с 1-нафтиламином, до (1) и после его диазотирования (2) и продукта взаимодействия диазотированного азосоединения с 1-НА (3).

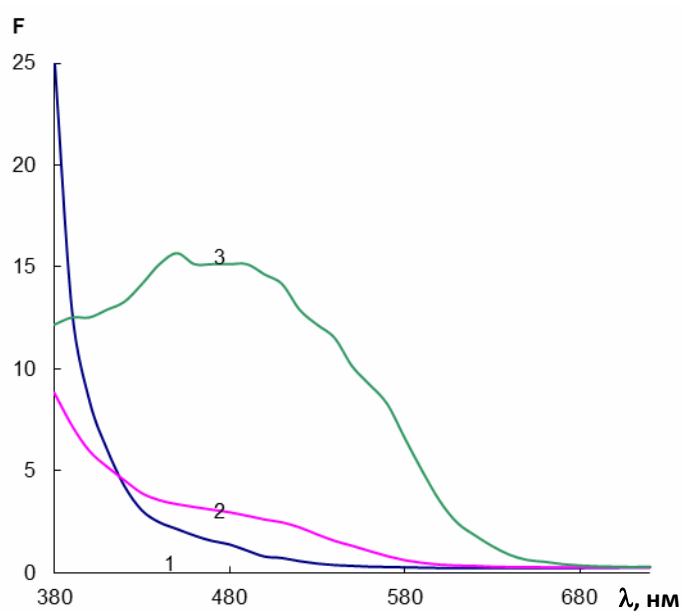


Рис. 3.24. Спектры диффузного отражения азосоединения в фазе ППУ, полученного по реакции азосочетания диазотированного ППУ с анилином, до (1) и после его диазотирования (2) и продукта взаимодействия диазотированного азосоединения с 1-НА (3).

В случае определения добутамина с целью замедления его окисления в щелочной среде реакцию проводили в 0,01 М растворе ЭДТА [137]. Окрашенные таблетки ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение в максимуме поглощения. Градуировочные графики строили в координатах $\Delta F - c$, где c – концентрация азосоставляющей в растворе, мкг/мл. В этих координатах, как было показано, зависимости имеют вид линейных функций со свободным членом, статистически незначимо отличающимся от нуля.

В табл. 3.4 приведены аналитические характеристики разработанных способов. Видно, что чувствительность определения органических соединений зависит от их природы, а самые низкие пределы обнаружения достигаются при определении 4-аминосалициловой кислоты (ПАСК), 4-нитроанилина, 4-аминофенола и 1-нафтиламина.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что чувствительность определения азосоставляющих может быть повышена за счет увеличения молярного коэффициента поглощения азосоединений в результате изменения их таутомерной формы при обработке таблеток концентрированными растворами кислот или аммиака. Можно ожидать, что этот же прием позволит повысить и селективность определения азосоставляющих, так как при такой обработке происходит сдвиг максимума поглощения в спектрах диффузного отражения азосоединений.

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. Как видно из данных, приведенных в табл. 3.4, при увеличении объема анализируемой пробы от 5 до 25 мл, наклон градуировочных зависимостей увеличивается, а пределы обнаружения веществ уменьшаются от 0,03 до 0,01 мкг/мл (без обработки образцов кислотой) и от 0,01 до 0,007 мкг/мл (с обработкой) для 1-нафтиламина, от 0,05 до 0,02 мкг/мл (без обработки концентрированным раствором аммиака) и от 0,02 до 0,01 мкг/мл (с обработкой) для 4-аминофенола, от 0,2 до 0,1 мкг/мл для 4-нитроанилина и от 2,0 до 1,0 для 8-гидроксихинолина.

Таблица 3.4. Аналитические характеристики определения различных азосоставляющих с применением диазотированного пенополиуретана и СДО

Определяемый компонент	V, мл	Уравнение градуировочной зависимости	ДОС, мкг/мл	c _{min} , мкг/мл
4-Аминосалициловая кислота	5	y = 2,7c (R = 0,9947)	0,2 – 0,8	0,05
		y = 2,4c (R = 0,9977)	0,2 – 0,8	0,07*
Добутамин	5	y = 0,12c (R = 0,9959)	6 – 40	3
		y = 0,15c (R = 0,9982)	5 – 40	2*
1-Нафтиламин	5	y = 4,2c (R = 0,9965)	0,1 – 9	0,03
		y = 12,4c (R = 0,9949)	0,04 – 4	0,01*
	25	y = 11,4c (R = 0,9957)	0,04 – 0,6	0,01
		y = 20,5c (R = 0,9972)	0,02 – 0,8	0,007*
4-Аминофенол	5	y = 0,34c (R = 0,9975)	0,2 – 5	0,05
		y = 0,74c (R = 0,9992)	0,06 – 5	0,02**
	25	y = 0,81c (R = 0,9959)	0,06 – 1	0,02
		y = 1,21c (R = 0,9965)	0,03 – 1	0,01**
2,3-Диаминонафталин	5	y = 1,9c (R = 0,9920)	1 – 5	0,4
Риванол	5	y = 0,58c (R = 0,9956)	0,7 – 20	0,3
4-Нитроанилин	5	y = 3,6c (R = 0,9926)	0,5 – 10	0,2
	25	y = 6,6c (R = 0,9748)	0,2 – 5	0,1
Новокаин	5	y = 0,25c (R = 0,9985)	7 – 20	3,0
Новокаинамид	5	y = 0,19c (R = 0,9945)	8 – 80	3,0
Сульфаметоксазол	5	y = 0,035c (R = 0,9995)	40 – 200	20
Фенол	5	y = 0,15c (R = 0,9946)	10 – 30	4,0
Нонилфенол	5	y = 0,19c (R = 0,9949)	7 – 30	3,0
Гваякол	5	y = 0,49c (R = 0,9992)	3 – 15	1,0
8-Гидроксихинолин	5	y = 0,40c (R = 0,9953)	5 – 60	2,0
	25	y = 0,78c (R = 0,9986)	2 – 20	1,0
4-Гидроксибензойная кислота	5	y = 1,3c (R = 0,9973)	1 – 10	0,5
Галловая кислота	5	y = 0,43c (R = 0,9960)	3 – 40	1,5

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

На примере определения 1-нафтиламина и 4-аминофенола проведена оценка селективности разработанных способов. Селективность характеризовали фактором селективности – предельным массовым соотношением сопутствующее соединение : определяемый компонент. Установлено, что определению 0,4 мкг/мл 1-нафтиламина не мешают по крайней мере 1000-кратные количества гидрокарбоната, 500-кратные количества сульфата, 200-кратные количества хлорида, ионов кальция, магния, калия и натрия, 100-кратные количества ионов меди, 10-кратные – ионов цинка и железа (III) (табл. 3.5) и равные количества 1-нафтола (табл. 3.6). Мешающее воздействие оказывают вещества, вступающие, подобно 1-нафтиламину, в реакцию азосочетания с диазотированным ППУ – фенол и 2-нафтол (табл. 3.6). Определению 3 мкг/мл 4-аминофенола не мешают по крайней мере равные количества анилина и парацетамола и 10-кратные количества фенола (табл. 3.7). Кроме того, определению 1-нафтиламина и 4-аминофенола не мешают гуминовые и фульвокислоты в количествах, реально присутствующих в природных водах (20 мкг/мл).

Правильность сорбционно-фотометрических методик определения азосоставляющих была проверена методом «введено-найдено» на модельных смесях, приготовленных на основе дистиллированной (табл. 3.8) и речной воды (табл. 3.9, 3.10).

Для оценки возможности практического применения методик проведен анализ лекарственного препарата «Бисептол» на содержание сульфаметоксазола – амина, способного вступать в реакцию азосочетания. Эта задача также интересна тем, что в «Бисептоле» содержится триметоприм – ароматический амин, который не вступает в реакцию азосочетания, поскольку не имеет свободных *o*- и *n*-положений в ароматическом кольце. Влияние содержания триметоприма на определение сульфаметоксазола было изучено на примере модельной смеси, в которой содержание сульфаметоксазола составляло 500 мкг, а триметоприма – 100 мкг в объеме 5 мл. Такое соотношение компонентов соответствует составу «Бисептола». Результаты исследования (табл. 3.11) показали, что триметоприм не влияет на определение сульфаметоксазола.

Таблица 3.5. Результаты изучения мешающего влияния ионов металлов при определении 1-нафтиламина с использованием диазотированного ППУ (n=3, P=0,95)

Постороннее вещество	Обработка азосоединений	Отношение масс 1-НА : вещество	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Мера правильности, %	s_T
Cu	-	1:1	0,4	$0,39 \pm 0,03$	98	0,03
		1:10	0,4	$0,33 \pm 0,09$	83	0,11
		1:100	0,4	$0,42 \pm 0,04$	105	0,04
	5 М HCl	1:1	0,4	$0,32 \pm 0,06$	80	0,07
		1:10	0,4	$0,32 \pm 0,06$	80	0,08
		1:100	0,4	$0,40 \pm 0,06$	100	0,06
Zn	-	1:1	0,4	$0,39 \pm 0,09$	98	0,09
		1:10	0,4	$0,47 \pm 0,06$	118	0,05
		1:100	0,4	$0,5 \pm 0,2$	125	0,15
	5 М HCl	1:1	0,4	$0,41 \pm 0,08$	103	0,08
		1:10	0,4	$0,43 \pm 0,05$	108	0,05
		1:100	0,4	$0,55 \pm 0,04$	138	0,03
Fe	-	1:1	0,4	$0,38 \pm 0,08$	95	0,09
		1:10	0,4	$0,4 \pm 0,1$	100	0,11
		1:100	0,4	$0,26 \pm 0,05$	65	0,07
	5 М HCl	1:1	0,4	$0,41 \pm 0,05$	103	0,05
		1:10	0,4	$0,33 \pm 0,08$	83	0,10
		1:100	0,4	$0,24 \pm 0,02$	60	0,03
Fe в присутствии 0,01 М ЭДТА	-	1:1	0,4	$0,4 \pm 0,1$	100	0,10
		1:10	0,4	$0,30 \pm 0,04$	75	0,06
		1:100	0,4	$0,28 \pm 0,06$	70	0,08
	5 М HCl	1:1	0,4	$0,38 \pm 0,05$	95	0,05
		1:10	0,4	$0,34 \pm 0,09$	85	0,11
		1:100	0,4	$0,28 \pm 0,05$	70	0,07

Таблица 3.6. Результаты изучения мешающего влияния различных веществ при определении 1-нафтиламина с использованием диазотированного ППУ (n=3, P=0,95)

Постороннее вещество	Обработка азосоединений	Отношение масс 1-НА : вещество	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Мера правильности, %	s_r
Фенол	-	1:1	0,4	$0,90 \pm 0,07$	225	0,03
		1:10	0,4	$0,79 \pm 0,06$	198	0,03
		1:50	0,4	$0,53 \pm 0,07$	133	0,05
	5 М НСl	1:1	0,4	$0,77 \pm 0,04$	193	0,02
		1:10	0,4	$0,7 \pm 0,1$	175	0,07
		1:50	0,4	$0,50 \pm 0,06$	125	0,05
1-Нафтол	-	1:1	0,4	$0,41 \pm 0,01$	103	0,01
		1:10	0,4	$0,51 \pm 0,09$	128	0,07
		1:50	0,4	$0,7 \pm 0,3$	175	0,18
	5 М НСl	1:1	0,4	$0,4 \pm 0,2$	100	0,18
		1:10	0,4	$0,51 \pm 0,09$	128	0,07
		1:50	0,4	$0,6 \pm 0,1$	150	0,07
2-Нафтол	-	1:1	0,4	$2,1 \pm 0,2$	525	0,04
		1:10	0,4	$2,7 \pm 0,8$	675	0,12
		1:50	0,4	$2,3 \pm 0,2$	575	0,04
	5 М НСl	1:1	0,4	$1,4 \pm 0,2$	350	0,06
		1:10	0,4	$1,5 \pm 0,4$	375	0,12
		1:50	0,4	$1,4 \pm 0,3$	350	0,08

Таблица 3.7. Результаты изучения мешающего влияния различных веществ при определении 4-аминофенола с использованием диазотированного ППУ (n=3, P=0,95)

Постороннее вещество	Обработка азосоединений	Отношение масс 4-АФ : вещество	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Мера правильности, %	s_T
Анилин	-	1:1	3	$2,8 \pm 0,2$	93	0,03
		1:10	3	$1,45 \pm 0,05$	48	0,01
Фенол	-	1:1	3	$2,9 \pm 0,1$	97	0,02
		1:10	3	$2,8 \pm 0,2$	93	0,03
Парацетамол	-	1:1	3	$3 \pm 0,4$	100	0,05
		1:10	3	$3,68 \pm 0,06$	123	0,007
2-Аминофенол	-	1:1	3	$3,14 \pm 0,04$	105	0,006
		1:10	3	$1,50 \pm 0,02$	50	0,005
	NH ₃ (конц.)	1:1	3	$1,9 \pm 0,1$	63	0,03
		1:10	3	$0,45 \pm 0,01$	15	0,005
3-Аминофенол	-	1:1	3	$1,17 \pm 0,03$	39	0,01
		1:10	3	$0,38 \pm 0,06$	13	0,06
	NH ₃ (конц.)	1:1	3	$0,76 \pm 0,04$	25	0,02
		1:10	3	$0,23 \pm 0,03$	8	0,05

Таблица 3.8. Проверка правильности определения 4-аминосалициловой кислоты, добутамина, 1-нафтиламина и 4-аминофенола методом «введено-найдено» на фоне дистиллированной воды (n=3, P=0,95)

Вещество	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$c_{\text{найд.}}/c_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_T
4-Аминсалициловая кислота	0,40	$0,37 \pm 0,06$	93	0,06
	0,40	$0,43 \pm 0,07$	108	0,07*
Добутамин	20	23 ± 5	115	0,08
1-Нафтиламин	0,40	$0,43 \pm 0,04$	108	0,07
	0,40	$0,41 \pm 0,03$	103	0,05*
4-Аминофенол	3,0	$3,1 \pm 0,2$	103	0,03
	3,0	$3,1 \pm 0,5$	103	0,07**

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

Таблица 3.9. Проверка правильности определения 2,3-диаминонафталина, 8-гидрокси-хинолина, 4-нитроанилина и нонилфенола методом «введено-найдено» на фоне речной воды* (р. Москва) (n=3, P=0,95)

Вещество	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$C_{\text{найд.}}/C_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_{Γ}
2,3-Диаминонафталин	2,0	2,2 ± 0,3	110	0,05
8-гидроксихинолин	10	9,5 ± 0,9	95	0,04
4-Нитроанилин	1,0	0,9 ± 0,2	90	0,09
Нонилфенол	10	10 ± 1	100	0,04

*Сигнал холостого опыта не превышал минимально регистрируемого

Таблица 3.10. Проверка правильности определения 1-нафтиламина и 4-аминофенола методом «введено-найдено» на фоне речной воды* (р. Ока) (n=3, P=0,95)

Вещество	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$C_{\text{найд.}}/C_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_{Γ}
1-Нафтиламин	0,4	0,43 ± 0,09	108	0,08
	0,4	0,40 ± 0,07	100	0,07**
4-Аминофенол	3,0	3,0 ± 0,2	100	0,03
	3,0	2,9 ± 0,6	97	0,08***

*Сигнал холостого опыта не превышал минимально регистрируемого;

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

Таблица 3.11. Проверка правильности определения сульфаметоксазола на модельной смеси с триметопримом методом «введено – найдено» (n=5, P=0,95)

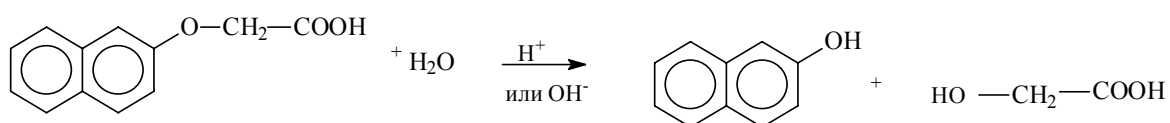
Введено сульфаметоксазола, мкг	Введено триметоприма, мкг	Найдено сульфаметоксазола, мкг	s_{Γ}
500	0	540 ± 40	0,06
500	100	550 ± 60	0,09

Проведено определение сульфаметоксазола в лекарственном препарате “Бисептол-120”, содержащем, согласно инструкции, 100 мг этого вещества в одной таблетке. Лекарственную форму (таблетку “Бисептола”) растворяли в 100 мл 0,1 М НСl. Для определения брали аликвоту этого раствора (0,5 мл). Найдено, что в лекарственном препарате содержится (66 ± 11) мг сульфаметоксазола ($s_f=0,07$) вместо ожидаемых 100 мг.

Еще одним примером аналитического использования химической активности диазотированного ППУ по отношению к азосоставляющим является разработанный нами подход к определению 2-нафтоксиуксусной кислоты после ее кислотного гидролиза до 2-нафтола, способного, как было показано выше, к хемосорбционному взаимодействию с диазотированным ППУ с образованием интенсивно окрашенного продукта.

2-Нафтоксиуксусная кислота (2-НОУК) является широко используемым в сельском хозяйстве регулятором роста растений. Это соединение применяют при выращивании различных фруктов и овощей, таких как виноград, яблоки, помидоры и т. д. 2-Нафтоксиуксусная кислота относится к классу ауксино-подобных фитогормонов, так как ее структура схожа со структурой ауксина – гормона роста растений, который в течение многих лет с успехом используется для контроля роста стеблей, корней, цветов и плодов и влияет на рост, деление и дифференциацию клеток, а также играет важную роль в явлениях гео- и фототропизма. Необходимо отметить, что важным достоинством соединений этого класса является то, что ауксино-подобные фитогормоны сравнительно безвредны по отношению к живым организмам.

С химической точки зрения 2-нафтоксиуксусная кислота представляет собой простой эфир 2-нафтола и оксиуксусной кислоты. Гидролиз простой эфирной связи протекает в жестких условиях в присутствии неорганических кислот или щелочей и в случае 2-НОУК соответствует следующей схеме:



Изучено влияние различных факторов, таких как природа вещества, катализирующего гидролиз, его концентрация, время проведения гидролиза, температура и ультразвуковое воздействие на степень протекания гидролиза. Контроль осуществляли с использованием диазотированного ППУ и спектроскопии диффузного отражения. После проведения гидролиза отбирали аликвоту реакционной смеси (1 мл), доводили до pH 7–10 с помощью раствора NaOH или HCl (в зависимости от того, в кислой или щелочной среде проводился гидролиз), добавляли 1 мл 1М Na₂CO₃ и разбавляли водой до 5 мл. В сосуд помещали таблетку диазотированного ППУ, прожимали стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 30 минут. После этого таблетку извлекали, высушивали между листами фильтровальной бумаги и снимали спектры диффузного отражения.

Показано, что максимальный выход окрашенного полимерного азосоединения достигается после 2 ч гидролиза в среде 10 М HCl при 80 °С на водяной бане. Зависимость функции Кубелки-Мунка полимерного азосоединения от концентрации 2-НОУК в растворе описывается линейным уравнением вида $\Delta F = 0,1404c$ ($R^2 = 0,95$). Рассчитанный предел обнаружения 2-НОУК составил 1,3 мкг/мл, градуировочный график линеен в диапазоне от 4 до 20 мкг/мл. Проверку правильности определения осуществляли методом «введено-найдено» на дистиллированной воде. При определении 12 мкг/мл 2-НОУК по предложенной схеме был получен результат (12 ± 3) мкг/мл с относительным стандартным отклонением 0,12. Полученные данные говорят о хорошей правильности определения. Относительно высокое значение s_r обусловлено многостадийностью определения, а также сложностью контроля постоянства условий проведения гидролиза.

3.4. Применение реакций азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения нитрит-ионов

Функция Кубелки-Мунка продуктов азосочетания диазотированного пенополиуретана с различными азосоставляющими линейно связана не только с концентрацией в водном растворе соответствующей азосоставляющей, но и с концентрацией нитрит-ионов, участвующих на стадии диазотирования ППУ, что указывает на принципиальную возможность применения реакций данного типа для определения нитритов с применением спектроскопии диффузного отражения [139

– 140]. В качестве азосоставляющих, пригодных для определения нитрит-ионов, изучены 2,3-диаминонафталин, 8-гидроксихинолин, риванол, 1- и 2-нафтолы и 1-нафтиламин, а также 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (ГБТГХ) – чувствительный спектрофотометрический реагент, предложенный д.х.н. В.М. Островской [141].

Для построения градуировочного графика в сосуды для встряхивания с притертыми пробками вводили от 0 до 100 мкг нитрит-ионов, добавляли по 5 мл 5 М HCl и воду до общего объема 25 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 30 мин. Таблетки диазотированного ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и немедленно проводили реакцию азосочетания. Для этого к 5 мл водного раствора, помещенного в сосуд для встряхивания и содержащего 250 мкг 8-гидроксихинолина или по 100 мкг других азосоставляющих, добавляли таблетку продиазотированного ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на вибросмесителе. Таблетки ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение при длине волны максимума поглощения в изученном диапазоне. Градуировочные графики строили в координатах ($F - c$, где ($F = F_i - F_{\text{конт}}$, а c – концентрация нитрит-иона в растворе, мкг/мл. В табл. 3.12 приведены аналитические характеристики определения.

Таблица 3.12. Аналитические характеристики определения нитрит-ионов с применением ППУ и различных азосоставляющих ($V_d = 25$ мл, $V_{аз} = 5$ мл)

Азосоставляющая	λ_{max} , нм	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл	s_T
-	380	$y = 2,4c$, $R=0,9986$	0,1 – 4	0,02	0,02
Риванол	430	$y = 6,7c$, $R=0,9986$	0,03 – 3	0,01	0,06
1-Нафтол	410	$y = 7,0c$, $R=0,9935$	0,02 – 3	0,007	0,02
8-Гидроксихинолин	400	$y = 10,5c$, $R=0,9995$	0,02 – 4	0,006	0,04
2-Нафтол	410	$y = 8,6c$, $R=0,9980$	0,02 – 3	0,005	0,03
2,3-Диаминонафталин	440	$y = 12,3c$, $R=0,9976$	0,01 – 2	0,003	0,04
ГБТГХ	470	$y = 14,6c$, $R=0,9976$	0,009 – 1,1	0,003	0,03
1-Нафтиламин	450	$y = 15,9c$, $R=0,9938$	0,006 – 1,2	0,002	0,03

Из представленных данных видно, что чувствительность определения нитрит-ионов с применением реакции диазотирования и последующего азосочетания выше, чем при использовании только диазотирования. Значения пределов обнаружения нитрит-ионов уменьшаются (чувствительность увеличивается) в ряду: риванол > 1-нафтол > 8-гидроксихинолин > 2-нафтол > 2,3-диаминонафталин \approx ГБТГХ \approx 1-нафтиламин.

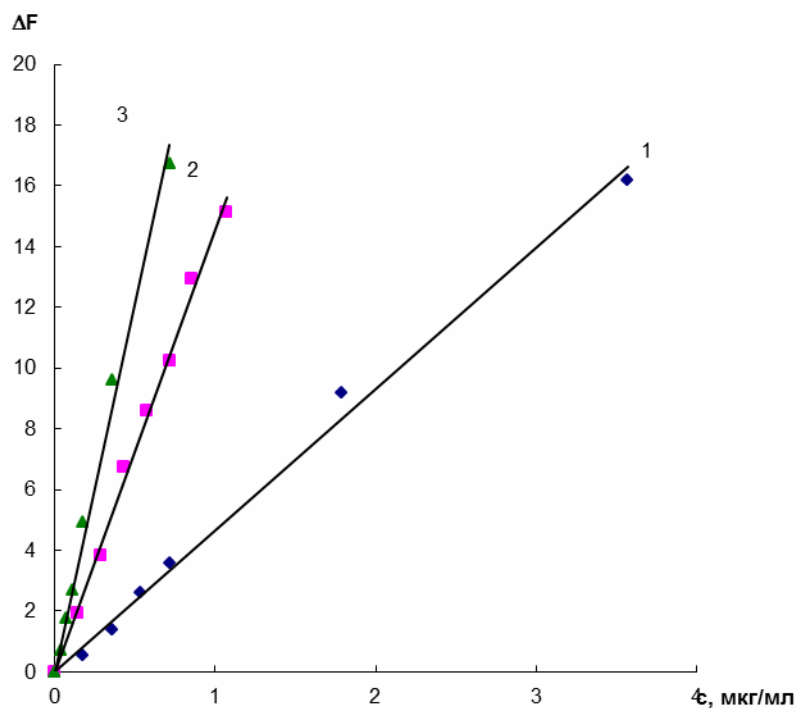
На примере ГБТГХ показано, что чувствительность определения может быть существенно повышена за счет перевода полимерного азосоединения в обладающую большим светопоглощением протонированную форму путем обработки его 5 М НСl, а также увеличения объема раствора на стадии диазотирования. На рис. 3.25 приведены зависимости функции Кубелки-Мунка от концентрации нитрита при использовании в качестве азосоставляющей ГБТГХ для 5, 25 и 50 мл раствора на стадии диазотирования. Из рисунка видно, что с увеличением объема анализируемого раствора увеличивается тангенс угла наклона градуировочного графика, и следовательно, чувствительность определения (эффект концентрирования). Аналитические характеристики определения представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Некоторые аналитические характеристики определения нитрит-ионов с применением ППУ и 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в зависимости от объема анализируемого раствора и формы полимерного азосоединения

Форма полимерного азосоединения (λ_{\max} , нм)	Объем анализируемого раствора, мл	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	c_{\min} , мкг/мл
Нейтральная (470)	5	$y = 4,66c$, $R=0,9971$	0,02 – 3,6	0,008
	25	$y = 14,6c$, $R=0,9976$	0,009 – 1,1	0,003
	50	$y = 24,3c$, $R=0,9962$	0,006 – 0,7	0,002
Протонированная (530)*	5	$y = 10,2c$, $R=0,9950$	0,01 – 1,8	0,004
	25	$y = 32c$, $R=0,9962$	0,003 – 0,7	0,001
	50	$y = 55c$, $R=0,9978$	0,002 – 0,7	0,0007

*Образцы обрабатывали 5 М НСl.

а)



б)

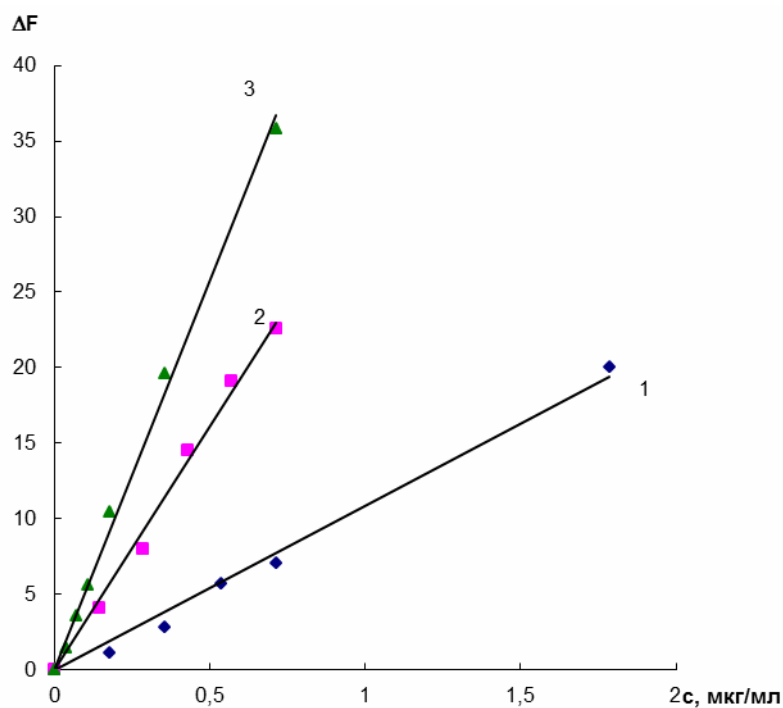


Рис. 3.25. Зависимости функции Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолином от концентрации нитрит-ионов на стадии диазотирования при проведении реакции диазотирования в 5 (1), 25 (2) и 50 (3) мл без (а) и с (б) обработкой образцов 5 М НСl.

Изучено мешающее влияние различных неорганических ионов при определении нитрит-ионов по реакции азосочетания диазотированного ППУ с ГБТГХ. Показано, что определению 0,14 мкг/мл нитрит-ионов не мешают по крайней мере 30000-кратные количества гидрокарбоната, 9000-кратные хлорида, 4000-кратные сульфата, 2000-кратные ионов натрия и калия, 1000-кратные нитрат-, цитрат- и дигидрофосфат-ионов, 400-кратные ионов кальция и магния, 50-кратные никеля и цинка, 25-кратные меди, 10-кратные алюминия, 5-кратные марганца и кобальта и 4-кратные железа. Кроме того, изучено влияние на определение той же концентрации нитрит-ионов смеси нефракционированных гуминовых и фульвокислот торфа (РНФ-ТЗ-98), найдено, что, по крайней мере, 30-кратный их избыток не мешает определению.

Проверку правильности определения нитрит-ионов проводили методом «введено-найденно» на примере 8-гидроксихинолина, 1-нафтиламина и ГБТГХ. Полученные результаты приведены в табл. 3.14. Методика применена для определения нитрит-ионов в образцах природных вод. Результаты определения приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.14. Проверка правильности определения нитрит-ионов методом «введено-найденно» (n=3; p=0,95)

Азосоставляющая	Матрица	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$C_{\text{найд.}}/C_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	S_{Γ}
8-Гидрокси-хинолин	Дистиллированная вода	1,0	1,1±0,1	110	0,04
		2,0	2,2±0,5	110	0,09
1-Нафтиламин	Дистиллированная вода	0,5	0,6±0,1	120	0,08
		1,0	1,1±0,2	110	0,09
ГБТГХ	Дистиллированная вода	0,14	0,146 ± 0,011	104	0,03
		0,14	0,136 ± 0,007	97	0,02**
	Водопроводная вода*	0,14	0,15 ± 0,03	107	0,09
		0,14	0,16 ± 0,02	114	0,05**
	Минеральная вода «Ессентуки 17»*	0,14	0,16 ± 0,02	114	0,04
	Минеральная вода «Бадеровская»*	0,14	0,16 ± 0,03	114	0,06
		0,14	0,15 ± 0,03	107	0,07**
	Вода из р. Москва*	0,14	0,129 ± 0,014	92	0,05
0,14		0,11 ± 0,03	79	0,09**	

*Сигнал холостого опыта не превышал минимально регистрируемого; ** Образцы обрабатывали 5 М НСl

Таблица 3.15. Результаты определения нитрит-ионов в водах (n=5; P=0,95)

Объект анализа	Азосоставляющая	Найдено NO ₂ ⁻ , мкг/мл	s _r
Вода из Путяевского пруда	8-гидроксихиолин	0,02 ± 0,01	0,26
Вода из р. Яуза		0,05 ± 0,01	0,12
Вода из р. Москва	ГБТГХ	0,04 ± 0,01	0,15

Проведено определение содержания нитритов в конденсате выдыхаемого воздуха здоровых людей и больных хронической обструктивной болезнью легких (ХОБЛ), бронхиальной астмой и пневмонией (табл. 3.16). Отбор конденсата проводили на базе медицинского факультета Научно-исследовательского института пульмонологии. Образцы конденсата отбирались с использованием конденсора ECoScreen® (*Erich Jaeger GmbH*, Германия). Пробы замораживали сразу же после отбора и хранили при -70 °С. Аликвоту конденсата переносили в пробирку для встряхивания, добавляли 1 мл 5 М HCl и воду до конечного объема 5 мл. В сосуд вносили таблетку пенополиуретана, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 30 мин. Таблетку диазотированного пенополиуретана вынимали из раствора, высушивали фильтровальной бумагой и переносили в сосуд, содержащий 100 мкг ГБТГХ в 5 мл 0,2 М Na₂CO₃. Из пор полимера удаляли пузырьки воздуха, как описано выше, и встряхивали 30 мин. После этого измеряли диффузное отражение и осуществляли обработку данных. Расчет содержания нитрит-ионов в конденсате проводили методом градуировочного графика.

На основании полученных результатов (табл. 3.16) можно сделать вывод о том, что изменение содержания нитрита в конденсате выдыхаемого воздуха пациента может быть использовано для диагностирования заболевания и контроля его лечения. Среднее значение концентрации нитрита в конденсате выдыхаемого воздуха больных ХОБЛ и пневмонией несколько больше среднего по контрольной группе, в то время как у больных бронхиальной астмой эта величина существенно ниже, чем у здоровых.

Таблица 3.16. Определение нитрит-ионов в конденсате выдыхаемого воздуха людей

Диагноз	N, чел	c _{нитрита} , мкМ
Здоров	12	9 ± 3
ХОБЛ	16	14 ± 5
Бронхиальная астма	14	4 ± 1
Пневмония	8	12 ± 5

* * *

Предложен подход к созданию новых твердофазных хромогенных реагентов – химически модифицированных пенополиуретанов – за счет осуществления полимераналогичных реакций с участием концевых толуидиновых групп пенополиуретана. К основным факторам, оказывающим влияние на протекание данных реакций и выход продуктов, следует отнести рН, время контакта фаз, концентрацию реагента-модификатора, а также соотношение объема реакционной смеси и массы пенополиуретана.

Важно отметить, что химические реакции с участием концевых толуидиновых групп пенополиуретана протекают в водном растворе, при низких концентрациях реагирующих веществ, конечный продукт, благодаря своей монолитности, легко и быстро отделяется от других компонентов реакционной смеси, а контроль количества привитых групп может быть легко осуществлен путем варьирования перечисленных ранее факторов.

Возможности предлагаемого подхода продемонстрированы на примере реакции с нитрит-ионами, приводящей к образованию диазотированного пенополиуретана. Обоснована возможность использования этого нового твердофазного хромогенного реагента для решения актуальных задач практики химического анализа. Показано, что диазотированный пенополиуретан вступает в реакции азосочетания с соединениями различных классов, в частности, ароматическими аминами, фенолами, аминифенолами, кетонами, гидроксibenзойными кислотами, с образованием в фазе полимера окрашенных азосоединений, что было положено в основу их определения методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Выявлено сходство свойств диазотированного пенополиуретана и образующихся азосоединений с низкомолекулярными аналогами, в частности предложен способ усиления интенсивности окраски азосоединений, заключающийся в получении таутомерной формы, обладающей бóльшим светопоглощением. Даны примеры использования разработанных способов при анализе вод разного типа, медицинских объектов и лекарственных препаратов.

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. Одними из важнейших являются их уникальные оптические свойства, обусловленные явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), которое проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра в районе 520 и 400 нм для золота и серебра соответственно. Высокие молярные коэффициенты поглощения НЧ, а также изменение положения полосы ППР и ее интенсивности в присутствии веществ, вызывающих агрегацию, позволяют рассматривать НЧ как своеобразные хромофорные реагенты и аналитическую форму в спектрофотометрии и тест-методах анализа.

В этой роли НЧ обладают рядом достоинств, к которым можно отнести резкую зависимость оптических свойств от степени агрегации, возможность функционализации поверхности НЧ различными по своей природе и химическим свойствам модификаторами и относительную простоту получения. Поэтому расширение сфер и изучение новых возможностей аналитического использования НЧ и материалов на их основе, разработка альтернативных подходов к их применению в химическом анализе в целом, и в оптической спектроскопии в частности, представляют несомненный интерес.

В настоящее время большие усилия направлены на создание не только новых НЧ, но и нанокompозитных материалов на их основе. Возможность модифицирования наночастиц различными по своей природе и химическим свойствам модификаторами и отсутствие каких-либо требований к их

хромофорным свойствам позволяет синтезировать новые реагенты для определения широкого круга соединений, а варьирование природы матрицы нанокompозитного материала – выгодно регулировать чувствительность, селективность и другие важные аналитические характеристики разрабатываемых методик.

Несмотря на активное использование НЧ и нанокompозитных материалов на их основе в спектрофотометрии, систематические исследования в этой сфере носят единичный характер. Не вполне детально проработаны вопросы, касающиеся регулирования аналитических характеристик определения с применением НЧ за счет варьирования условий проведения аналитической процедуры, выбора типа стабилизатора НЧ, формы их существования (в растворе или в матрице нанокompозитного материала). Некоторые полимерные сорбенты, такие как ППУ, не изучены в качестве матрицы для нанокompозитных материалов. Между тем, химическая устойчивость, механическая прочность, легкость отделения от раствора, невысокая стоимость и доступность этого материала могли бы сыграть важную роль при разработке новых оптических сенсоров и твердых тест-форм на основе НЧ. Работы в указанных направлениях позволили бы выявить основные рычаги регулирования чувствительности и селективности методик определения с применением НЧ, снизить стоимость анализа и расширить сферы использования НЧ в аналитической химии.

Одна из главных задач данного исследования состояла в систематическом изучении особенностей и разработке новых вариантов использования НЧ золота и серебра в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии для определения биологически активных веществ и неорганических анионов.

4.1. Общие сведения о методах синтеза и использовании наночастиц золота и серебра в спектрофотометрии

Число публикаций по синтезу, исследованию свойств и применению наночастиц (НЧ) золота и серебра увеличивается с каждым годом, что свидетельствует о значительном научном и прикладном интересе к этим нанообъектам со стороны исследователей, работающих в различных областях науки. Обширную информацию о способах получения, характеристиках и использовании НЧ в различных областях деятельности можно найти в

монографиях [142, 143] и обзорах [144 – 157]. Систематизированы данные о применении НЧ в электрохимическом и биоэлектрохимическом анализе [158, 159], в хроматографических, электрофоретических и спектрофотометрических методах анализа [160 – 162], в методах разделения и концентрирования [163] для создания химических и иммуносенсоров [164 – 170].

Методы синтеза наночастиц золота и их оптические свойства. Несмотря на то, что первая статья, посвященная методам синтеза и свойствам коллоидного золота, была опубликована Майклом Фарадеем еще в 1857 г., это направление не утратило актуальности и в настоящее время. Основные усилия современных исследователей направлены на получение наночастиц золота с различными размерами, формой и узким распределением по размерам, на поиск новых веществ, способствующих их стабилизации, на выявление связи размера, формы и свойств наночастиц с природой выбранного восстановителя, стабилизатора и условиями получения. Информация о методах синтеза НЧ золота систематизирована в нескольких обзорах [142, 144, 147, 150, 165, 171, 172].

Для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения соединений, как правило, используют сферические наночастицы золота со средним диаметром 10 – 50 нм, которые получают химическим восстановлением золотохлористоводородной кислоты. В качестве восстановителя чаще всего используют цитрат или боргидрид натрия; другие восстановители применяют реже.

Образование наночастиц протекает через ряд последовательных стадий: возникновение отдельных атомов; зародышеобразование и формирование начального атомного кластера; рост кластера до определенного размера; стабилизация наночастиц (рис. 4.1). Размеры и дисперсность формируемых наночастиц, а также их устойчивость во времени регулируют варьированием природы стабилизатора и его количества.

В качестве стабилизаторов при синтезе НЧ золота используют избыток восстановителя, а также специально вводимые вещества: ионогенные ПАВ, например, додецилсульфат натрия или хлорид лаурилтриметиламмония, ионные жидкости, или синтетические либо природные полимеры – поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, циклодекстрины, хитозан и другие [142].

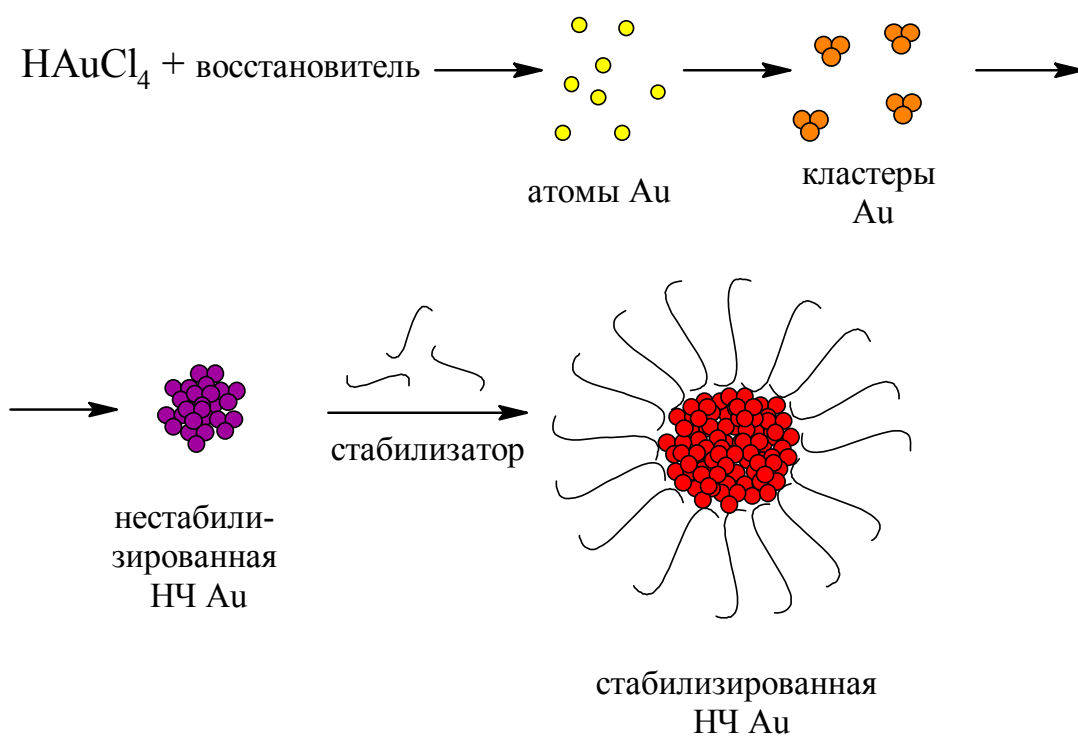


Рис. 4.1. Схема синтеза наночастиц золота.

Наиболее распространенным для получения наночастиц золота является метод Туркевича, основанный на восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия, а также различные его модификации. Размер наночастиц от 10 до 150 нм можно контролировать, меняя соотношение между цитратом натрия (который в этом случае выполняет функцию не только восстановителя, но и стабилизатора) и золотохлористоводородной кислотой. Для получения наночастиц водный раствор HAuCl_4 нагревают до кипения, после чего добавляют раствор цитрата натрия. Образование наночастиц начинается со стадии быстрой нуклеации, после чего происходит их диффузионный рост [146]. Средний диаметр частиц, получаемых цитратным методом, уменьшается при увеличении концентрации цитрата в реакционной смеси [173, 174].

Интересную возможность контроля размера наночастиц золота и получения более узкого распределения их по размерам предоставляет техника роста на затравках («seed-mediated growth»). Ее суть состоит в предварительном получении маленьких наночастиц золота, которые в дальнейшем используют в качестве затравок для получения более крупных при введении их в смесь HAuCl_4 и восстановителя. Проведено систематическое исследование роста наночастиц на

затравках [175]. Установлено, что зависимость скорости роста и размера синтезируемых наночастиц от концентрации HAuCl_4 носит немонотонный характер. При низких концентрациях HAuCl_4 рост наночастиц на затравках ускоряется, а их средний размер увеличивается с ростом содержания HAuCl_4 в растворе. При высоких концентрациях HAuCl_4 наблюдается быстрое образование зародышей, что приводит к уменьшению среднего диаметра наночастиц и увеличению полидисперсности. Таким образом, закономерности роста наночастиц золота не противоречат классической теории образования осадков.

В основе уникальных оптических свойств наночастиц золота лежит явление поверхностного плазмонного резонанса (ППР) (иногда, применительно к наночастицам, говорят о локальном или локализованном поверхностном плазмонном резонансе) [142, 143, 149, 171, 172]. Оно возникает как следствие коллективного поведения делокализованных электронов проводимости на поверхности частицы, которое проявляется во взаимодействии с внешними электромагнитными полями. Это приводит к появлению в спектрах поглощения максимумов, отвечающих условию резонанса при совпадении частоты электромагнитного излучения с собственной частотой колебаний поверхностных плазмонов. Такие колебания называют плазмонными, а резонанс – поверхностным плазмонным резонансом.

Поскольку для наночастиц характерна высокая доля поверхностных атомов, положение и форма полосы ППР сильно зависят от локальной диэлектрической проницаемости среды вблизи поверхности. Поэтому любое изменение в окружении частиц (поверхностное модифицирование, агрегация, изменение показателя преломления среды и др.) приводит к изменению их оптических свойств [176]. Так, например, если частицы формируют агрегаты, то в результате межчастичных взаимодействий полоса ППР смещается в сторону больших длин волн и уширяется.

Для сферических НЧ золота в водном растворе полоса ППР лежит в видимой области спектра. Положение ее максимума зависит от среднего размера наночастиц и смещается в область больших длин волн с ростом диаметра частиц [171, 177] (рис. 4.2). На эффектах влияния размера и формы наночастиц на их оптические характеристики основаны различные способы оценки геометрических параметров наночастиц по спектрам поглощения их растворов [178].

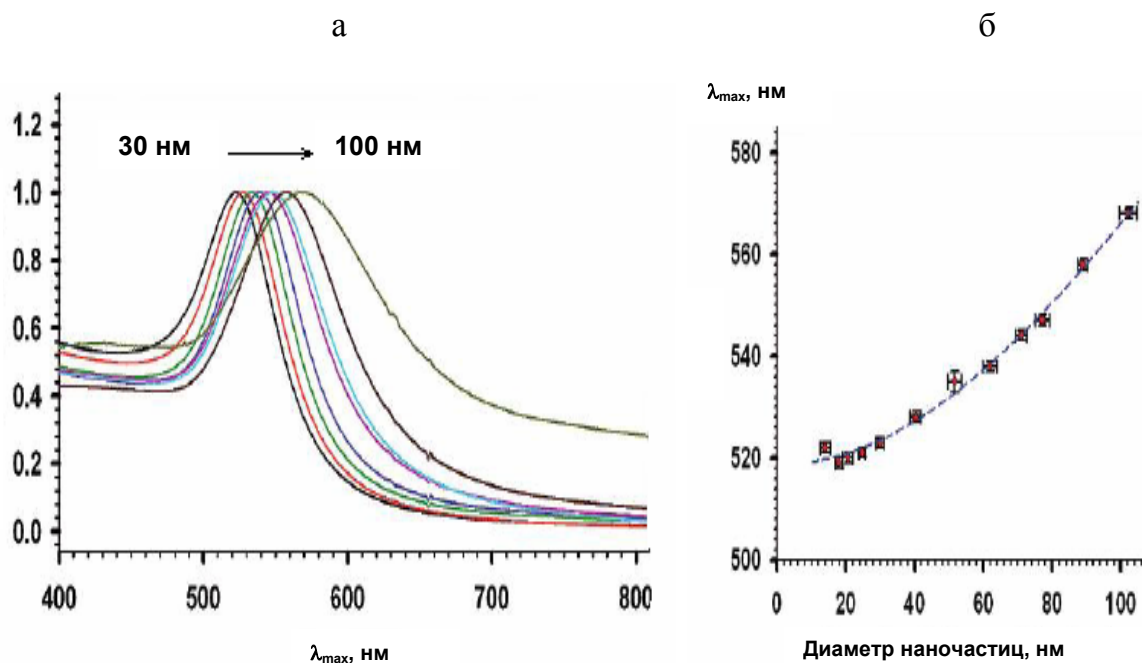


Рис. 4.2. Нормированные спектры поглощения НЧ золота различных размеров (а) и зависимость длины волны максимума поглощения от диаметра наночастиц (б) [177].

Существуют экспериментальные подтверждения того, что на синтез наночастиц оказывает влияние не только соотношение исходных компонентов и природа их взаимодействий с растворителем, но и такие характеристики последнего, как молекулярная масса, плотность и вязкость. Так, в работе [179], сравнивали характеристики НЧ, синтезированных в смесях обычной и тяжелой воды. На рис. 4.3 показано, что проводя синтез в смесях различного состава, можно добиться изменения размера НЧ и смещения максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса. Увеличение содержания в реакционной смеси тяжелой воды приводит к формированию более мелких частиц с узким распределением по размерам, характеризующихся полосой ППР в области меньших длин волн (наблюдаемый сдвиг максимума поглощения составляет 6,5 нм по сравнению с НЧ, полученными в обычной воде).

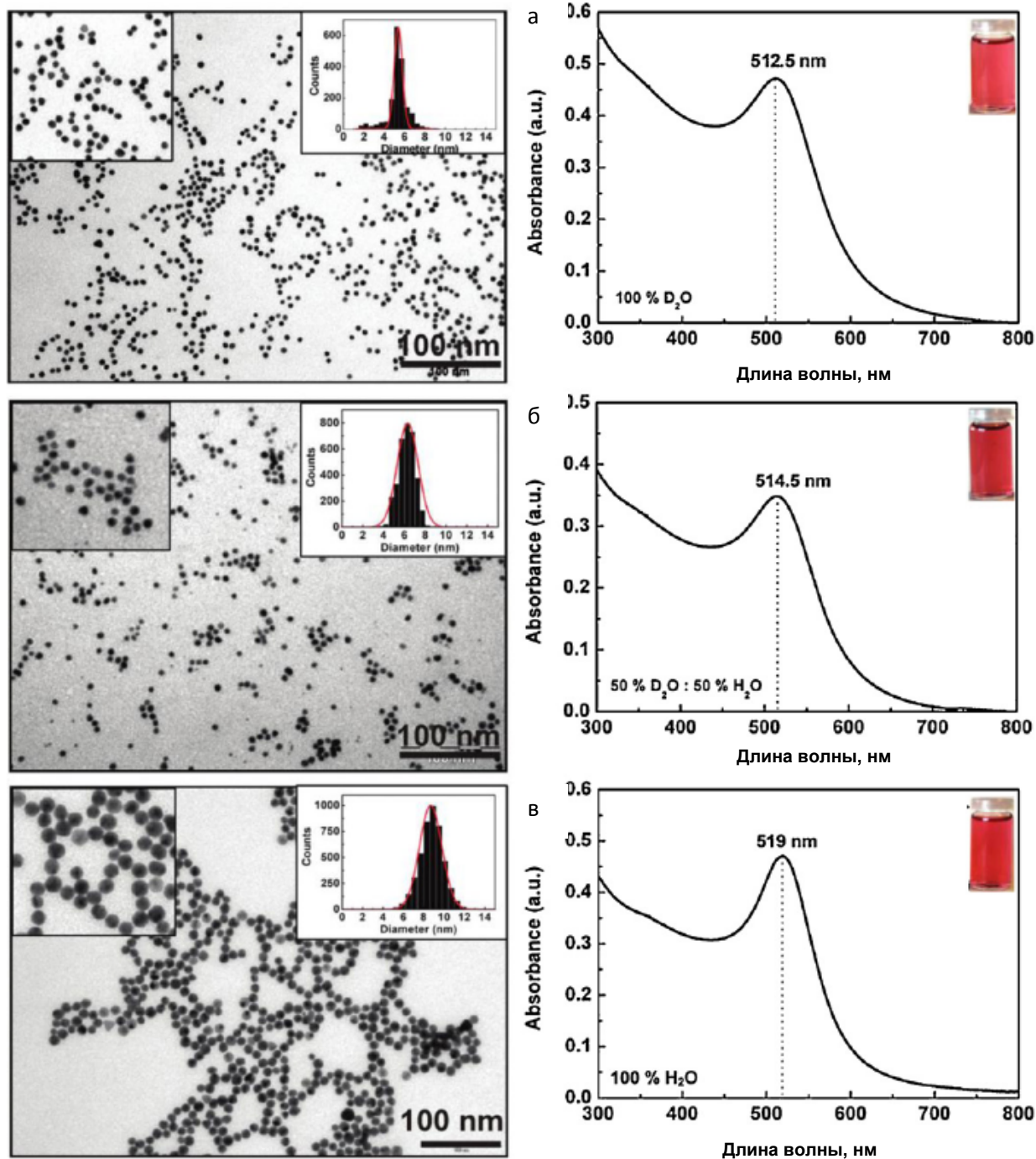


Рис. 4.3. Микрофотографии, распределение по размерам и спектры поглощения НЧ золота, синтезированных в смесях воды и тяжелой воды: 100% D₂O (а), 50% D₂O/H₂O (б) и 100% H₂O (в) [179].

На формирование наночастиц золота оказывает влияние рН. На примере цитратных НЧ показано, что изменение значений рН от 4 до 10 не оказывает влияния на спектры поглощения растворов наночастиц, однако при уменьшении рН до 3 и ниже, цвет наночастиц становится сиреневым, а спектр изменяется, что говорит об их агрегации (рис. 4.4) [180].

Наиболее сильно на полосу ППР наночастиц золота влияет их агрегативное состояние. Агрегация наночастиц золота приводит к контрастному изменению цвета раствора с рубиново-красного на фиолетовый или синий (в зависимости от размера агрегатов). Этот процесс сопровождается появлением в спектрах поглощения новой полосы в более длинноволновой области, соответствующей агрегатам НЧ, и уменьшением интенсивности полосы ППР наночастиц при 520 нм (рис. 4.5). На эффекте изменения степени агрегации основано большинство известных на сегодняшний день оптических сенсоров на основе наночастиц золота и спектрофотометрических методик определения неорганических ионов и органических соединений с их использованием.

Выделяют два типа агрегации с участием наночастиц золота – агрегация со сшиванием (crosslinking aggregation) и агрегация без сшивания (non-crosslinking aggregation) (рис. 4.6). В первом случае молекулы определяемых соединений связываются с модификаторами на поверхности двух или более наночастиц, в результате чего происходит сшивка и агрегация НЧ. Во втором случае определяемое соединение удаляет или замещает модификатор на поверхности наночастиц и вызывает, таким образом, дестабилизацию коллоидной системы.

Основными факторами, свидетельствующими в пользу применения НЧ золота в спектрофотометрии, являются относительная простота получения, высокие молярные коэффициенты поглощения, а также практически неограниченная возможность регулирования спектральных характеристик наночастиц изменением их размеров, формы и химического окружения.

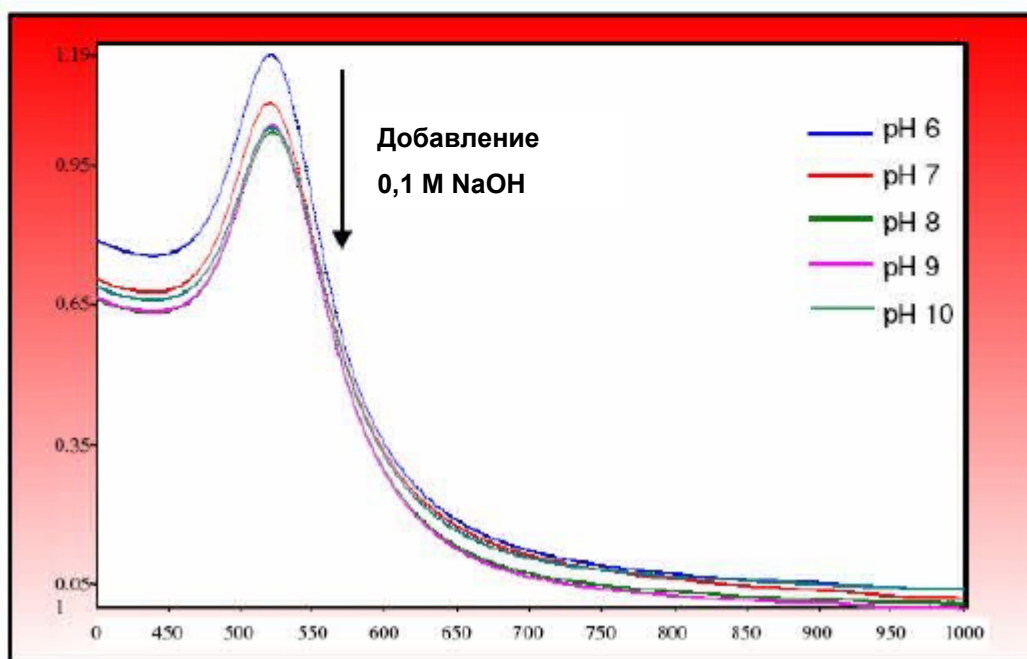
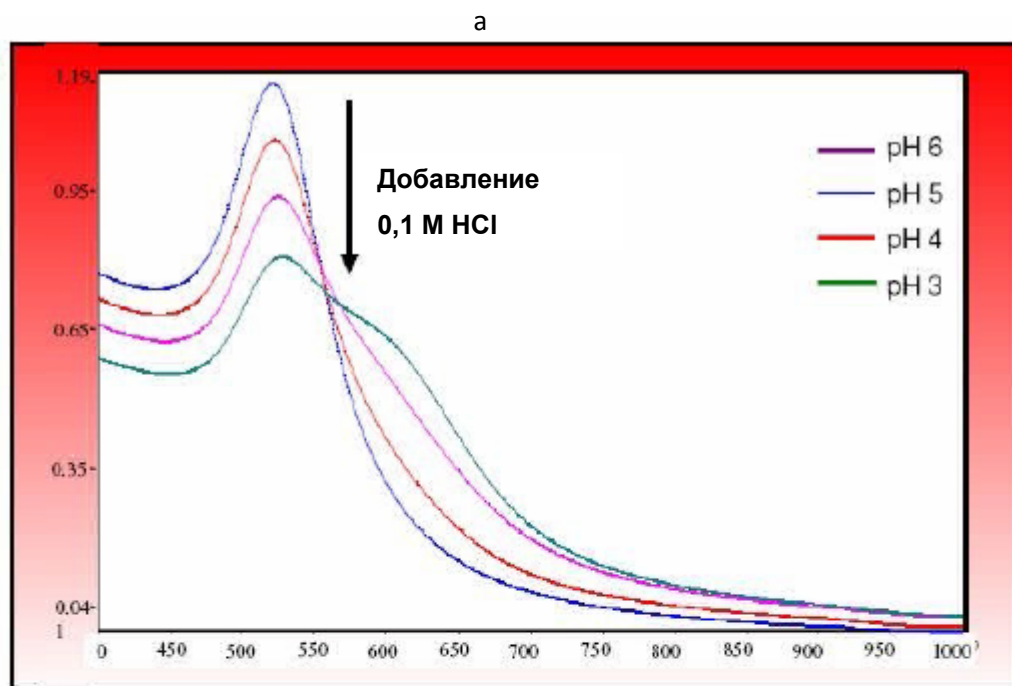


Рис. 4.4. Спектры поглощения растворов НЧ при последовательном добавлении 0,1 М НСІ (а) и 0,1 М NaOH (б) [180].

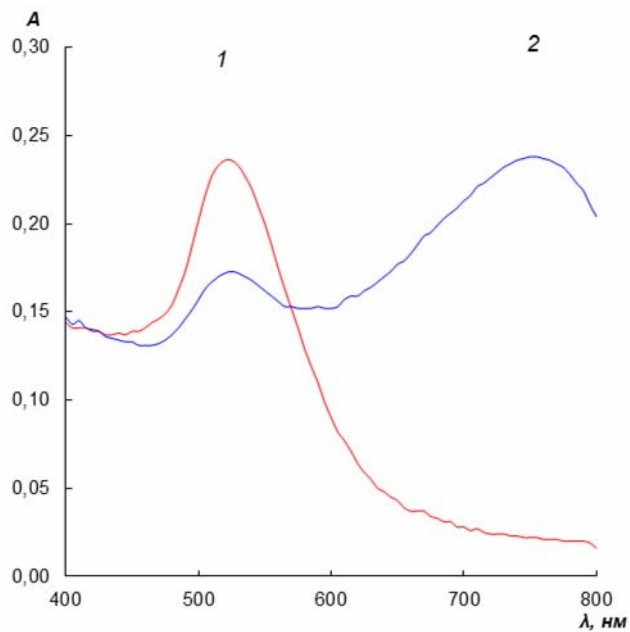


Рис. 4.5. Типичные спектры поглощения наночастиц золота (1) и их агрегатов (2).

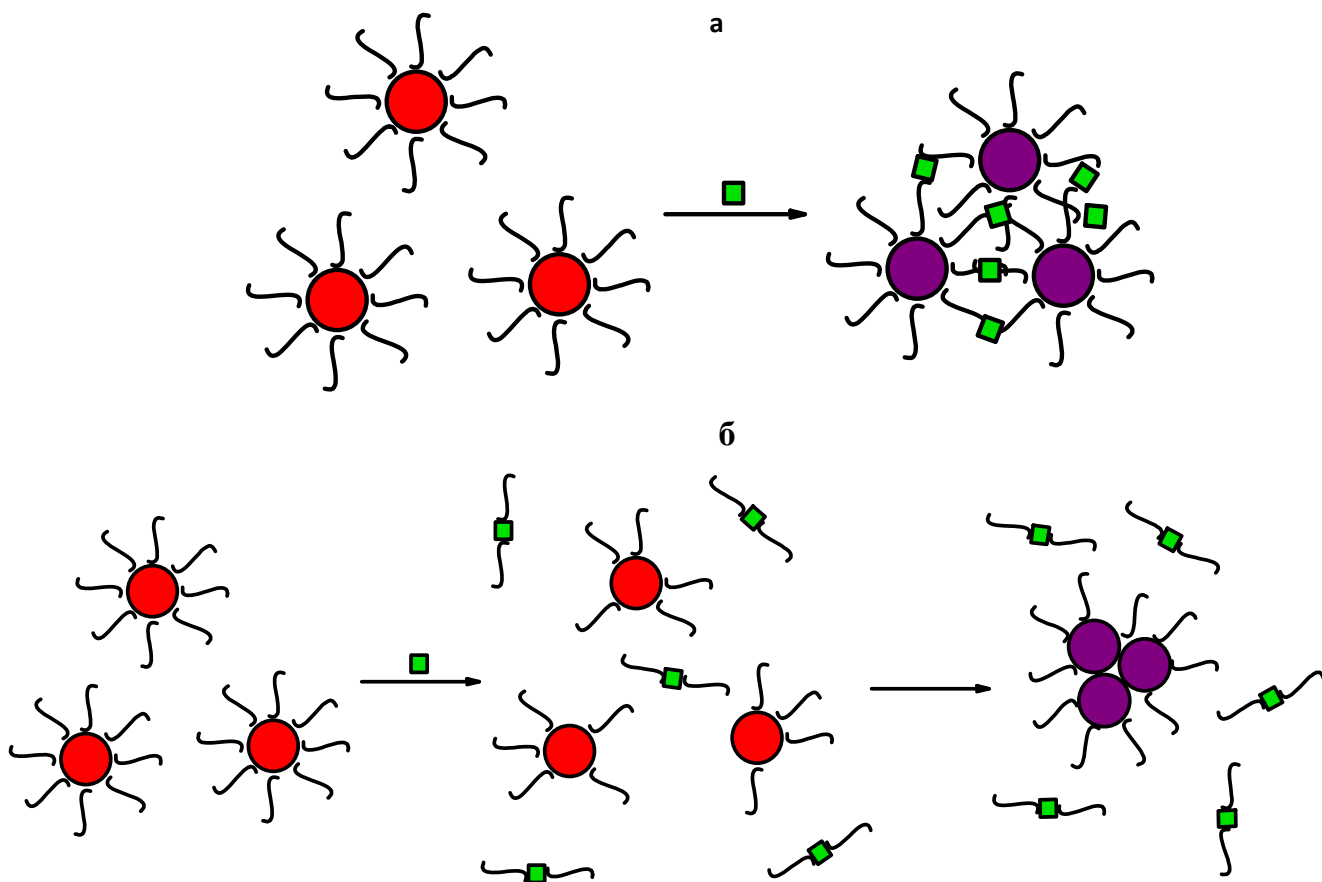


Рис. 4.6. Схема агрегации наночастиц золота со сшиванием (а) и без сшивания (б).

Главное отличие наночастиц золота от традиционных спектрофотометрических реагентов, для которых возникновение или изменение окраски является следствием изменения электронного состояния реагента или определяемого соединения в результате их непосредственного взаимодействия, состоит в возможности изменения оптических характеристик НЧ только вследствие их агрегации в присутствии определяемого компонента. Иными словами, не важны хромофорные свойства молекул модификатора, определяемого компонента и продуктов их взаимодействия. Возможность модифицирования поверхности наночастиц различными по природе модификаторами позволяет регулировать селективность и синтезировать чувствительные и селективные спектрофотометрические реагенты на основе наночастиц для определения широкого круга соединений.

Стратегия применения наночастиц золота в спектрофотометрическом анализе в большинстве случаев сводится к следующему: к раствору определяемого компонента добавляют определенное количество предварительно синтезированных НЧ золота и регистрируют изменения оптических характеристик анализируемых растворов спектрофотометрически или визуально. В случае спектрофотометрического определения, как правило, регистрируют изменение оптической плотности при длине волны максимума поглощения индивидуальных наночастиц (520 – 530 нм) или их агрегатов (600 – 800 нм), либо вычисляют соотношение этих величин, характеризующее степень агрегации наночастиц. Ниже приведены описанные в литературе примеры использования НЧ золота в спектрофотометрии и тест-методах анализа.

Применение наночастиц золота в спектрофотометрии и тест-методах анализа. К настоящему времени с использованием наночастиц золота разработан ряд методик, с помощью которых можно определять ионы металлов, анионы и органические соединения. Рассмотрим конкретные принципы, лежащие в основе подобного рода методик.

Определение ионов металлов. Описано использование наночастиц золота для спектрофотометрического определения ртути [181 – 214], свинца [181, 190, 199, 206, 215 – 221], хрома [222 – 228], меди [206, 229 – 233], серебра [183, 197, 199, 234], кальция [235 – 237], мышьяка [238 – 240], магния [237], алюминия [241 –

243], калия [244], железа [245], кобальта [181], кадмия [246], платины и палладия [181], лантаноидов [247], урана [248].

В большинстве случаев определение основано на образовании координационных связей между ионами металла и модификаторами наночастиц. Поэтому выбор модификатора важен в регулировании чувствительности и селективности определения. Вследствие взаимодействия иона металла с молекулами модификатора, находящимися на поверхности наночастиц золота, чаще всего происходит «сшивание» НЧ, что приводит к их агрегации (рис. 4.7). Во многих случаях для определения ионов металлов используют наночастицы золота, модифицированные ДНК [189, 206, 233, 234], пептидами [181, 216, 235, 241], меркаптосоединениями [189, 222, 227, 238, 239, 246]. Так, в работе [181] для определения ионов металлов использовали НЧ, модифицированные пептидом. Интересно отметить, что наблюдаемое изменение окраски изначально окрашенных в рубиновый цвет НЧ золота зависит от определяемого иона металла – в присутствии ртути она становится сине-фиолетовой, свинца – сине-зеленой, кобальта – коричневой, палладия – вишневой, платины – грязно-фиолетовой. Пределы обнаружения металлов находятся на уровне 20 – 200 нМ.

Среди всех металлов, определение которых описано в литературе, наибольшее внимание уделяется ртути и свинцу. Этот интерес, по-видимому, во многом обусловлен не только актуальностью определения данных металлов в следовых количествах, но и их высоким сродством к молекулам-модификаторам, в результате чего агрегация наночастиц золота наблюдается при низких концентрациях этих ионов.

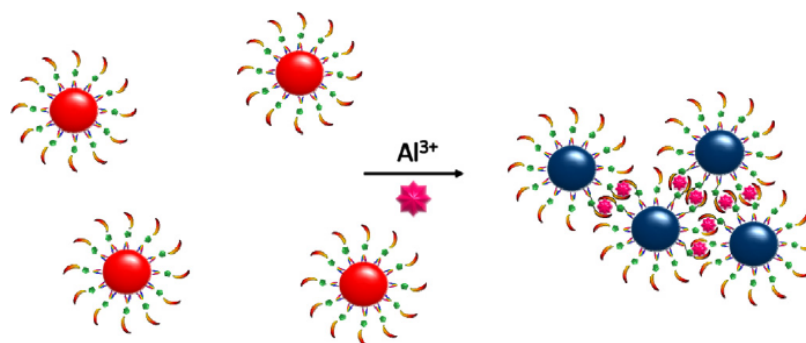


Рис. 4.7. Схема агрегации наночастиц золота, модифицированных триазоловым эфиром, под воздействием ионов алюминия [243].

Описаны методики спектрофотометрического определения ртути, основанные на использовании НЧ золота, модифицированных ДНК; пределы обнаружения ртути составляют 100 – 1000 нМ [208 – 210]. Ионы ртути участвуют в формировании связей между тиминовыми основаниями ДНК на поверхности двух разных наночастиц, что приводит к их связыванию и повышению температуры разрушения агрегатов; в результате чего НЧ остаются в агрегированном состоянии, в то время как в отсутствие ртути при той же температуре агрегаты уже разрушаются. Достоинством методик является высокая селективность, обусловленная комплементарными взаимодействиями, недостатками – необходимость точного контроля температуры, а также трудности в работе с ДНК и ее относительно высокая стоимость.

Описан ряд способов определения ртути, основанных на агрегации НЧ, модифицированных ДНК, без сшивания. Для модифицирования НЧ, как правило, используют короткоцепочечные одно- или двунитевые молекулы ДНК, которые сорбируются на поверхности наночастиц и стабилизируют их за счет электростатического отталкивания. Катионы ртути, связываясь с тиминовыми основаниями ДНК, вызывают удаление (десорбцию) ее молекул с поверхности наночастиц, вызывая тем самым их агрегацию [211 – 214]. Способ позволяет определять ртуть на уровне нМ. Еще один пример основан на применении положительно заряженных НЧ золота, модифицированных хлоридом (11-меркаптоундецил)триметиламмония [200]. Введение в раствор, содержащий такие наночастицы, ионов ртути способствует разрушению связей Au – S между поверхностными атомами золота и молекулами модификатора, десорбции последних и агрегации НЧ. Установлено, что реакция ускоряется при действии света. Предел обнаружения ртути составляет 30 нМ. Способ использовали для определения ртути в питьевой воде.

В ряде случаев в результате взаимодействия иона металла с молекулами модификатора, находящимися на поверхности НЧ золота, наблюдается эффект, обратный агрегации – пептизация или «антиагрегация», вызванный их дополнительной стабилизацией. Для определения свинца использовали наночастицы, модифицированные ДНК, при этом в систему вводили молекулы другой ДНК, содержащие участки, комплементарные ДНК-модификатору, а также «центры разрыва» – мутации, способные легко разрушаться в присутствии ионов

свинца [215]. Разрыв молекул ДНК в местах мутаций препятствовал образованию связанной комплементарными взаимодействиями двунитевой структуры, вызывающему агрегацию наночастиц золота. Поэтому в присутствии ионов свинца наночастицы при нагревании переходят из агрегированного состояния в свободное намного легче, чем в отсутствие. При этом цвет раствора изменяется с синего на рубиново-красный, на чем и основано определение. С помощью описанного способа можно определять свинец с пределом обнаружения 100 нМ [215]. В работе [249] описан способ определения ионов ртути с помощью наночастиц, стабилизированных хлоридом поли(диаллилдиметиламмония). Такие наночастицы агрегируют в присутствии цистеина, и цвет раствора меняется с рубинового на фиолетовый. В присутствии же ионов ртути цистеин не способен вызывать агрегацию НЧ, и окраска раствора вновь становится красной (рис. 4.8).

Более полную информацию о методах определения ионов ртути, свинца, а также меди можно найти в обзоре [206]. Другие примеры использования наночастиц золота для определения ионов металлов приведены в табл. 4.1.

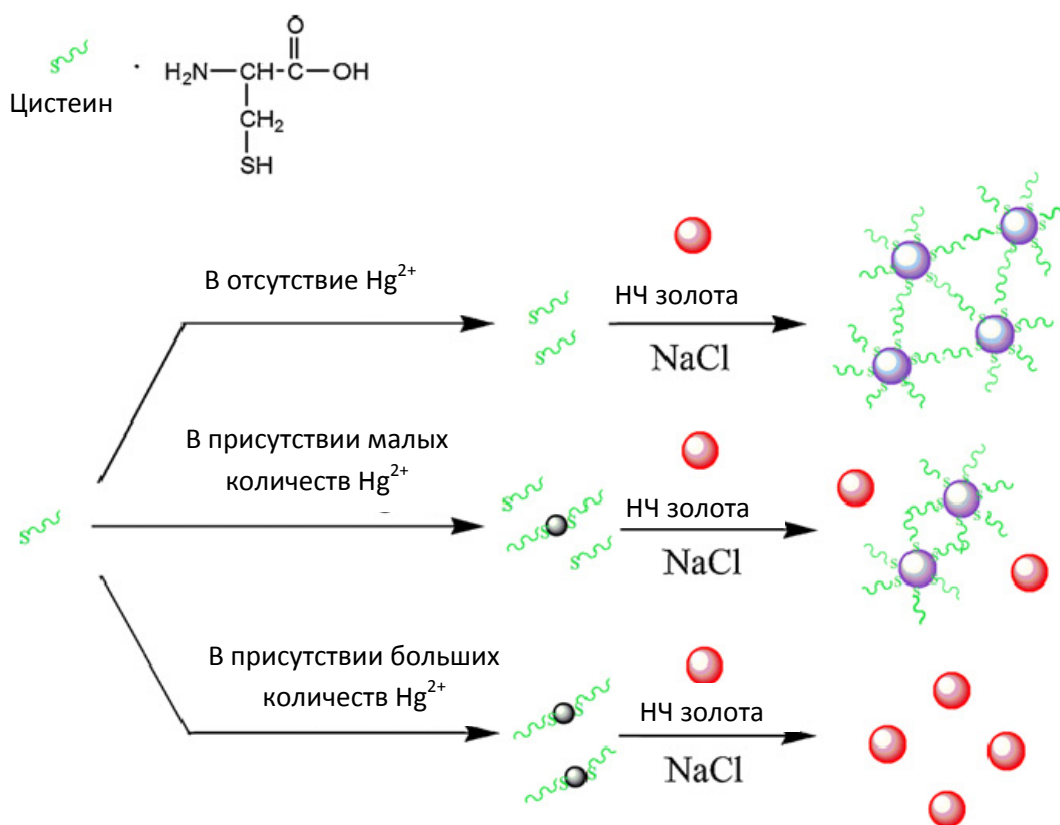


Рис. 4.8. Схема определения ионов ртути с помощью наночастиц, модифицированных хлоридом поли(диаллилдиметиламмония), в присутствии цистеина [250].

Таблица 4.1. Примеры спектрофотометрического (СФ) и визуально-колориметрического (ВК) определения ионов металлов в различных объектах с помощью наночастиц золота

Ион	Объект анализа	Метод синтеза НЧ (модификатор)	c_{\min}	Метод	Литература
Hg(II)	Грунтовые воды	Цитратный (олигонуклеотид)	10 нМ	СФ	[204]
	Природные воды	Цитратный (ДНК)	10 нМ	СФ	[189], [205]
	Водные растворы	Боргидридный, (дитиadiaзо-2-[3-(2-амино-этилсульфанил)-пропилсульфанил]этиламин)	35 нМ	СФ	[189]
	Питьевая вода	Хлорид поли(диаллилдиметиламмония)	25 нМ	ВК	[249]
Pb(II)	Водные растворы	Цитратный (пептид)	242 нМ	ВК	[181]
	Морская вода, моча, кровь	Цитратный (бычий сывороточный альбумин)	50 пМ	ВК	[216]
Cd(II)	Озерная вода	Цитратный (6-меркаптониотиновая кислота и L-цистеин)	100 нМ	СФ	[246]
Co(II)	Водные растворы	Цитратный (пептид)	190 нМ	ВК	[181]
Cu(II)	Водные растворы	Цитратный (ДНК)	5 мкМ	ВК	[233]
Pd(IV), Pt(IV)	Водные растворы	Цитратный (пептид)	31 нМ	ВК	[181]
			23 нМ		
K(I)	Водные растворы	Цитратный	1 мМ	СФ, ВК	[244]
Ca(II)	Плазма крови	Цитратный (кальсеквестрин)	1 мМ	СФ, ВК	[235]
As(III)	Грунтовые воды	Цитратный (глутатион, дитиотреитол и цистеин)	0,13 нМ	СФ, ВК	[238], [239]
Cr(III)	Водные растворы	Цитратный (5,5'-дитио-бис (2-нитробензойная кислота)	1,8 мкМ	СФ, ВК	[222]
	Речная вода	Боргидридный (триполифосфат $P_3O_{10}^{5-}$)	100 нМ	ВК	[224]
	Озерная вода	Цитратный (триазол)	1,4 мкМ	СФ, ВК	[228]
Al(III)	Поверхность цервикальных раковых клеток	Цитратный (пентапептид)	0,2 мкМ	СФ, ВК	[241]
	Природные воды, моча	Цитратный (5-меркаптометилтетразол)	0,53 мкМ	СФ	[242]
	Морская вода	(триазоловый эфир)	18 нМ	СФ, ВК	[243]
Ag(I)	Водные растворы	Цитратный (ДНК)	0,59 нМ	СФ, ВК	[234]

Определение анионов. С использованием НЧ золота разработаны методики спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения дигидро- [250, 251] и гидрофосфат-ионов [252], фторида [253, 254], йодида [255], цианида [256], тиоцианата [257], нитрита [258], сульфата [259], сульфида [260] и гипохлорита [261, 262]. Характеристики определения анионов с использованием наночастиц золота приведены в табл. 4.2. В большинстве описанных методик в результате взаимодействия анионов с модификаторами наночастиц наблюдается агрегация.

В зависимости от природы модификатора и определяемого иона взаимодействие может протекать по ионообменному, донорно-акцепторному или окислительно-восстановительному механизмам. Так, ионный обмен между гидрофильными и гидрофобными анионами был использован для обнаружения фторида после перевода в трифторфенилборат [254]. Использовали НЧ, стабилизированные бромидом производного изотиурония – бис(5-(N-(2-(2-метоксиэтокси)этил)-N-метил-S-изотиурион)пентил)дисульфидом]. При обмене бромида на трифторфенилборат наблюдали гидрофобизацию наночастиц и их последующую агрегацию.

Интересный способ определения нитрит-ионов описан в работе [258]. Использовали НЧ двух типов – модифицированные анилиновыми и модифицированные нафтиламиновыми фрагментами. В присутствии нитрит-ионов протекает реакция Грисса, приводящая к образованию азосоединения, выполняющего роль ковалентной сшивки между наночастицами. Способ характеризуется хорошей селективностью и позволяет определять нитрит-ионы с пределом обнаружения 22 мкМ. Методика применена для определения нитритов в природных водах.

Еще один подход к определению анионов описан в работе [250]. Для определения дигидрофосфат-ионов использовали наночастицы золота, модифицированные фенилмочевинной. В рассматриваемом случае NH-группы фенилмочевины играют роль доноров протонов, в то время как дигидрофосфат является их акцептором. Взаимодействие аниона с НЧ препятствует образованию водородных связей между наночастицами, что вызывает антиагрегацию НЧ и увеличение интенсивности полосы ППП при 510 нм. Вследствие гидрофобности модифицированных НЧ, способ неприменим для анализа водных растворов, но перспективен для определения дигидрофосфата в неполярных средах.

Таблица 4.2. Примеры спектрофотометрического (СФ) и визуально-колориметрического (ВК) определения анионов в различных объектах с помощью наночастиц золота

Анион	Объект анализа	Метод синтеза НЧ (модификатор)	c_{\min}	Метод	Литература
H_2PO_4^-	Модельная система на основе дихлорметана	Боргидридный (фенилмочевина)	10 мкМ	СФ	[250]
PO_4^{3-}	Речная вода	Цитратный (меркаптоуксусная кислота и Eu^{3+})	76 нМ	СФ	[251]
Оксо-анионы (HPO_4^{2-})	Водные растворы	Боргидридный (изотиуроний)	100 мкМ	СФ, ВК	[252]
F^-	Водные растворы	Восстановление тиоглюкозой (тиоглюкоза)	20 мМ	ВК	[253]
NO_2^-	Природные воды	Цитратный (производные анилина и нафтиламина)	22 мкМ	ВК	[258]
CN^-	Водные растворы	Цитратный (АТФ)	14 мкМ	СФ, ВК	[256]
SO_4^{2-}	Водные растворы	Боргидридный (цистеамин)	50 мкг/л	ВК	[259]
S^{2-}	Сточные воды	Цитратный (каликс[4]арен)	10 нМ	СФ, ВК	[260]
I^-	Водопроводная и озерная воды	Цитратный (N-1-(2-меркаптоэтил)тимин)	10 нМ	СФ, ВК	[255]
SCN^-	Водопроводная вода	Цитратный	140 нМ	СФ, ВК	[257]
ClO^-	Водопроводная вода	Цитратный (меркаптоундекановая кислота)	1,5 мкМ	ВК	[261]
	Водопроводная и озерная воды	Цитратный	0,5 мкМ	ВК	[262]
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Природные воды	Цитратный (дитиотреитол)	20 нМ	СФ	[227]

В основу спектрофотометрического определения дихромат-ионов положена окислительно-восстановительная реакция [227]. Определение основано на окислении дихромат-ионами меркаптогрупп в молекулах модификатора – дитиотреитола, протекающем с образованием дисульфидной связи между отдельными наночастицами. В данном случае анион не участвует непосредственно в формировании связей между НЧ золота, а лишь создает условия для их образования. Предел обнаружения дихромата равен 20 нМ. Методика пригодна для определения дихромата в природных водах.

Определение органических соединений. В отличие от ионов металлов и анионов, для определения органических соединений часто используют НЧ золота, стабилизированные цитрат-ионами (их также называют немодифицированными

или label-free). Определение основано на том, что определяемое органическое соединение, сорбируясь на таких наночастицах, приводит к уменьшению отрицательного заряда их поверхности и вызывает агрегацию.

Так, описан способ полуколичественного определения катионных ПАВ [263]. Авторы предполагают, что при концентрациях ПАВ меньше ККМ они адсорбируются на отрицательно заряженных наночастицах, вызывают их гидрофобизацию и агрегацию, что приводит к изменению цвета с рубинового на сине-фиолетовый. При концентрациях больше ККМ наблюдается восстановление рубиновой окраски растворов, что связывают с образованием мицелл. Описанный подход основан на использовании взаимодействий двух типов – электростатических и гидрофобных, – что делает его универсальным для определения различных катионных ПАВ и оценки их суммарного содержания. При этом неионогенные и анионные ПАВ не вызывают агрегацию НЧ.

Еще один пример визуально-колориметрического определения, применительно к тиолсодержащим аминокислотам, основанный на использовании немодифицированных НЧ золота, описан в работе [264]. Суть предлагаемого подхода заключается в вытеснении цитрат-ионов молекулами тиолсодержащих аминокислот за счет более сильного взаимодействия атома серы меркаптогруппы с атомами золота на поверхности НЧ, что приводит к уменьшению заряда последних и их агрегации. Путем замещения меркаптогруппы в молекуле гомоцистеина на гидроксил доказано, что за образование прочной связи с поверхностью НЧ золота отвечает именно меркаптогруппа (в случае введения в раствор наночастиц гидроксозамещенного производного изменения оптических свойств системы не наблюдалось). Принципиальным отличием данного примера от описанного выше является факт замещения цитрат-ионов на поверхности золота. По сути, в этом случае между определяемым соединением и наночастицами золота реализуются специфические взаимодействия, приводящие к образованию ковалентной связи с поверхностью наночастицы, что, с одной стороны, делает такой подход более селективным по отношению к соединениям, не содержащим серу, а с другой – накладывает некоторые ограничения на круг определяемых веществ.

Есть сведения, что механизм, основанный на непосредственном взаимодействии функциональных групп определяемого соединения с золотом, реализуется не только в случае тиолсодержащих соединений. Полагают [265], что за счет специфических взаимодействий аминогрупп меламина с поверхностными

атомами золота также происходит вытеснение цитрат-ионов с поверхности НЧ, что приводит к уменьшению их агрегативной устойчивости. Предлагаемый метод позволяет определять меламина в молоке и детском питании с пределом обнаружения 1,0 мкг/мл в варианте визуальной колориметрии и 0,15 мкг/мл в варианте спектрофотометрии.

Помимо описанных выше примеров, НЧ золота, стабилизированные цитратом, использовали для определения цистеамина [1], цистеина [266], кокаина [267], дофамина [268], аденозинтрифосфата [269], глюкозы [270, 271] и аскорбиновой кислоты [272]. К достоинствам описанных методик можно отнести относительную простоту получения наночастиц, а к недостаткам – сильное мешающее влияние со стороны положительно заряженных соединений или ионов. Для устранения мешающего влияния со стороны катионов щелочноземельных и тяжелых металлов при определении цистеамина предложено использовать динатриевую соль ЭДТА [1]. ЭДТА маскирует катионы, переводя их в отрицательно заряженные комплексоны, которые уже не способны нейтрализовать заряд НЧ и вызвать их агрегацию.

В ряде случаев для определения органических соединений более эффективно использование НЧ золота, модифицированных другими соединениями. В качестве модификаторов используют поверхностно-активные вещества (определяли цистеин) [273], тиамины (определяли тринитротолуол, меламина) [274, 275], краун-эфиры (определяли меламина) [276], тиокислоты (определяли стрептомицин) [277], тиолсодержащие аминокислоты (определяли тринитротолуол) [278] и их производные (определяли тирозин) [279], антигены (определяли кортизол) [280], ДНК (определяли теофиллин, меламина) [281, 282], люминофоры (определяли меламина, пестициды) [283, 284], полимеры (определяли цистеин) [285]. Принципы взаимодействия аналитов с модифицированными НЧ остаются теми же, что и для ионов металлов и анионов. Так, например, способ определения тринитротолуола основан на донорно-акцепторном взаимодействии этого соединения с цистеином – модификатором НЧ [278]. Метод позволяет определять тринитротолуол на пикомолярном уровне.

Другие примеры спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения низкомолекулярных органических соединений приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Примеры спектрофотометрического (СФ) и визуально-колориметрического (ВК) определения низкомолекулярных органических соединений в различных объектах с помощью наночастиц золота

Соединение	Объект анализа	Метод синтеза НЧ (модификатор)	C_{min}	Метод	Литература
Катионные ПАВ	Кондиционер для волос	Цитратный	–	ВК	[263]
Цистеин	Водные растворы	Тот же	1 мкМ	СФ	[266]
	Моча	Цитратный (фтор-содержащее ПАВ)	0,8 мкМ	СФ, ВК	[273]
	Водные растворы	Цитратный	10 нМ	ВК	[286]
Меламин	Молоко, детское питание	Тот же	0,15 мкг/мл	СФ; ВК	[265]
	Молоко	Цитратн. (политимин)	0,02 мкМ	СФ, ВК	[282]
	Водные растворы	Боргидридный (рибофлавин)	0,25-0,5 мкМ	СФ	[283]
	Молоко	Цитратн. (цистеамин)	1 мг/л	СФ	[275]
Тиоаминокислоты	Водные растворы	Цитратный	3 мкМ	ВК	[264]
Цистеамин	Моча, средство для завивки волос	Тот же	0,01 мкг/мл	СФ	[1]
Кокаин	Водные растворы	»	2 мкМ	ВК	[267]
Дофамин	Тот же	»	0,03 мкМ	СФ, ВК	[268]
АТФ	»	»	0,6 мкМ	СФ, ВК	[269]
Глюкоза	Микродиализат мозга мыши	»	1 мМ	СФ, ВК	[270]
	Сыворотка крови	»	10 нМ	СФ	[271]
Аскорбиновая кислота	Фруктовый сок	»	3 нМ	ВК	[272]
Тринитротолуол	Природные воды	Цитратн. (цистеамин)	0,5 пМ	СФ, ВК	[274]
Стрептомицин	Молоко	Цитратный (меркаптоуксусная кислота)	50 мкг/л	СФ	[277]
Кортизол	Сыворотка крови	Цитратный (антиген*)	30 нг/мл	ВК	[280]
Теofilлин	Водные растворы	Цитратный (ДНК)	200 мкМ	СФ	[281]
Фосфорорганические пестициды и карбаминаты	Речная вода	Цитратн. (родамин С)	0,1– 1 мкг/л	СФ	[284]
Тиолы	Водные растворы	Цитратн. (дисульфид)	1 мкМ	ВК	[287]

*Кортизол-3-карбоксиметилосим адипиновой кислоты дигидразид-бычий сывороточный альбумин.

Методы синтеза наночастиц серебра. Основные подходы, используемые при синтезе НЧ серебра, в целом, схожи с таковыми в случае НЧ золота. Они описаны в обзорах [152, 153]. Как и НЧ золота, наночастицы серебра могут быть синтезированы двумя путями. Первый путь основан на физических превращениях (испарение/конденсация, лазерная абляция и др.). Второй способ получения наночастиц основан на химическом восстановлении прекурсоров в условиях, благоприятствующих последующему образованию небольших кластеров металлов или агрегатов. Рассмотрим более подробно эти способы получения наночастиц.

Физический подход. Способы получения наночастиц этого типа являются менее распространенными и используются относительно редко. В физических процессах металлические наночастицы обычно синтезируют испарительной конденсацией, которая может быть проведена с помощью трубчатой печи при атмосферном давлении. Наночастицы формируются путем кристаллизации из парогазовой смеси, которая образуется при испарении исходного материала при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа (Ar, He, H₂, N₂) при низком давлении и затем конденсируется вблизи или на холодной поверхности [288 – 291]. Кроме того, испарение и конденсация могут происходить в вакууме. В этом случае наночастицы кристаллизуются из чистого пара. Преимущество такого способа получения наночастиц – отсутствие дополнительных реагентов, что гарантирует высокую чистоту полученного продукта. Тем не менее, получение НЧ серебра с помощью трубчатой печи имеет несколько недостатков: трубчатая печь занимает большое пространство, потребляет много энергии и требует значительного времени для достижения температурной стабильности.

В работах [292, 293] предложена лазерная абляция как эффективный способ получения НЧ серебра. Суть этого метода заключается в диспергировании вещества с поверхности посредством лазерного пучка. Под действием мощного излучения лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов с последующей конденсацией образовавшихся частиц. Характеристики полученных таким способом металлических наночастиц, сильно зависят от многих параметров, таких как длина волны лазера, продолжительность лазерных импульсов, время, наличие поверхностно-активных веществ. Более

подробно с данным методом получения наночастиц можно ознакомиться в обзорах [294, 295].

Химический подход. Наиболее распространенным методом получения НЧ серебра, как и в случае золота, является химическое восстановление. В качестве восстановителей обычно используют боргидрид натрия [296 – 303], цитрат натрия [304 – 307], аскорбиновую кислоту [308, 309], фенилгидразин [310], глюкозу [311], формальдегид [312]. Регулирование размеров и распределения по размерам формируемых наночастиц, а также их устойчивости во времени может быть осуществлено варьированием природы стабилизатора и его концентрации. Стабилизация наночастиц, как правило, рассматривается с точки зрения двух основных механизмов стабилизации: электростатического и стерического (пространственного).

Электростатическая стабилизация достигается за счет координации анионов, таких как галогенид, карбоксилат, или полиоксоанионов на поверхности металлических частиц. Это приводит к образованию двойного электрического слоя, что вызывает кулоновское отталкивание между НЧ. Пространственная стабилизация достигается за счет введения в систему громоздких, обычно органических, молекул, которые в силу своего объема препятствуют агрегации НЧ. Выбор стабилизатора позволяет также регулировать гидрофильно-липофильный баланс и растворимость наночастиц [151].

В настоящее время способ получения НЧ серебра, основанный на восстановлении солей серебра боргидридом натрия, является наиболее распространенным при синтезе, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах [296]. Это объясняется, прежде всего, относительно высокой реакционной способностью боргидрида, что обеспечивает протекание восстановления в мягких условиях – при невысоких температурах и в разбавленных водных растворах.

Как правило, берется избыток восстановителя, превышающий концентрацию ионов серебра в несколько раз. Это вызвано тем, что боргидрид натрия играет роль не только восстановителя, но и стабилизатора. Показано, что с увеличением молярного соотношения $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ степень агрегации уменьшается и дисперсность НЧ улучшается [297]. Однако стабилизирующее действие боргидрида натрия невелико и для получения устойчивых в течение длительного

времени золей НЧ этого зачастую бывает недостаточно. Поэтому чаще всего при синтезе НЧ боргидридным методом в систему вводят различные стабилизаторы, такие как: цитрат натрия [298], диоктилсульфосукцинат натрия [299], додецилсульфат натрия [297], поливинилпирролидон [300], крахмал [301], декстран [302] и другие. Диаметр образующихся частиц, как правило, лежит в интервале 1 – 25 нм.

Существенным недостатком большинства методов синтеза в водных средах является невозможность получения высококонцентрированных золей НЧ серебра, что связано с их агрегативной неустойчивостью. В этом отношении представляется интересным подход, в соответствии с которым восстановление проводится в присутствии синтетического неорганического материала лапонита [303]. Достижимая при этом концентрация НЧ серебра со средним размером 7 – 10 нм составляет $7,35 \cdot 10^{-2}$ М.

В качестве недостатков боргидридного метода можно также отметить необходимость строгого контроля условий (прежде всего, скорости прибавления боргидрида и интенсивности перемешивания), а также относительно высокую токсичность боргидрида и продуктов его окисления.

Многих из указанных недостатков лишен цитратный метод, который, как уже упоминалось выше, является одним из самых старых методов получения наночастиц металлов. В 1952 году метод Туркевича был применен для получения НЧ серебра [304]. Метод позволил получить агрегаты серебра разной формы с диаметром в диапазоне от 60 до 200 нм [305, 306]. В работе [307] показано, что размер и форма наночастиц зависит от рН. При повышении значения рН скорость реакции восстановления нитрата серебра увеличивается, что вызвано повышенной активностью цитрат-ионов в щелочной среде. В этом случае частицы, размер которых составляет 30 – 60 нм, имеют сферическую и стержнеобразную форму. При низких значениях рН НЧ имеют треугольную и многоугольную формы из-за низкой скорости реакции восстановления. При этом размер наночастиц составляет 70 – 96 нм.

Несмотря на то, что цитратный метод был предложен довольно давно, он по-прежнему остается одним из наиболее часто используемых в синтезе НЧ. Это объясняется его относительной простотой, дешевизной, экологической

безопасностью и отсутствием необходимости вводить какие-либо дополнительные стабилизаторы.

Вообще, стремление уменьшить экологические риски при синтезе НЧ и сделать его как можно проще и дешевле стало основой разработки целого комплекса экологически чистых методов синтеза наночастиц металлов (так называемый "зеленый" синтез), и в значительной степени НЧ серебра, в силу относительной легкости восстановления его ионов.

В качестве восстановителей и стабилизаторов в рамках зеленого синтеза используют нетоксичные, безвредные вещества, которые обычно получают из вытяжек биологических объектов, либо сами вытяжки. Помимо безвредности, вещества растительного происхождения имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными химическими реагентами: широкое распространение, доступность. Примеры синтеза НЧ серебра с использованием методов "зеленой" химии обобщены в обзорах [313, 314]. В табл. 4.4 приведены характеристики наночастиц серебра, синтезированных с использованием экстрактов из различных растений и плодов.

Значительную роль в процессах восстановления ионов серебра отводят природным полифенолам и флавоноидам. Так, например, наличие флавоноидов в составе водного экстракта лекарственного растения *Myrmecodia pendan* позволило использовать это лекарственное растение для синтеза НЧ серебра. Полученные НЧ в основном имели сферическую форму и средний диаметр 10 – 20 нм. Максимум поглощения ППР наночастиц наблюдался при 448 нм [315].

В качестве биовосстановителя авторы статьи [317] предложили использовать листья бамбука. Как известно, листья бамбука богаты флавоноидами (гомоориентин, ориентин, изовитексин, витексин, нарингин, рутин, кверцетин, лютеолин, трисин и т. д.), фенольными кислотами и лактонами. Благодаря этим разнообразным составляющим, листья бамбука восстанавливают ионы серебра с образованием НЧ серебра со средним диаметром 13 нм и максимумом полосы ППР при 420 – 450 нм.

Таблица 4.4. Характеристики наночастиц серебра, синтезированных с использованием экстрактов различных растений и плодов

Экстракт	Активные компоненты	Характеристики НЧ		Литература
		λ_{\max} , нм	d, нм	
<i>Myrmecodia pendan</i>	Флавоноиды	448	10 – 20	[315]
Перец длинный (<i>Piper longum</i>)	Фенольные соединения	430	46	[316]
Листья бамбука	Флавоноиды, фенольные кислоты и лактоны	420-450	13	[317]
Кожура манго	Пектины, целлюлоза, лигнин и флавоноиды	412	7 – 27	[318]
Морской гриб (<i>Phoma glomerata</i>)	Белки и биомолекулы	420	19	[319]
Древесина палисандра (<i>Dalbergia sissoo</i>)	Изофлавоны, флавонолы и кумарины	425	5-55	[320]
Шпороцветник ароматный (<i>Plectranthus amboinicus</i>)	Алкены, амиды, алкилгалогениды, алифатические и ароматические группы	428	16	[321]
Розмарин лекарственный	Флавоноиды, терпеноиды	436	14 – 42	[322]
Альтернантера зубчатая (<i>Alternanthera dentata</i>)	Соединения, содержащие гидроксо-, эфирную, сложно-эфирную и карбокси-группы	430	50 – 100	[323]
Экстракт лимона	Лимонная и аскорбиновая кислоты	430	50	[324]
Боярышник Дугласа	Соединения, содержащие альдегидную группу	440 – 462	30	[325]

В работе [320] для получения НЧ серебра и золота использовали экстракт листьев индийской палисандры (*Dalbergia sissoo*), который содержит различные водорастворимые гетероциклические соединения, такие как изофлавоны, флавонолы и кумарины. Эти соединения в процессе синтеза наночастиц выступали в качестве и восстановителей и стабилизаторов. В спектрах поглощения растворов синтезированных НЧ серебра наблюдалась полоса ПППР при 425 нм, диаметр частиц находился в пределах от 5 до 55 нм.

Помимо растений, в ряде работ [318, 324, 326] для синтеза НЧ серебра использовали вытяжки из фруктов. Например, авторы статьи [318] предложили использовать кожуру манго. Согласно их утверждению, в вытяжки из кожуры манго переходит много биологически активных веществ, в составе которых содержатся гидроксо- и альдегидная группы ответственные за восстановление ионов серебра и карбоксильные группы, обеспечивающие возможность стабилизации получаемых наночастиц.

Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии и тест-методах анализа. Стратегия применения НЧ серебра в спектрофотометрии и тест-методах анализа, во многом, остается такой же, как и в случае НЧ золота. Она основана на изменении спектральных характеристик НЧ при изменении степени их агрегации. Тем не менее, существует и отдельное направление исследований в аналитической химии, связанное, как уже было сказано выше, с относительной легкостью восстановления ионов серебра и формирования наночастиц, обладающих ПППР. Эта особенность НЧ серебра может быть использована для определения восстановителей, что было отражено в ряде работ.

Определение восстановителей по реакции образования наночастиц серебра. Как следует из обзора литературы по химическим методам синтеза НЧ серебра, природа восстановителя и способ получения НЧ оказывают решающее влияние не только на выход НЧ, но и на их оптические свойства, связанные с появлением в спектрах поглощения полосы поверхностного плазмонного резонанса, амплитуда которой зависит от концентрации восстановителя. Необходимым условием, позволяющим использовать НЧ серебра в качестве аналитической формы для спектрофотометрического определения восстановителей, является то, что синтез НЧ проводят в процессе определения и обязательно в присутствии избытка солей серебра.

Описан способ определения феруловой кислоты, основанный на явлении ППР наночастиц серебра [327]. Феруловая кислота относится к классу фенольных кислот и имеет фармакологическое применение как антикоагулянт, антиоксидант, антимикробное, противовоспалительное и антиаритмического средство. Наличие в структуре феруловой кислоты гидроксо- и карбонильной групп позволяет использовать ее в реакции с нитратом серебра одновременно в роли и восстановителя, и стабилизатора. В ходе данной окислительно-восстановительной реакции образовывались НЧ серебра размером 28 – 33 нм и продукты окисления феруловой кислоты – хиноны. При этом раствор приобретал желтую окраску, а в видимой области спектра появлялась интенсивная полоса поглощения при 470 нм. Предел обнаружения составляет 15,2 нМ.

Разработан способ одновременного определения нейромедиатора – леводопы и гидрохлорида бенсеразида [328]. Эта смесь веществ используется в составе препаратов для лечения нейронных расстройств, которые возникают из-за уменьшения в организме дофамина. Определение этих веществ проводили по реакции образования НЧ серебра в щелочной среде с использованием поливинилпирролидона в качестве стабилизатора. Изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 440$ нм) было пропорционально концентрации леводопы и гидрохлорида бенсеразида. Предел обнаружения леводопы и гидрохлорида бенсеразида равен $0,9 \cdot 10^{-8}$ М и $3,4 \cdot 10^{-7}$ М соответственно.

Показано [329], что гидразин и его производные – фенилгидразин и изониазид, в щелочном растворе в присутствии поливинилпирролидона восстанавливают азотнокислое серебро до наночастиц. Максимум ППР находится при 415 нм, средний диаметр НЧ равен 40 нм. Методика применена для определения гидразина в воде котлов отопления, фенилгидразина – в сыворотке крови и изониазида – в таблетках. Предел обнаружения всех соединений составил $7,9 \cdot 10^{-7}$ М.

Разработан визуально-колориметрический способ определения мочевой кислоты в плазме крови и моче человека [330]. Мочевая кислота играет роль восстановителя в реакции получения НЧ серебра в щелочной среде и в присутствии стабилизирующего агента – поливинилового спирта. Полученные НЧ имели интенсивную полосу поглощения при 415 нм, которая была пропорциональна концентрации мочевой кислоты. Предел обнаружения составил 3,3 нМ.

Авторы статьи [331] использовали дофамин и аскорбиновую кислоту в реакции с нитратом серебра, с целью их одновременного спектрофотометрического определения. В качестве стабилизатора был выбран поливинилпирролидон. Концентрацию дофамина и аскорбиновой кислоты определяли по максимуму поглощения НЧ серебра при 440 нм. Предел обнаружения для дофамина и аскорбиновой кислоты составил $8,0 \cdot 10^{-7}$ М и $6,2 \cdot 10^{-7}$ М соответственно. Методика была применена для определения содержания этих веществ в сыворотке крови человека.

Использование восстановителя в качестве аналита в реакции получения НЧ серебра положено в основу определения рутина [332]. Синтезированные таким способом НЧ характеризуются размером 2,5 нм и полосой ППР при длине волны 410 нм. Предел обнаружения рутина составил 0,16 мкг/мл. Методика применена для определения содержания рутина в лекарственных формах.

Определение ионов металлов. Агрегация наночастиц серебра приводит к значительному изменению спектров поглощения их растворов и цвета с желтого на красно-коричневый или серо-синий. Такие изменения могут с успехом использоваться не только для спектрофотометрического определения, но и для визуального детектирования соединений и ионов, вызывающих агрегацию. Одним из широко представленных в литературе примеров является определение ионов металлов. Сведения об определении ионов металлов с использованием НЧ серебра систематизированы в табл. 4.5.

Вследствие взаимодействия иона металла с молекулами модификатора, находящимися на поверхности наночастиц серебра, чаще всего происходит «сшивание» НЧ, что приводит к их агрегации. Процесс агрегации сопровождается сильным изменением оптических характеристик системы. Рассмотрим отдельные примеры.

Описан ряд методик определения меди в водопроводной и питьевой водах на уровне нМ, в основу которых положена агрегация НЧ серебра, модифицированных допамином, гомоцистеином и меркаптобензойной кислотой [333 – 335]. Агрегация в случае использования меркаптобензойной кислоты, по мнению авторов [335], может быть описана следующей схемой (рис. 4.9а).

Таблица 4.5. Примеры спектрофотометрического (СФ) и визуально-колориметрического (ВК) определения ионов металлов в различных объектах с помощью наночастиц серебра

Ион	Объект анализа	Метод синтеза НЧ (модификатор)	C_{\min}	Метод	Литература
Cu (II)	Водопроводная вода	Восстановление допамином (допамин)	50 нМ	ВК	[333]
	Природные воды	Боргидридный (гомоцистеин)	3,2 нМ	СФ	[334]
	Питьевая вода	Боргидридный (4-меркапто-бензойная кислота)	0,25 нМ	СФ, ВК	[335]
Co (II)	Модельная система	Боргидридный (глутатион)	1 мкМ	СФ	[336]
Pb (II)	Водопроводная вода и образец мочевины	Боргидридный (иминодиуксусная кислота)	13 нМ	СФ, ВК	[337]
Ni (II)	Модельная система	Боргидридный (глутатион)	0,75 мкМ	СФ	[338]
Mn (II)	Озерная и водопроводная вода	Боргидридный (триполифосфат $P_3O_{10}^{5-}$)	1 мкМ	ВК	[339]
	Питьевая вода	Боргидридный (4-меркапто-бензойная кислота и меламина)	0,5 нМ	СФ, ВК	[340]
Mg (II)	Модельная система	Боргидридный (тиогликолевая кислота)	8,33 мкМ	ВК	[341]
Ca (II)			2,08 мкМ		
Sr (II)			1,25 мкМ		
Ba (II)	Питьевая, водопроводная и речная вода	Боргидридный (6-меркапто-бензойная кислота и меламина)	80,21 нМ	СФ, ВК	[342]
	Модельная система	Боргидридный (тиогликолевая кислота)	0,83 мкМ	ВК	[341]
Al (III)	Озерная и водопроводная вода	Боргидридный (глутатион и L-цистеин)	0,16 мкМ	СФ, ВК	[343]
Cr (III)	Питьевая, водопроводная и речная вода	Боргидридный (6-меркапто-бензойная кислота и меламина)	64,51 нМ	СФ, ВК	[342]
Hg (II)	Природные воды	Зеленый синтез	2,2 мкМ	СФ	[344]
	Грунтовые воды	Зеленый синтез	50 нМ	СФ	[345]
	Модельная система	Восстановление аскорбиновой кислотой (диэтилентриамин)	5 мкМ	СФ, ВК	[346]
	Модельная система	Боргидридный (6-тиогуанин)	4 нМ	СФ	[347]

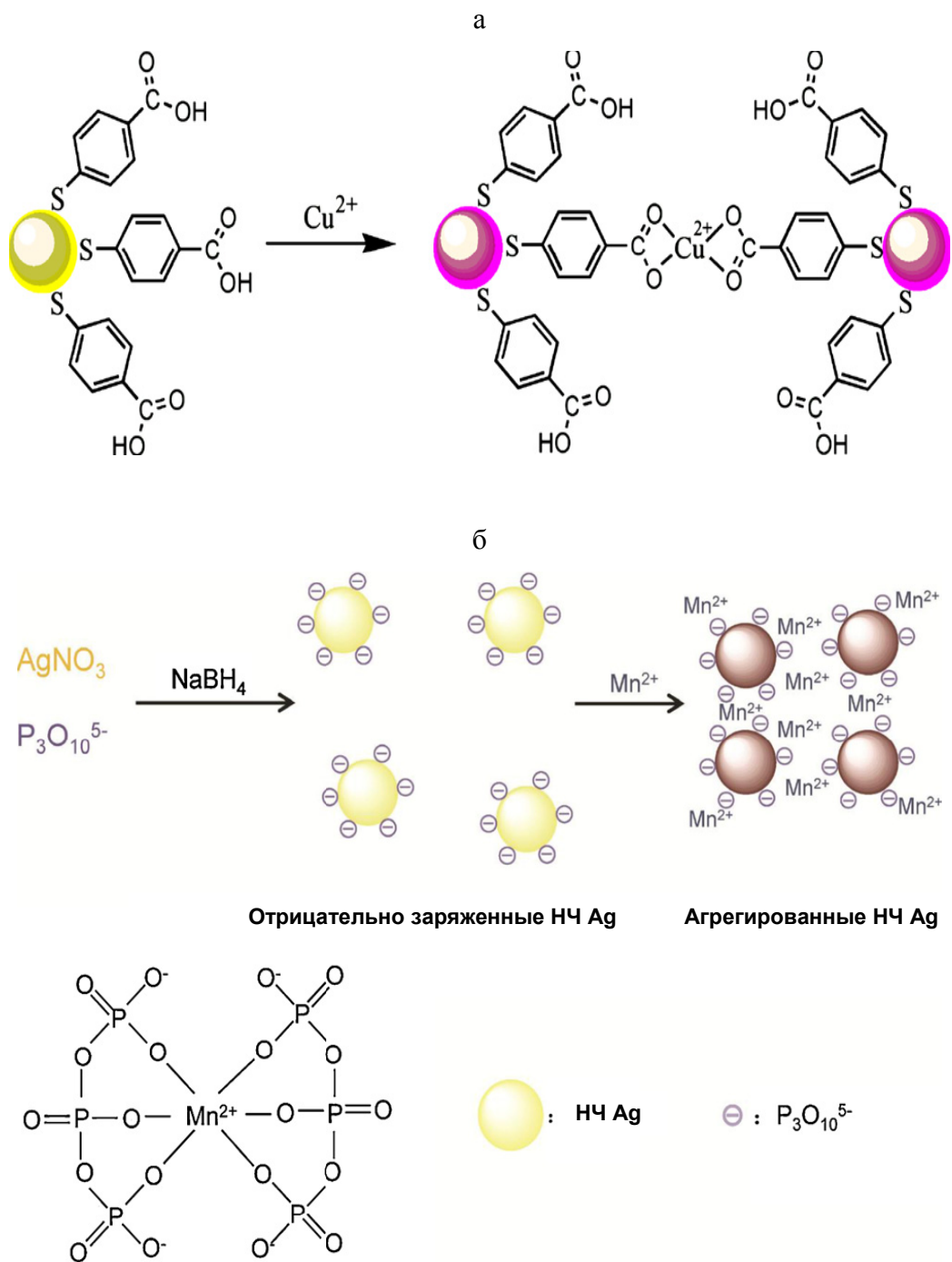


Рис. 4.9. Схемы агрегации наночастиц серебра, модифицированных меркаптобензойной кислотой (а, [335]) и триполифосфатом (б, [339]) под воздействием ионов металлов.

Для определения ионов Mn^{2+} в работе [339] использовали НЧ серебра, которые синтезировали по боргидридной методике и функционализировали триполифосфатом $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$. Схема процесса агрегации наночастиц в присутствии Mn^{2+} представлена на рис. 4.9б. Эта работа интересна тем, что в качестве стабилизатора НЧ авторами используется неорганический анион. По-видимому,

вследствие конформационной гибкости триполифосфат-иона и наличия большого числа донорных атомов кислорода, образующих прочную связь с поверхностными атомами серебра, этот неорганический анион позволяет достаточно эффективно стабилизировать НЧ, предотвращая их самопроизвольную агрегацию. Агрегация сопровождается изменением цвета раствора с желтого на красно-коричневый и уменьшением полосы ППП при 390 нм. Разработанная методика отличается высокой селективностью и позволяет определять ионы Mn^{2+} в присутствии сопоставимых количеств Pb^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Na^+ , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и Mn^+ на уровне 0,1 мкМ. Методика применена для определения Mn^{2+} в образцах озерной и водопроводной воды.

Авторы статьи [341] предложили способ определения ионов щелочноземельных металлов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Наночастицы серебра синтезировали боргидридным методом и модифицировали тиогликолевой кислотой. Тиогликолевая кислота закрепляется на поверхности НЧ за счет связи Ag-S. Агрегация таких частиц обуславливается взаимодействием на поверхности НЧ двухвалентных ионов с карбоксильной группой тиогликолевой кислоты и сопровождается изменением цвета раствора с желтого на оранжево-красный. В спектре поглощения уменьшается полоса ППП при 403 нм и появляются полосы поглощения агрегатов при 542 нм для Mg^{2+} , 560 нм для Ca^{2+} , 563 нм для Sr^{2+} и 568 нм для Ba^{2+} . Изменение окраски раствора положено в основу визуального определения ионов щелочноземельных металлов. Пределы обнаружения равны 8.33, 2.08, 1.25 и 0,833 мкМ для Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} соответственно. Метод использовали для оценки жесткости воды.

Помимо серосодержащих модификаторов, перспективными оказываются соединения, содержащие стерически доступный донорный атом азота. Так, в работе [337] для определения Pb^{2+} на уровне до 13 нМ модифицирование поверхности НЧ серебра проводили иминодиуксусной кислотой. При агрегации наблюдается контрастное изменение окраски раствора с желтой на зеленую. В спектрах поглощения растворов НЧ в присутствии ионов Pb^{2+} уменьшается полоса при 396 нм, соответствующий индивидуальным НЧ, и появляется полоса поглощения агрегатов при 650 нм. Методика позволяет определять свинец в

присутствии различных катионов: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} .

Интересный подход к определению ионов Hg^{2+} предложен в работах [344, 345]. Он основан на протекании окислительно-восстановительной реакции между ионами Hg^{2+} и наночастицами серебра, в результате которой на поверхности НЧ выделяется амальгама AgHg . Схема процесса, а также спектры поглощения растворов НЧ в отсутствие и в присутствии ионов Hg^{2+} приведены на рис. 4.10.

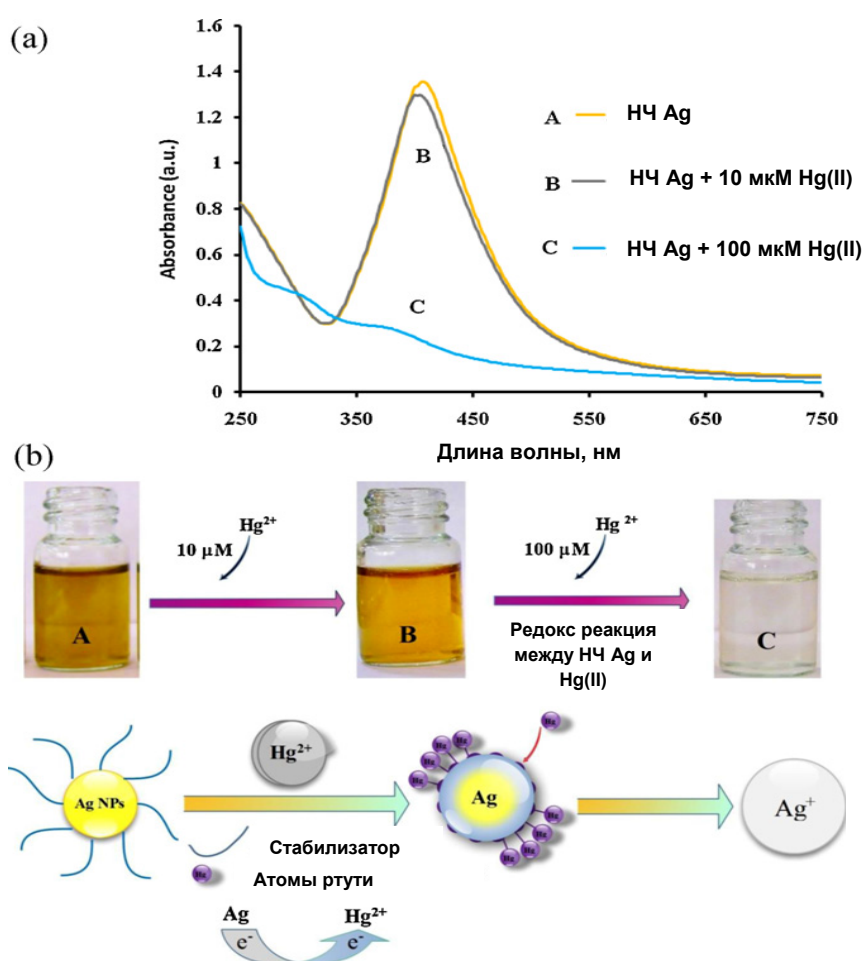
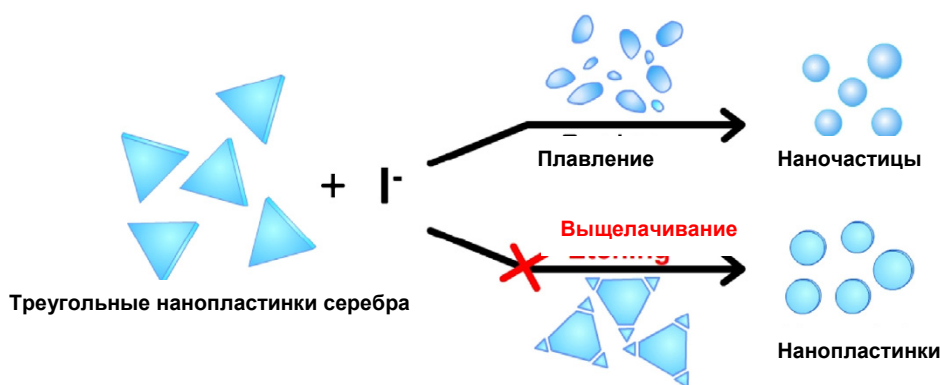


Рис. 4.10. Спектры поглощения растворов наночастиц серебра в присутствии 10 и 100 мкМ ионов Hg^{2+} , соответствующие изменения окраски растворов и предполагаемая схема процесса [344].

В ряде случаев в результате взаимодействия иона металла с молекулами модификатора, находящимися на поверхности НЧ серебра, наблюдается эффект обратный агрегации – пептизация или «антиагрегация», вызванный их дополнительной стабилизацией. В работе [347] для определения ионов Hg^{2+} использовали наночастицы серебра, синтезированные боргидридным методом и стабилизированные цитрат-ионами. Эти наночастицы агрегируют в присутствии 6-тиогуанина, при этом цвет раствора НЧ изменяется с желтого на коричневый, а в спектре поглощения появляется полоса при 530 нм. Причина этого явления заключается в том, что молекула 6-тиогуанина содержит в своем составе атом серы, который имеет большее сродство к атому серебра, чем карбоксильная группа цитрата. Поэтому 6-тиогуанин вытесняет молекулы цитрата с поверхности. Однако если раствор 6-тиогуанина предварительно обработать раствором, содержащим ионы Hg^{2+} , НЧ не будут подвергаться агрегации, а цвет раствора останется желтым. Данный факт объясняется тем, что молекула 6-тиогуанина образует прочную связь Hg-S с ионами ртути, что препятствует агрегации. На основании этого явления авторы разработали чувствительную методику определения ионов ртути с пределом обнаружения до 4 нМ.

Определение анионов. Число работ, посвященных определению анионов с помощью НЧ серебра, гораздо меньше по сравнению с количеством работ по определению ионов металлов. В работе [348] описан метод определения йодида с помощью наночастиц серебра треугольной формы (треугольных нанопластинок или нанопризм серебра), которые получали боргидридным методом в присутствии цитрата натрия и пероксида водорода. Раствор этих наночастиц окрашен в фиолетовый цвет, полоса ППР смещена в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}} = 558$ нм). В присутствии йодида калия окраска раствора постепенно изменяется на желтую. При этом полоса ППР при 558 нм уменьшается и возникает новая полоса при 416 нм, высота которой растет пропорционально концентрации йодида в системе. Наблюдаемое явление авторы объясняют изменением морфологии наночастиц серебра. Острые углы наночастиц треугольной формы имеют высокую химическую

активность и могут адсорбировать на своей поверхности йодид-ионы, имеющие высокое сродство к серебру. Вследствие этого форма наночастиц изменяется: острые углы становятся округлыми и частицы сплавляются. Схема процесса представлена ниже:



Благодаря контрастному изменению цвета раствора при введении йодид-ионов определение можно осуществлять невооруженным глазом. Предел обнаружения при этом достигает значения 0,1 мкМ, и 8,8 нМ при спектрофотометрическом определении.

Аналогичный подход был использован ранее для определения хлорид-, бромид-, йодид-, дигидрофосфат- и тиоционат-ионов с использованием наночастиц серебра, синтезированных боргидридным методом в присутствии аскорбиной и лимонной кислот [349]. Показано, что определению не мешают такие анионы как фторид, сульфат, ацетат, нитрат, перхлорат а также некоторые ионы металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}). Пределы обнаружения индивидуальных анионов составили $1 \cdot 10^{-7}$ М.

Определение органических соединений. Общие сведения об определении органических соединений с использованием наночастиц серебра систематизированы в табл. 4.6. Рассмотрим более детально отдельные примеры.

Таблица 4.6. Примеры спектрофотометрического (СФ) и визуально-колориметрического (ВК) определения органических соединений в различных объектах с помощью НЧ серебра

Соединение	Объект анализа	Метод синтеза НЧ (модификатор)	c_{\min}	Метод	Литература
Триптамины	Фармпрепараты	Боргидридный	–	СФ, ВК	[350]
Каптоприл	Фармпрепараты	Восстановление аскорбиновой кислотой (ДДС)	0,07 мкМ	СФ	[351]
Цистеин	Модельная система	Боргидридный	1 нМ	СФ	[352]
	Моча и плазма крови	Боргидридный (неионные фторсодержащие соединения)	0,05 мкМ	СФ	[353]
Гомоцистеин	Плазма крови	Боргидридный	0,5 мкМ	СФ	[354]
Меламин	Молоко, вода	Боргидридный	2,32 мкМ	ВК	[355]
	Молоко	Боргидридный (хромотроповая кислота)	36 нМ	СФ, ВК	[356]
Триэтиламин	Модельная система	Восстановление глюкозой	0,15 мМ	СФ, ВК	[357]
Трипсин	Моча и сыворотка крови	Боргидридный (пептид)	2 нг/мл	СФ	[358]
Катионные ПАВ	Дезинфицирующее средство	Боргидридный	ДОС: 0,5 – 5 мкМ	СФ	[359]
Берберина гидрохлорид	Модельная система	Боргидридный	0,05 мкМ	СФ, ВК	[360]
Пропафенон	Моча	Боргидридный	2,4 мкМ	СФ, ВК	[361]

Авторы работы [351] предложили использовать НЧ серебра для определения каптоприла. Наночастицы серебра в данной работе были получены с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя и додецилсульфата натрия в роли стабилизирующего агента. При введении в систему раствора каптоприла, его молекулы адсорбируются на НЧ серебра, что снижает их агрегативную устойчивость. При этом полоса ППР при 400 нм уменьшается, но новый пик в длинноволновой области спектра не возникает, как это было в предыдущих примерах. Данное явление может быть объяснено тем, что каптоприл вызывает только частичную агрегацию НЧ. Предел обнаружения составил 0,07 мкМ. Методика применена для определения этого соединения в лекарственном препарате для снижения кровяного давления.

Принцип вытеснения цитрат-ионов молекулами пропафенона положен в основу его определения в образце мочи [361]. Использовали НЧ серебра, стабилизированные цитрат-ионами. В присутствии пропафенона, содержащего в своем составе гидроксо-, amino- и карбоксильную группы, агрегативная устойчивость НЧ серебра уменьшается за счет вытеснения цитрат-ионов. При этом по мере увеличения концентрации пропафенона окраска раствора изменяется от желтой до красной и даже фиолетовой, а в спектре поглощения уменьшается полоса ППР при 395 нм и появляется полоса поглощения агрегатов при 520 нм. Методика позволяет определять пропафенон с пределом обнаружения 2,4 мкМ.

Пример визуально-колориметрического определения, основанный на использовании модифицированных цитрат-ионами НЧ серебра, применительно к тиолсодержащим аминокислотам можно найти в работе [352]. Суть предлагаемого подхода заключается в вытеснении цитрат-ионов молекулами цистеина за счет более сильного взаимодействия атома серы меркаптогруппы с атомом серебра на поверхности НЧ, что приводит к агрегации последних. В этом случае между определяемым соединением и НЧ серебра, по сути, реализуются специфические взаимодействия, приводящие к образованию ковалентной связи с поверхностью НЧ.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных указывает на то, что в последние годы заметно возросло число публикаций, посвященных использованию наночастиц золота и серебра в спектрофотометрии. Оптические резонансные свойства НЧ обусловлены эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), проявляющимся в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Зависимость этих свойств от локальной диэлектрической проницаемости вблизи частицы и возможность функционализации ее поверхности делает НЧ золота и серебра привлекательным объектом исследований в роли как аналитической формы, так и своеобразного хромогенного реагента.

Как показывает анализ литературных данных, в практике использования НЧ в спектрофотометрии существует три направления. Первое направление основано на процессах формирования НЧ, приводящих к возникновению наносистем с поверхностным плазмонным резонансом. Поскольку оптические резонансные свойства таких систем будут зависеть от факторов, оказывающих влияние на стадии их формирования, такие системы могут быть использованы для определения веществ, участвующих в синтезе НЧ, например, восстановителей.

Второе направление включает исследования, касающиеся процессов разрушения НЧ, либо изменения их формы, что сопровождается исчезновением полосы ППР, либо иными изменениями спектральных характеристик системы. В рамках этого направления могут быть решены задачи чувствительного определения соединений вызывающих подобные процессы, например, окислителей, либо косвенного определения соединений, препятствующих этим процессам. Следует отметить, что первые два направления характерны в первую очередь для НЧ серебра в силу относительной легкости их получения и окисления.

Третье, наиболее широко представленное в научной литературе, направление подразумевает использование возможности резкого изменения оптических резонансных свойств заранее синтезированных НЧ в процессе их агрегации. В отличие от предыдущих случаев, где возникновение оптического эффекта обусловлено поверхностными плазмонами, формирующимися вместе с самой частицей, или изменяющимися вместе с ней, агрегация НЧ не затрагивает

металлическое ядро частицы, а всецело обусловлена взаимодействиями в ее приповерхностном слое, в которых принимают участие поверхностные атомы металла и молекулы стабилизатора или модификатора наночастицы. В рамках этого направления основное внимание уделяется НЧ золота вследствие их устойчивости и контрастного изменения цвета при агрегации.

Основными факторами, свидетельствующими в пользу применения НЧ золота и серебра в спектрофотометрии, являются относительная простота получения, высокие молярные коэффициенты поглощения, а также практически неограниченная возможность регулирования спектральных характеристик НЧ путем изменения их размеров, формы и химического окружения. Спектрофотометрические методики, основанные на применении НЧ, отличаются простотой, экспрессностью и дешевизной. Благодаря контрастному изменению цвета растворов их легко можно реализовать в тест-варианте с визуально-колориметрическим детектированием.

Расширение возможностей применения наночастиц серебра в спектрофотометрии в значительной степени зависит от поиска новых аналитических систем. На наш взгляд, в рамках первого и второго направлений, основанных на процессах формирования и разрушения НЧ, целесообразно продолжать исследования, направленные на разработку новых методик определения восстановителей, и прежде всего, органических антиоксидантов, и окислителей-экотоксикантов. Что касается второго направления, то здесь, на наш взгляд, НЧ наиболее целесообразно использовать в качестве спектрофотометрического реагента для определения соединений, не имеющих в своем составе хромофорных групп, а также для тех аналитов, получение окрашенных производных которых затруднено.

В рамках данной работы рассмотрены особенности формирования НЧ в растворе и в фазе ППУ как подход в задачах определения органических соединений-восстановителей и разрушения НЧ под воздействием некоторых окислителей. Осуществлен синтез и характеристика НЧ золота и серебра, а также нанокompозитных материалов на основе НЧ и ППУ и проведено систематическое изучение и сравнение процессов агрегации НЧ в растворе и в фазе ППУ в присутствии соединений различных классов.

4.2. Формирование наночастиц как подход в задачах определения органических соединений-восстановителей

К интересным биологически активным органическим соединениям-восстановителям, способным восстанавливать ионы серебра с образованием НЧ серебра, следует отнести флавоноиды. Эти соединения являются представителями обширного класса низкомолекулярных многоатомных фенолов растительного происхождения. Многие природные соединения этого класса успешно зарекомендовали себя в качестве восстановителей для получения НЧ серебра в рамках зеленого синтеза. Флавоноиды являются широко распространенными природными антиоксидантами [362], они содержатся во многих растениях, их вводят в состав многих биологически активных добавок и лекарственных препаратов. Поэтому разработка экспрессных и простых методик их определения представляет значительный интерес, о чем свидетельствует большое число работ, систематизированных в обзорах [363 – 365].

В качестве представителей класса флавоноидов в данной работе выбраны кверцетин, рутин, дигидрокверцетин, морин и хризин. Их структурные формулы приведены в табл. 1.3.

Установлено, что эти соединения, за исключением хризина, взаимодействуют с ионами серебра в присутствии поливинилпирролидона (стабилизатор) с образованием НЧ серебра. В спектрах поглощения образующихся НЧ наблюдается характерная полоса ППР, по интенсивности в несколько раз превышающая собственное поглощение флавоноидов (рис. 4.11), что было положено в основу их чувствительного определения [366].

Для осуществления взаимодействия различные количества флавоноидов вносили в пробирку, добавляли 0,5 мл этилового спирта. Затем в систему вводили 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора нитрата серебра, 0,7 мл 0,04 %-ного водного раствора поливинилпирролидона и 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида натрия. Раствор доводили до 5 мл деионизованной водой.

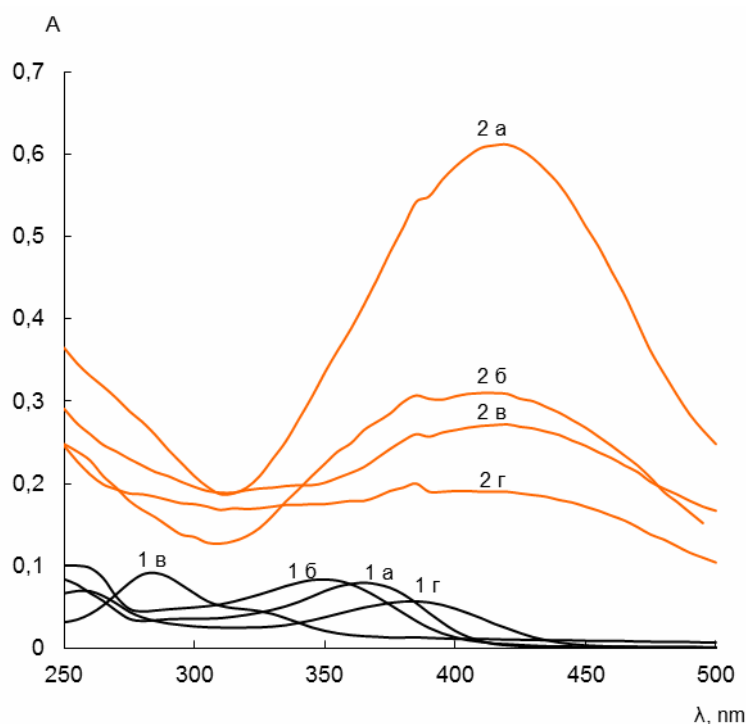


Рис. 4.11. Спектры поглощения растворов (1) кверцетина (а), рутина (б), дигидрокверцетина (в), морина (г) и НЧ серебра, полученных в их присутствии (2). $c_{\text{ФЛ}} = 5 \cdot 10^{-6}$ М, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{ПВП}} = 0,06$ мг/мл, $c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М, $\varphi_{\text{EtOH}} = 10\%$.

Как видно из представленных данных, на выход наночастиц оказывает влияние природа флавоноида и ряд других факторов. Так, невозможность образования НЧ в присутствии хризина, по-видимому, связана с отсутствием в его структуре гидроксильных заместителей в фенильном радикале, что указывает на их важную роль в восстановлении ионов серебра. Склонность ФЛ к окислению зависит от количества сопряженных гидроксильных групп в их структуре, отвечающих за образование устойчивой хиноидной структуры, и от рН среды [367, 368]. Одним из наиболее склонных к окислению флавоноидов считается кверцетин, что соотносится с максимальным выходом НЧ в его присутствии (рис. 4.11).

Присутствие наночастиц серебра в растворе подтверждено электронно-микроскопическим исследованием. Как видно из микрофотографии и гистограммы распределения наночастиц по размерам (рис. 4.12), в растворе НЧ, синтезированных в присутствии кверцетина, преобладают частицы с размером 8–10 нм, средний диаметр наночастиц равен 9 нм.

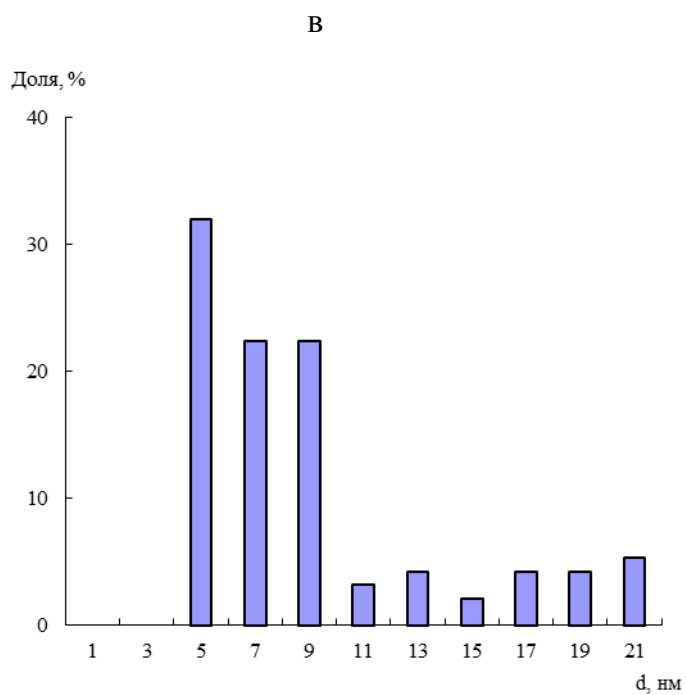
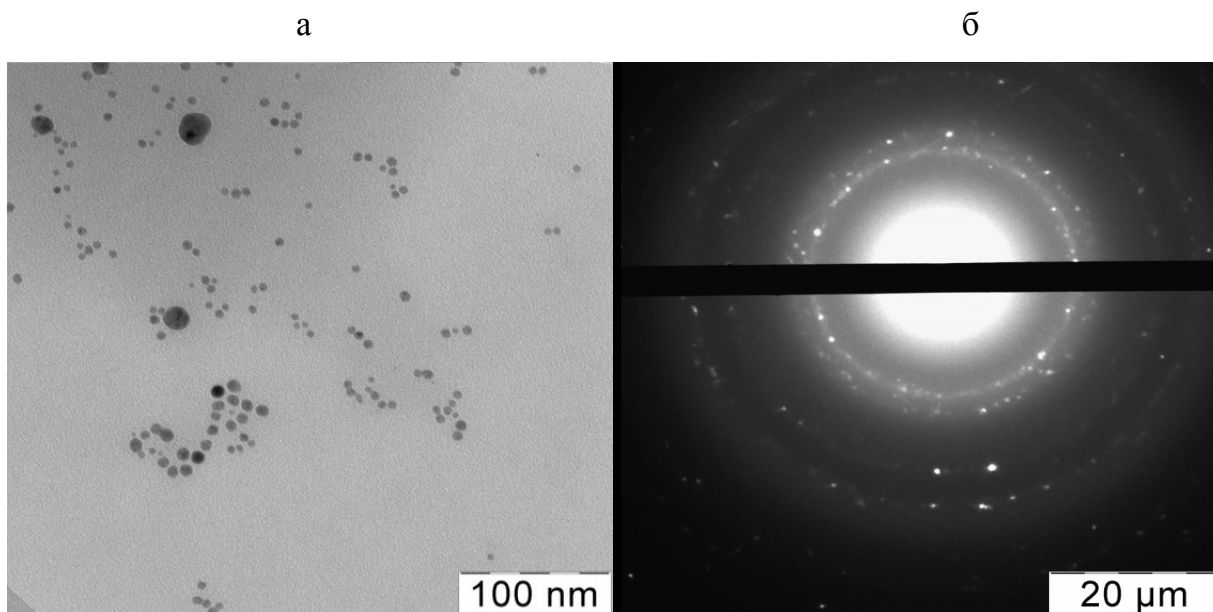


Рис. 4.12. Электронная микрофотография (а), электронограмма (б) и гистограмма распределения по размерам (в) наночастиц серебра, синтезированных в присутствии кверцетина.

Влияние основных факторов на формирование НЧ проиллюстрировано на рис. 4.13. Из представленных данных можно сделать вывод о том, что максимальный выход НЧ достигается в щелочной среде при концентрации нитрата серебра $(0,8 - 2) \cdot 10^{-3}$ М в течение 15–20 мин с момента начала взаимодействия. Концентрация стабилизатора поливинилпирролидона оказывает слабое влияние на оптическую плотность раствора НЧ при 415 нм. Кроме того, установлено, что взаимодействию не мешает этанол вплоть до содержания 10 % об. Хотя присутствие этилового спирта не является необходимым для формирования НЧ серебра под воздействием флавоноидов, исследование влияния этого фактора было важно провести с практической точки зрения. Это связано с тем, что многие флавоноиды плохо растворимы в воде. Поэтому их извлечение из реальных объектов проводят смесями воды с органическими растворителями, чаще всего этанолом или ацетоном.

В выбранных условиях ($c_{\text{AgNO}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{ПВП}} = 0,06$ мг/мл, $\varphi_{\text{EtOH}} = 10\%$, $c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М, $t = 15$ мин) зависимость оптической плотности раствора НЧ при 415 нм от концентрации флавоноида может быть описана линейной функцией. Рассчитанные по 3s-критерию пределы обнаружения для кверцетина, дигидрокверцетина, рутина и морина составляют 0,03, 0,06, 0,09 и 0,1 мкг/мл, соответственно, что свидетельствует о достаточно хорошей чувствительности определения соединений этого класса при использовании в роли аналитической формы НЧ серебра и открывает перспективы для создания простых и недорогих спектрофотометрических способов оценки содержания отдельных представителей флавоноидов или их суммарного содержания.

Формирование НЧ под воздействием восстановителей возможно не только в растворе, но и на поверхности ППУ. Для реализации этого подхода изучена сорбция прекурсоров НЧ золота и серебра – золотохлористоводородной кислоты и нитрата серебра соответственно на ППУ. Сорбцию проводили в статическом режиме путем встряхивания на механическом шейкере. Для этого таблетки ППУ помещали в водный раствор золотохлористоводородной кислоты (0,3 мМ) или нитрата серебра (20 мМ), прожимали их стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха из пор и встряхивали в течение времени, необходимого для достижения сорбционного равновесия – 40 и 60 мин соответственно.

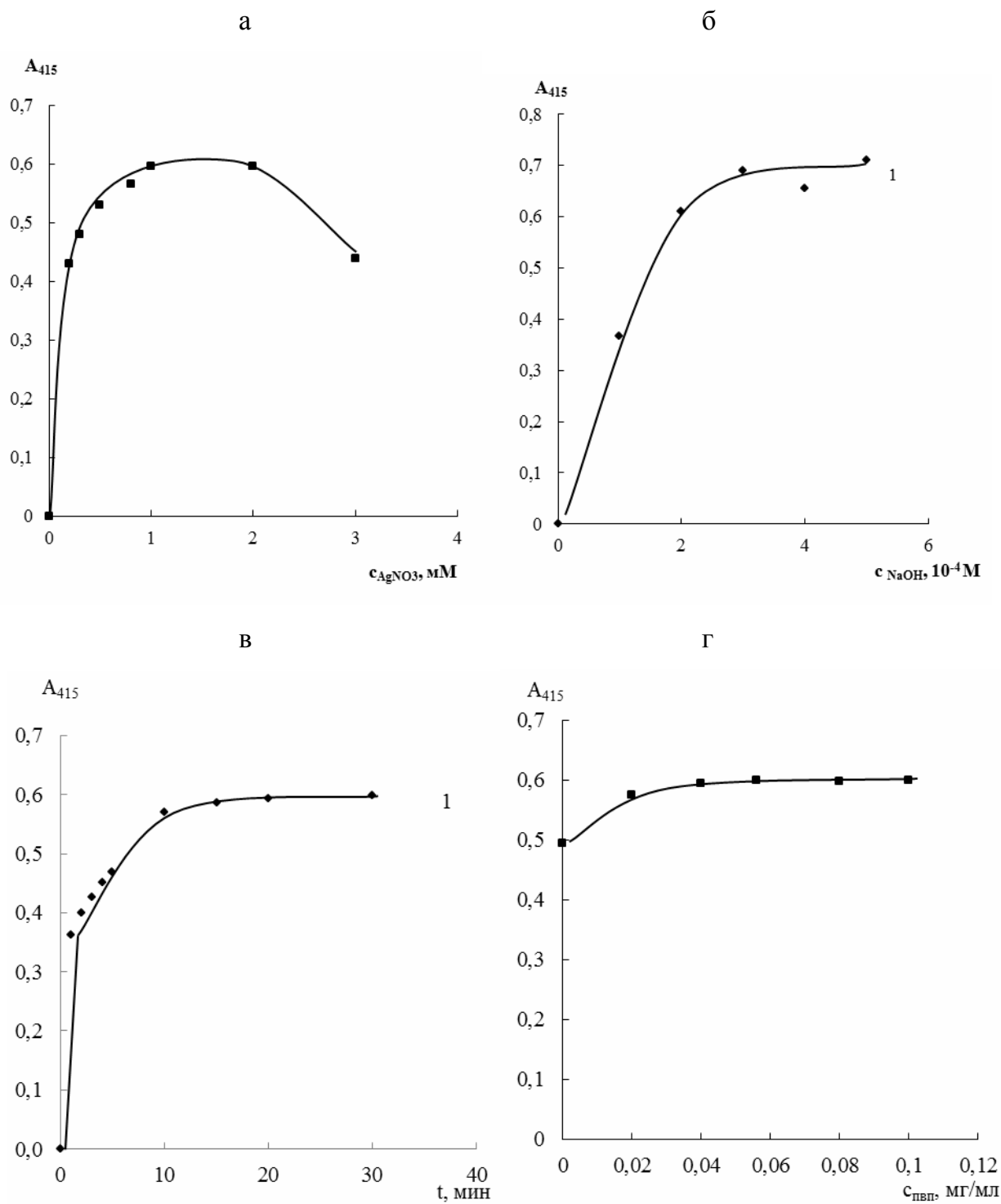


Рис. 4.13. Зависимость оптической плотности при 415 нм растворов НЧ серебра, синтезированных в присутствии кверцетина, от концентрации нитрата серебра (а), гидроксида натрия (б), времени взаимодействия (в) и концентрации поливинилпирролидона (г).

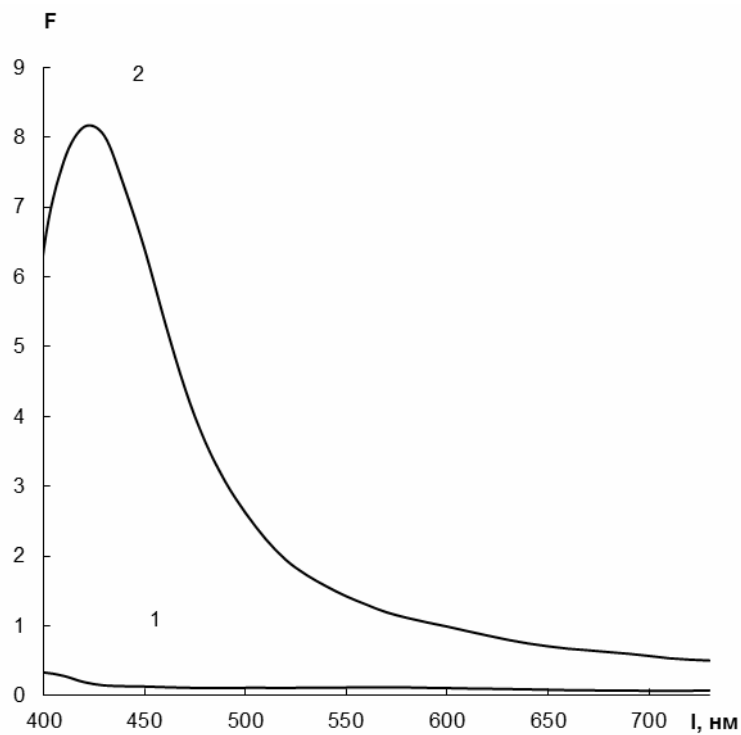
Затем образцы вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и использовали для дальнейших экспериментов. Установлено, что из водных растворов HAuCl_4 сорбируется на ППУ на 98 – 100%, при этом таблетки ППУ приобретают интенсивно желтый цвет. В спектрах диффузного отражения сорбатов наблюдается полоса с максимумом при 400 – 410 нм. Степень извлечения AgNO_3 в условиях эксперимента достигала 20 %, при этом цвет образцов практически не изменялся.

Описанным способом были получены белые образцы ППУ, модифицированного нитратом серебра (0,8 ммоль/г) и желтые – золотохлористоводородной кислотой (0,08 ммоль/г).

Для изучения возможности формирования НЧ на полимере таблетки ППУ, модифицированного HAuCl_4 или AgNO_3 , помещали в раствор аскорбиновой кислоты, встряхивали на механическом шейкере в течение определенного времени, вынимали, просушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли спектры диффузного отражения. 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 (рис. 4.14).

Изучено влияние времени контакта фаз, состава раствора, кислотности, содержания соединения-прекурсора в фазе ППУ и концентрации аскорбиновой кислоты на выход НЧ. Формирование НЧ золота происходит в течение 30 мин при контакте ППУ с водными растворами аскорбиновой кислоты (0 – 20 мкг/мл). При этом полоса ППР формирующихся НЧ золота выражена более четко в растворе, содержащем 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 либо 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.

а



б

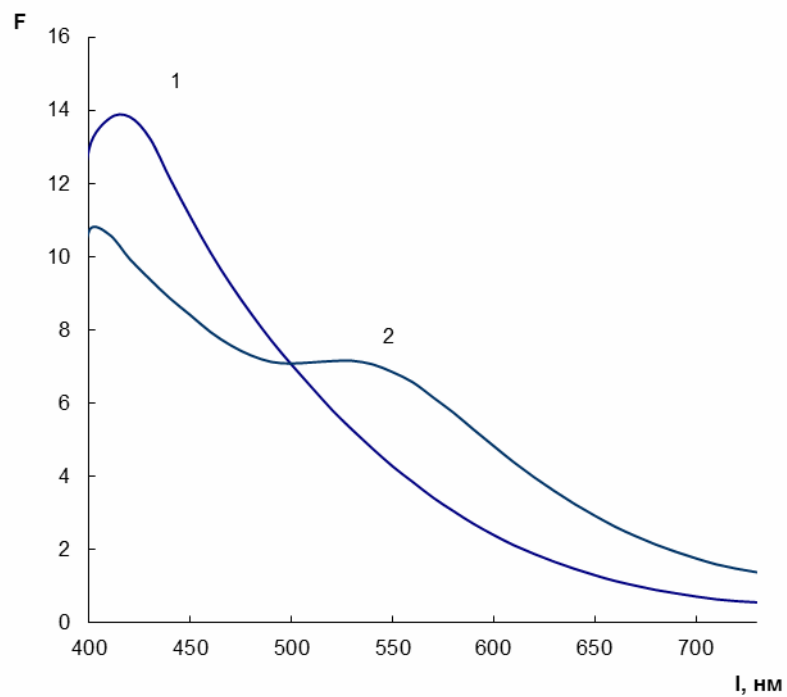


Рис. 4.14. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного AgNO_3 (а) и HAuCl_4 (б) до (1) и после (2) контакта с водным раствором аскорбиновой кислоты. а: $V = 10$ мл, $t = 60$ мин, $c_{\text{АК}} = 150$ мкг/мл; б: $V = 10$ мл, $t = 30$ мин, $c_{\text{АК}} = 20$ мкг/мл.

Функция Кубелки-Мунка в максимуме полосы ППР наночастиц на ППУ линейно связана в определенном интервале с концентрацией аскорбиновой кислоты в водном растворе (рис. 4.15), что было положено в основу способов определения аскорбиновой кислоты с применением спектроскопии диффузного отражения.

Для построения градуировочного графика с использованием в роли аналитической формы НЧ золота в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 10 мкг аскорбиновой кислоты, добавляли по 200 мкг ЦТМА и воду до общего объема 10 мл. В растворы помещали таблетки ППУ, предварительно модифицированного HAuCl_4 (из 5 мл раствора с концентрацией золота 30 мкг/мл). Таблетки прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом шейкере в течение 30 мин. Образцы вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение при 540 нм.

Для построения градуировочного графика с использованием в роли аналитической формы НЧ серебра в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 1300 мкг аскорбиновой кислоты, добавляли серную кислоту до конечной концентрации 0,05 М и воду до общего объема 10 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ предварительно модифицированного нитратом серебра (путем встряхивания на шейкере в водном растворе нитрата серебра с концентрацией 0,02 или 0,005 М в течение 60 мин), прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом шейкере в течение 40 мин. Таблетки вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение при 420 нм.

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 (табл. 4.7).

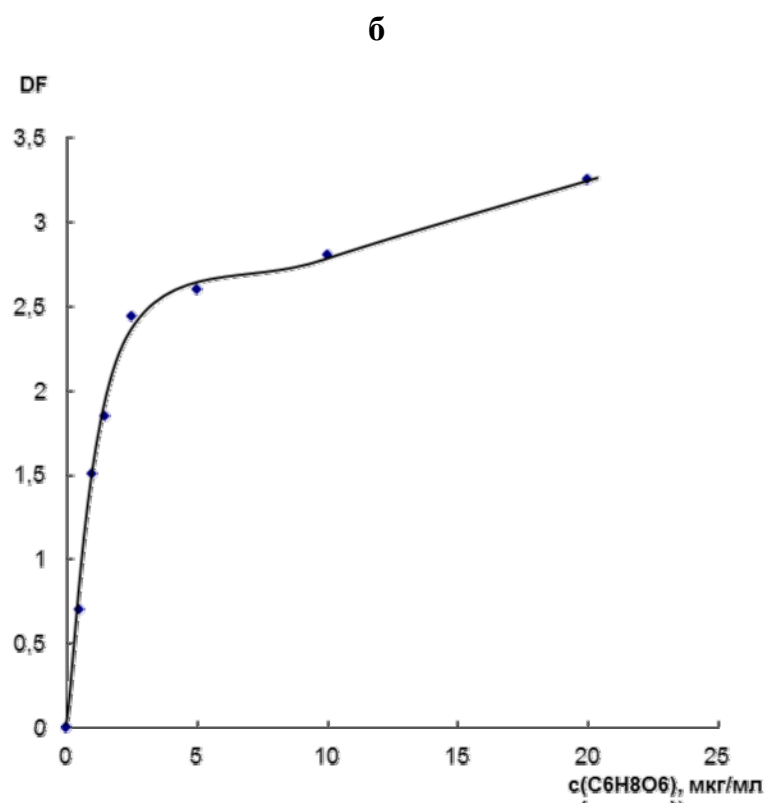
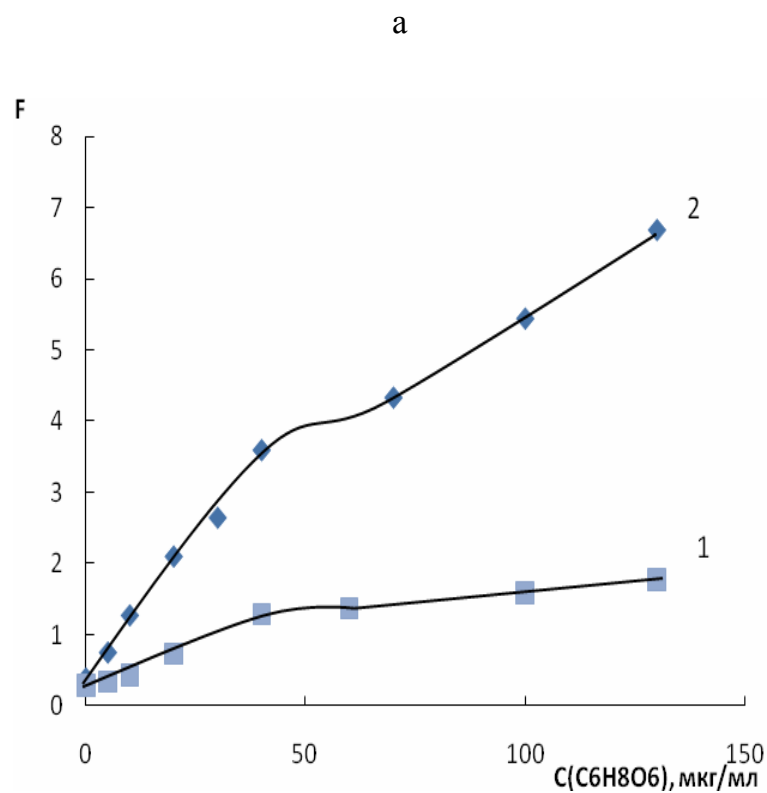


Рис. 4.15. Зависимость функции Кубелки-Мунка в максимуме ППР наночастиц пенополиуретана, модифицированного $AgNO_3$ (а) и $HAuCl_4$ (б), после взаимодействия с аскорбиновой кислотой от ее концентрации в растворе.

а: $a(AgNO_3) = 0,2$ (1) и $0,8$ ммоль/г (2), $c_{H_2SO_4} = 0,05$ М, $V = 10$ мл, $t = 40$ мин;

б: $a(HAuCl_4) = 0,04$ ммоль/г, $c_{ЦТМА} = 20$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $t = 30$ мин.

Таблица 4.7. Аналитические характеристики определения аскорбиновой кислоты с помощью ППУ, модифицированного HAuCl_4 и AgNO_3 , и спектроскопии диффузного отражения

Объем анализируемого раствора, мл	Содержание прекурсора в фазе ППУ, ммоль/г	ДОС, мкг/мл	C_{\min} , мкг/мл
ППУ, модифицированный HAuCl_4			
10	0,04	0,15 – 1,0	0,05
ППУ, модифицированный AgNO_3			
5	0,8	6 – 60	3
10	0,8	4 – 40	2
	0,2	5 – 40	4
50	0,8	3 – 10	2

Разработанные способы применены при определении аскорбиновой кислоты в образцах витаминов - «Ревит», «Аскорбиновая кислота», «Витамин С» (шипучие таблетки) и «Аскорутин». Рассчитанное на основании экспериментальных данных содержание аскорбиновой кислоты в препарате «Ревит», содержащего по данным производителя 35 мг аскорбиновой кислоты на 1 драже, а также ретинола пальмитат (1,38 мг), тиамин гидрохлорид (1 мг), рибофлавин (1 мг) и сахарозу, составило 36 ± 6 мг (определение с НЧ золота) и 36 ± 4 мг (определение с НЧ серебра), что хорошо согласуется с данными, заявленными производителем. Найденное содержание аскорбиновой кислоты в остальных трех препаратах, проанализированных способом с НЧ серебра, составило соответственно 44 ± 6 , 965 ± 35 и 47 ± 5 мг, что также хорошо согласуется с данными производителей (50, 1000 и 50 мг соответственно). 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.

4.3. Синтез и характеристики наночастиц золота и серебра

Для осуществления исследований было синтезировано несколько типов НЧ золота и серебра с использованием цитратного и боргидридного методов: в случае золота - отрицательно заряженные НЧ, стабилизированные цитрат-ионами (НЧА_u/Ц), положительно заряженные НЧ, стабилизированные ЦТМА (НЧА_u/ЦТМА) и НЧ, стабилизированные поликатионом 6,6-ионен (НЧА_u/И); в случае серебра - положительно заряженные НЧ, стабилизированные ЦТМА (НЧА_g/ЦТМА). Синтез НЧ осуществляли из золотохлористоводородной кислоты или нитрата серебра соответственно, как описано в главе 1.2. Для синтеза отрицательно заряженных НЧ золота в качестве стабилизатора и восстановителя использовали цитрат натрия. В остальных случаях восстановителем являлся боргидрид натрия, а стабилизаторами – ЦТМА или 6,6-ионен. Методика синтеза НЧ, стабилизированных 6,6-ионеном, разработана нами впервые, поэтому далее детально рассмотрено влияние различных факторов на синтез этих НЧ.

Влияние различных факторов на синтез наночастиц золота, стабилизированных 6,6-ионеном [3]. Изучено влияние добавки соляной кислоты, соотношения количеств золота и 6,6-ионена и концентрация боргидрида натрия на получение НЧА_u/И.

Установлено, что важное влияние на спектральные характеристики получаемых НЧ оказывает концентрация соляной кислоты в реакционной смеси. Из рис. 4.16а видно, что в отсутствие соляной кислоты, а также при ее концентрации 2 и 4 мМ (кривые 1 – 3) в спектрах поглощения продуктов синтеза наблюдается широкая полоса, покрывающая весь изученный диапазон длин волн, что говорит о сильной агрегации НЧ. При концентрациях кислоты 20 мМ и больше (кривая 6) в спектре наблюдается полоса поглощения агрегатов НЧ при 650 нм. При концентрациях HCl 7 и 10 мМ (кривые 4, 5) наблюдается четкая полоса ППР индивидуальных НЧ. Данный эффект может быть объяснен, если сопоставить зависимости отношения оптических плотностей при 650 и 520 нм, которое характеризует степень их агрегации, и рН раствора от концентрации кислоты (рис. 4.16б).

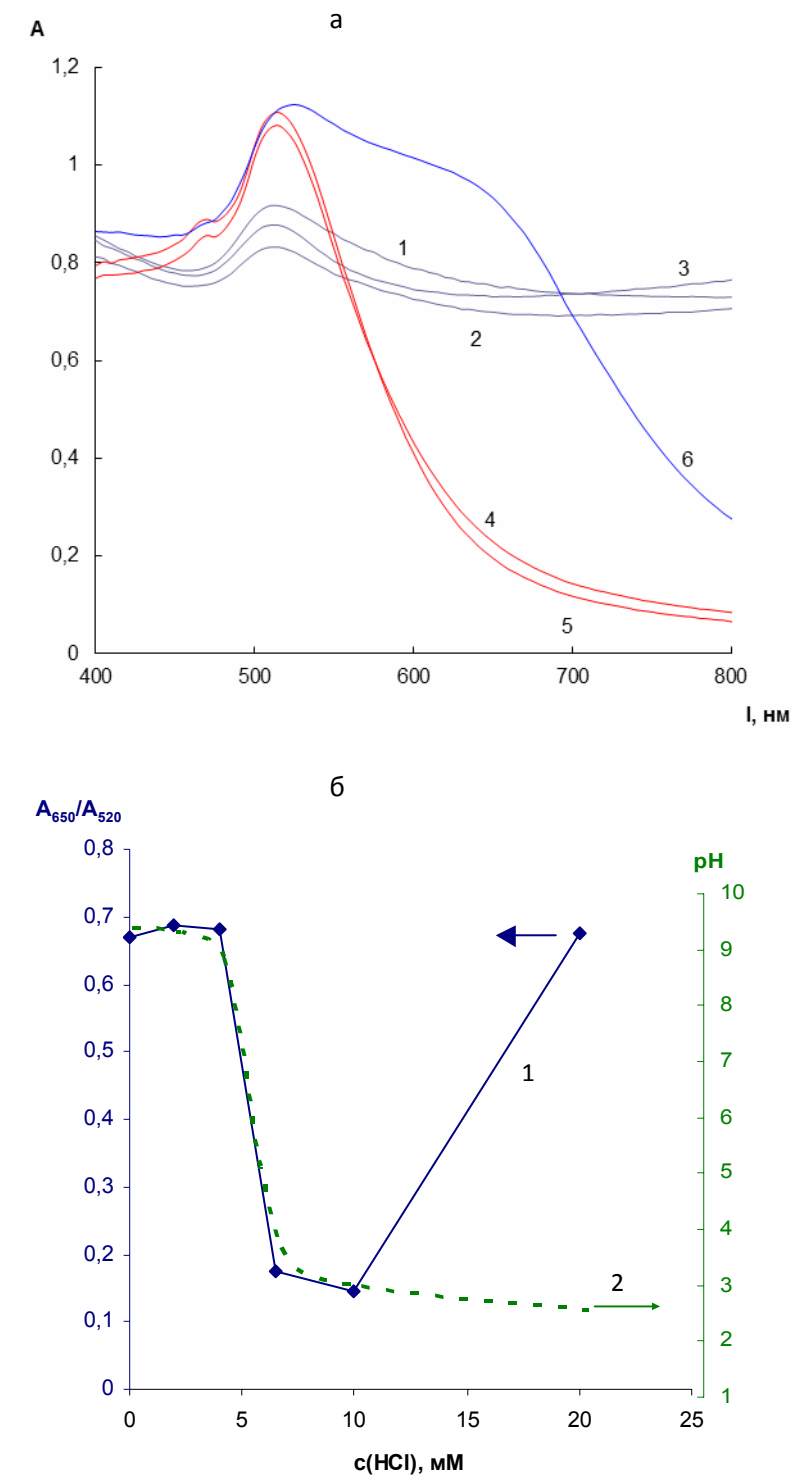


Рис. 4.16. Спектры поглощения продуктов, полученных в средах различной кислотности (а), и зависимости отношения A_{650}/A_{520} и рН раствора от концентрации добавки HCl (б).

а: 0 (1); 2 (2); 4 (3); 7 (4); 10 (5) и 20 mM HCl (6).

б: A_{650}/A_{520} (1), рН (2).

Зависимость A_{650}/A_{520} от концентрации добавки HCl представляет собой кривую с минимумом (рис. 4.16б, кривая 1), причем ее левая ветвь практически повторяет ход зависимости pH смеси от концентрации добавленной кислоты (рис. 4.16б, кривая 2). Это говорит о том, что агрегация НЧ при низких концентрациях HCl обусловлена недостатком ионов водорода. Агрегация наночастиц при высоких концентрациях кислоты, скорее всего, связана с влиянием хлорид-ионов. На основании полученных данных в качестве рабочего был выбран интервал концентраций добавки кислоты от 7 до 10 мМ.

Изучено влияние на синтез наночастиц соотношения количеств золота и 6,6-ионена, взятых для его проведения, и концентрации восстановителя – боргидрида натрия. Из рис. 4.17 видно, что наименьшее значение отношения оптических плотностей A_{650}/A_{520} , то есть наименьшая агрегация НЧ, и наибольший их выход, который характеризуется величиной A_{520} , достигаются при соотношении золото : ионен = 1 : 3 и концентрациях боргидрида натрия больше 3 мМ.

При изучении стабильности синтезированных НЧ во времени замечено различное поведение систем, полученных при разном содержании в смеси для синтеза соляной кислоты (рис. 4.18). Так, в спектре смеси, полученной при концентрации кислоты 4 мМ (рис. 4.18а), широкая полоса, наблюдаемая сразу после синтеза, изменяется – оптическая плотность в ее длинноволновой части постепенно уменьшается, при этом появляется полоса при 650 нм, что может говорить о разрушении крупных агрегатов и формировании из них более мелких. Цвет раствора при этом меняется с серого на синий. Образец, синтезированный в 20 мМ HCl, напротив, изначально имеет полосу при 650 нм, а с течением времени наблюдается уменьшение оптической плотности во всем изученном диапазоне длин волн (рис. 4.18б). Цвет при этом меняется с синего на светло-серый. Образец, полученный в 7 мМ HCl устойчив и сохраняет рубиновый цвет в течение как минимум 4 месяцев (рис. 4.18в). На основании полученных данных в качестве оптимальных условий синтеза НЧАи/И были выбраны следующие: $c(\text{HCl}) = 7 \text{ мМ}$, $c(\text{NaBH}_4) > 3 \text{ мМ}$, соотношение Au : ионен = 1 : 3.

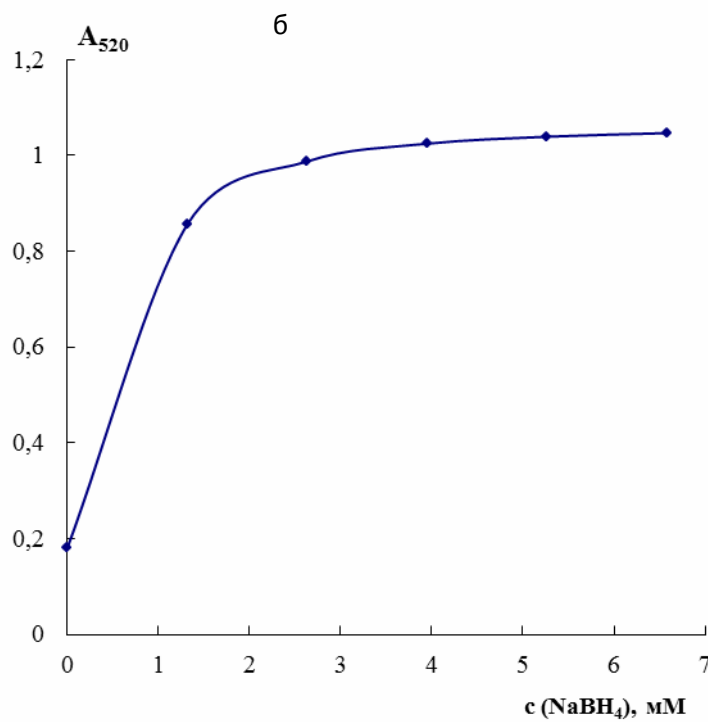
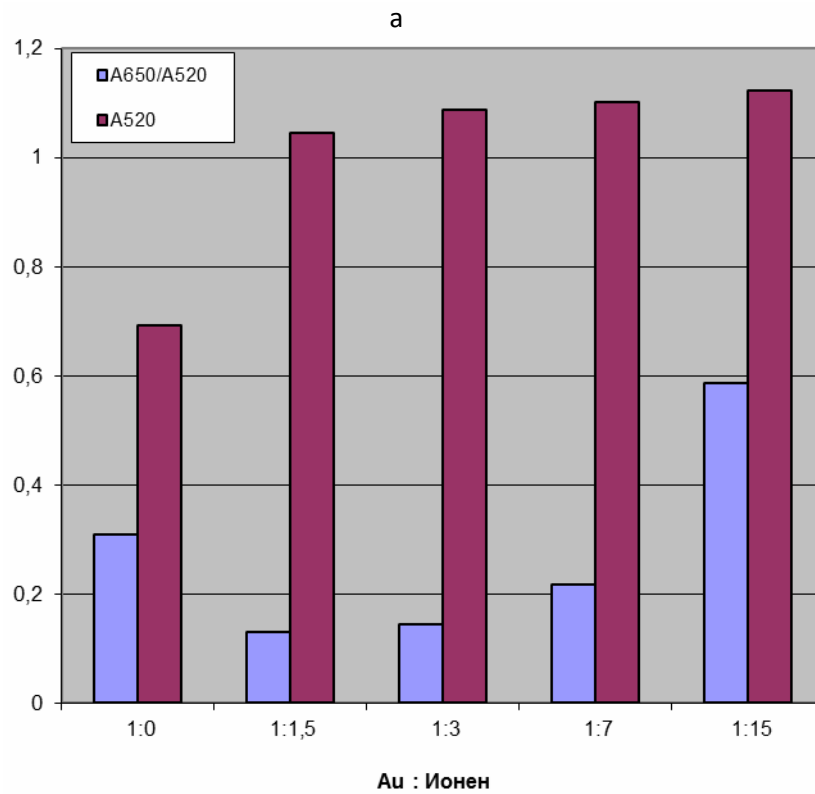


Рис. 4.17. Зависимость отношения A_{650}/A_{520} и A_{520} полосы ППР НЧАи/И от мольного соотношения Au : ионен (а) и A_{520} полосы ППР НЧ от концентрации NaBH_4 (б).

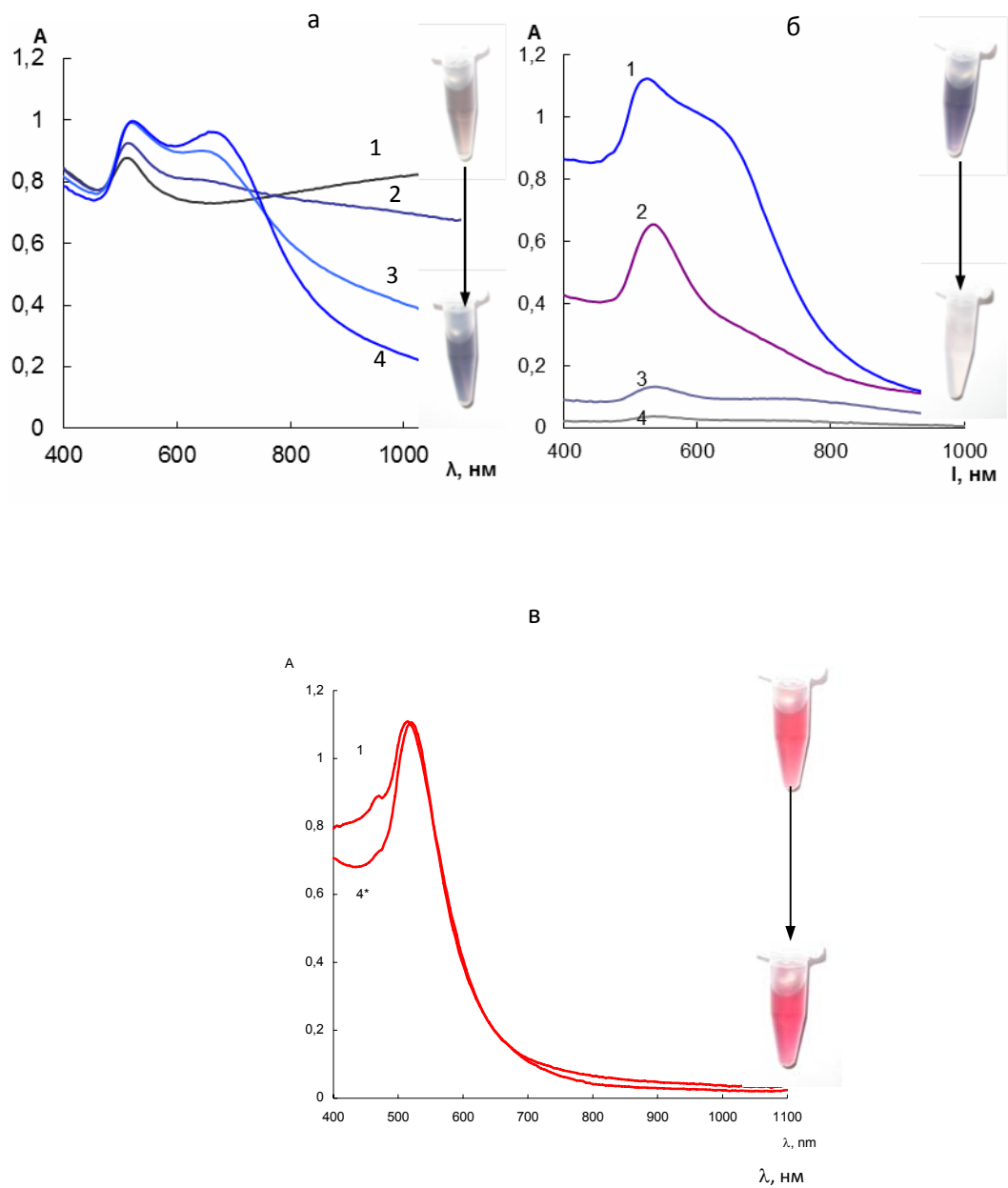
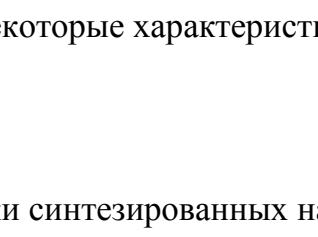


Рис. 4.18. Спектры поглощения образцов НЧАу/И, синтезированных при концентрации HCl 4 (а), 20 (б) и 7 (в) mM, по прошествии 1 (1), 5 (2), 25 (3), 75 ч. (4) и 4 месяцев (в, 4*).

Характеристики наночастиц золота и серебра. Синтезированные НЧ охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и спектрофотометрии. На рис. 4.19, 4.20 приведены электронные микрофотографии, гистограммы распределения по размерам и электронограммы НЧ. Из представленных данных видно, что НЧ золота, стабилизированные цитратом и 6,6-ионеном, характеризуются размером 10 – 20 нм, несмотря на то, что они были получены двумя разными методами – цитратным и боргидридным соответственно. В то же время НЧ как золота, так и серебра, стабилизированные ЦТМА и полученные также боргидридным методом, имеют существенно меньший средний размер и более узкое распределение по размерам. Это позволяет сделать вывод о том, что на размер и дисперсность наночастиц в первую очередь оказывает влияние природа стабилизатора, а не сила восстановителя.

В табл. 4.8 приведены некоторые характеристики синтезированных НЧ.

Таблица 4.8. Характеристики синтезированных наночастиц золота и серебра

Природа ядра НЧ	Au			Ag
	НЧАu/Ц	НЧАu/ЦТМА	НЧАu/И	НЧАg/ЦТМА
Формула стабилизатора		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_2)_m \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br}^- \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br}^- \end{array} \right]_k$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
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
Размер (<d>), нм (метод ПЭМ)	23	3	16	5
Гидродинамический диаметр, нм (метод ДРС)	42	35	42	-

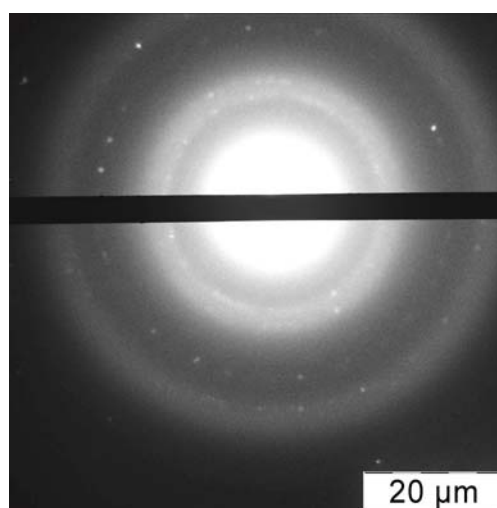
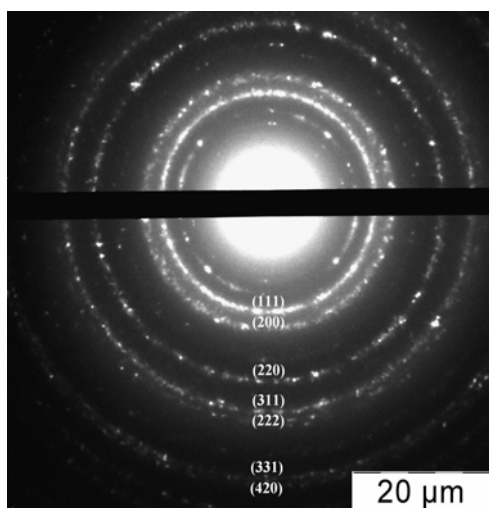
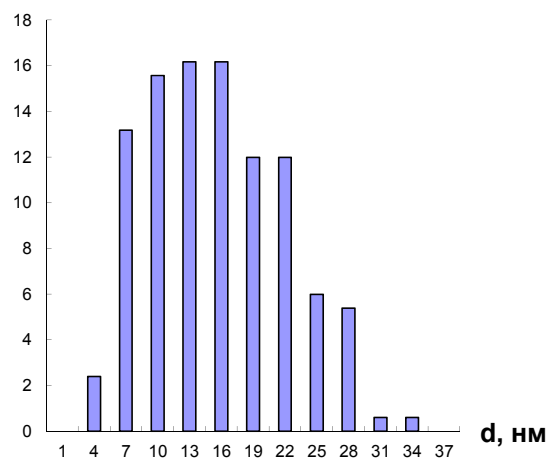
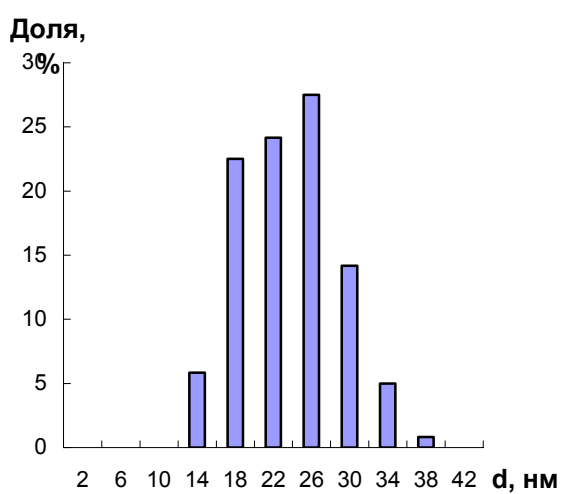
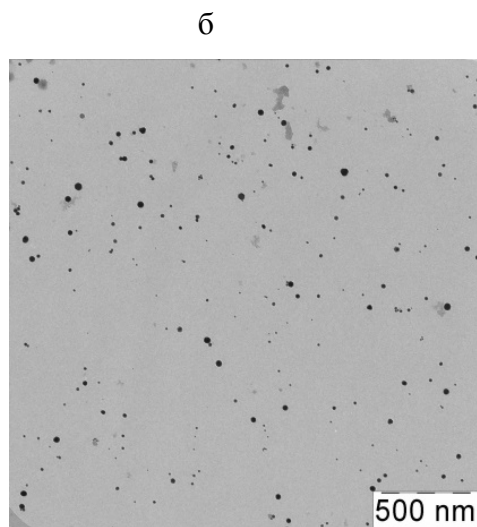
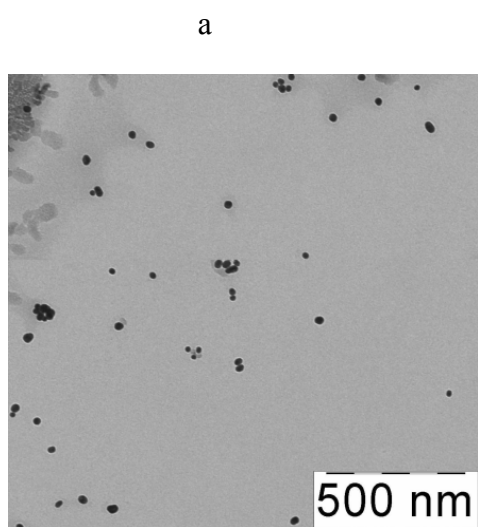


Рис. 4.19. Электронные микрофотографии, гистограммы распределения по размерам и электронограммы НЧ золота, стабилизированных цитратом натрия (а) и 6,6-ионеном (б).

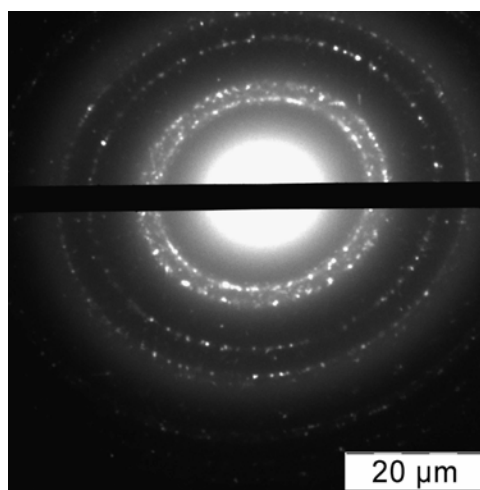
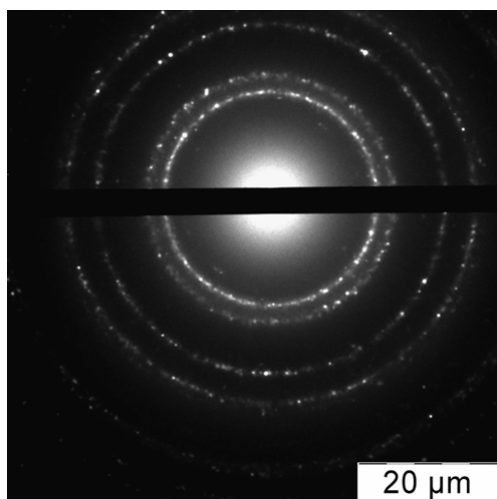
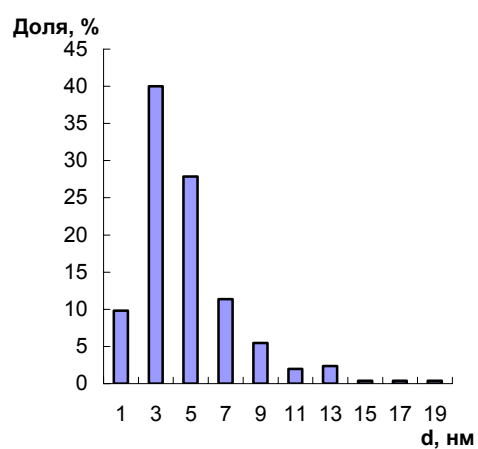
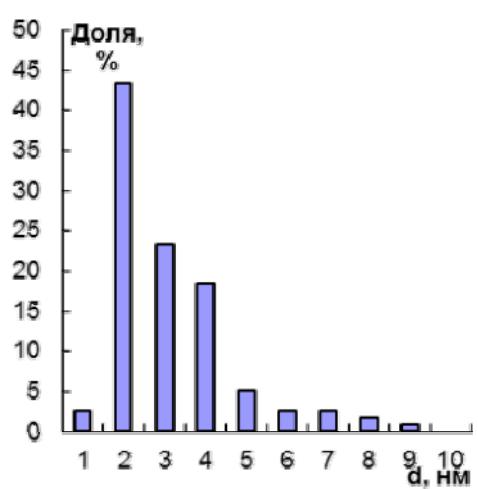
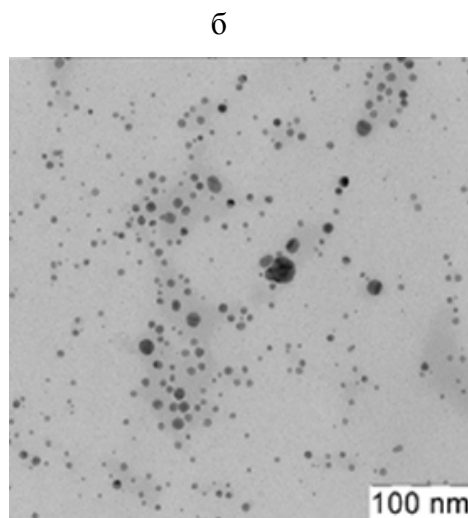
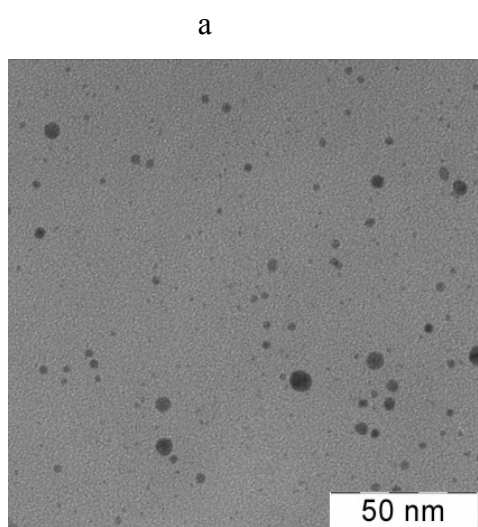


Рис. 4.20. Электронные микрофотографии, гистограммы распределения по размерам и электронограммы НЧ золота (а) и серебра (б), стабилизированных бромидом цетилтриметиламмония.

Полученные данные говорят о том, что наночастицы, стабилизированные цитратом натрия, заряжены отрицательно и достаточно стабильны, их средний размер по данным ПЭМ составляет 23 нм. Наночастицы, стабилизированные ЦТМА и 6,6-ионеном, заряжены положительно, причем первые обладают маленьким размером (3 нм) и крайне высокой стабильностью (ζ -потенциал превышает 40 мВ). Наночастицы, стабилизированные 6,6-ионеном, имеют широкое распределение по размерам. Интересно отметить, что помимо сферических, в образце НЧ, стабилизированных 6,6-ионеном, присутствовали наночастицы треугольной, цилиндрической, гексагональной и пентагональной формы.

Синтезированные НЧ характеризуются наличием в спектрах поглощения выраженной полосы ППР в области 515 – 525 нм во всех случаях для НЧ золота и 410 нм в случае НЧ серебра. Последние обладают наибольшим молярным коэффициентом поглощения на моль атомов металла – $11 \cdot 10^3$ л/(моль металла·см), что характерно для серебра.

Сравнивая размеры НЧ с их гидродинамическими диаметрами в водном растворе, стоит отметить большое их отличие для НЧАи/ЦТМА. Данный факт может свидетельствовать об образовании на поверхности металлической фазы большой оболочки из молекул ПАВ, что отчасти объясняет их повышенную стабильность.

4.4. Синтез и характеристики нанокompозитных материалов на основе пенополиуретана и наночастиц золота и серебра

Разработан простой сорбционный способ получения нанокompозитных материалов на основе пенополиуретана и наночастиц золота и серебра – пенополиуретана, модифицированного наночастицами, включающий прямое сорбционное извлечение НЧ на таблетке ППУ помещенной в их водный раствор в статическом режиме [369, 370].

На примере НЧАи/Ц и НЧАи/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 %. Емкость ППУ по отношению к НЧАg/ЦТМА составляет 3 мг/г (27 мкмоль Ag/г). Более медленная сорбция НЧАg/ЦТМА и их меньшая степень извлечения по сравнению с НЧ золота, по-видимому, объясняются большим размером оболочки стабилизатора на их поверхности и высокой стабильностью этих НЧ в водном растворе, а меньшая величина предельной сорбции – маленьким размером этих НЧ, так что при сопоставимом заполнении поверхности количество извлеченного металла оказывается меньше.

Изучено влияние на сорбцию НЧ пенополиуретаном ряда факторов, таких как состав и кислотность раствора, время контакта фаз и концентрация наночастиц. Установлено, что НЧАu/Ц сорбируются на ППУ уже из водного раствора, без добавления кислоты либо щелочи, а оптимальный диапазон лежит в области pH 4 – 5, а НЧАu/И и НЧАg/ЦТМА практически не сорбируются из водных растворов и переходят в матрицу ППУ только при добавлении соляной кислоты, щелочи или нейтрального электролита. При поддержании фиксированной ионной силы pH слабо влияет на сорбцию этих наночастиц. На основании полученных данных можно предположить, что для эффективной сорбции НЧ на ППУ необходимо понизить их поверхностный заряд путем введения в раствор избытка электролита.

Получены микрофотографии образцов пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота и серебра. Они представлены на рис. 4.21.

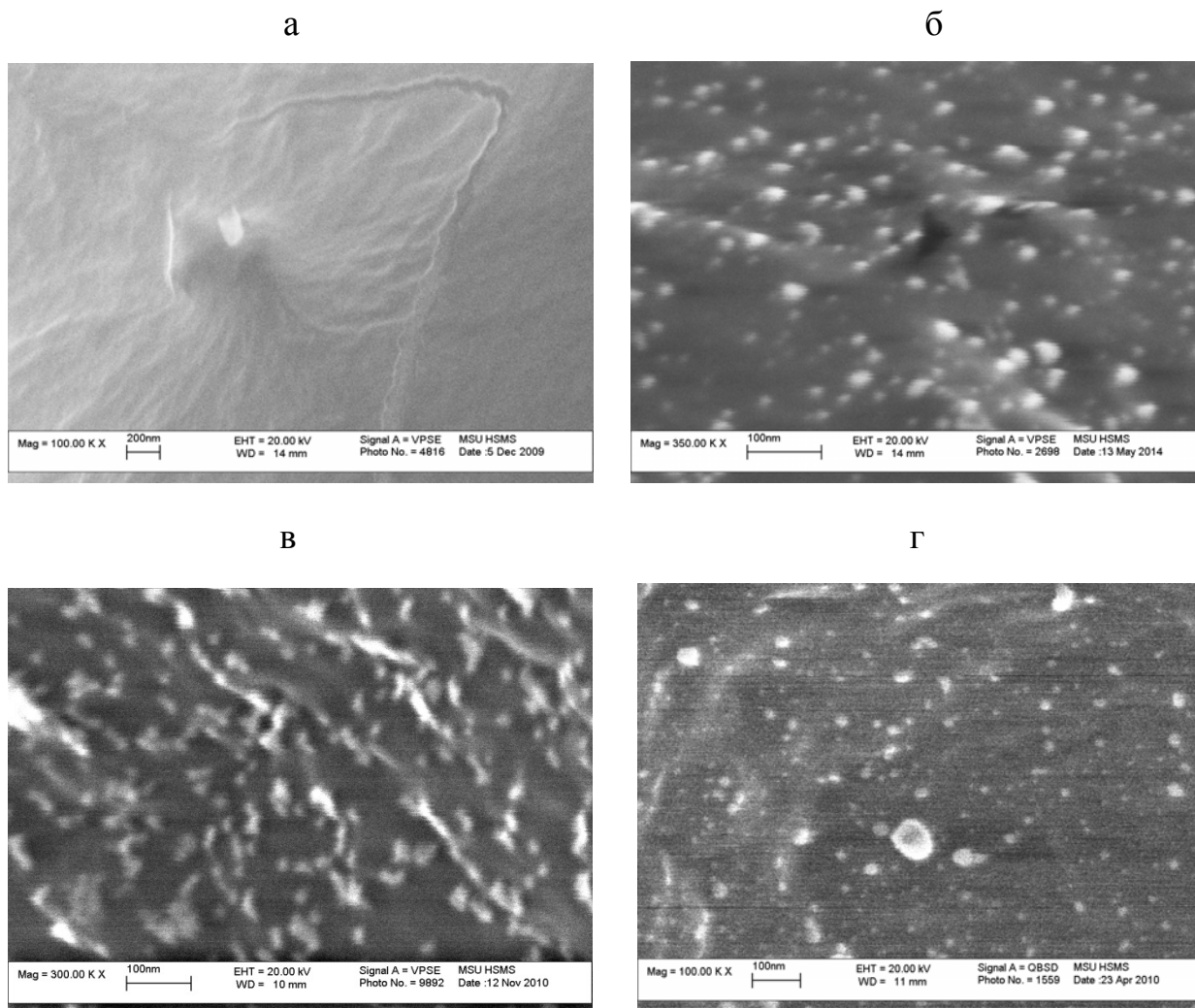


Рис. 4.21. Микрофотографии образцов исходного ППУ (а) и ППУ, модифицированного НЧАu/Ц (б), НЧАu/И (в) и НЧАg/ЦТМА (г).

По сравнению с образцом исходного ППУ на микрофотографиях образцов модифицированного ППУ четко видны индивидуальные наночастицы, а также их отдельные агрегаты.

Изучены спектральные характеристики ППУ, модифицированного наночастицами золота и серебра (рис. 4.22). Спектры диффузного отражения образцов на примере НЧАu/Ц и НЧАg/ЦТМА при различном содержании НЧ приведены на рис. 4.22а. Видно, что НЧ на поверхности ППУ сохраняют способность к ППР, что проявляется в возникновении интенсивных полос поглощения, растущих с увеличением удельной адсорбции НЧ в твердой фазе.

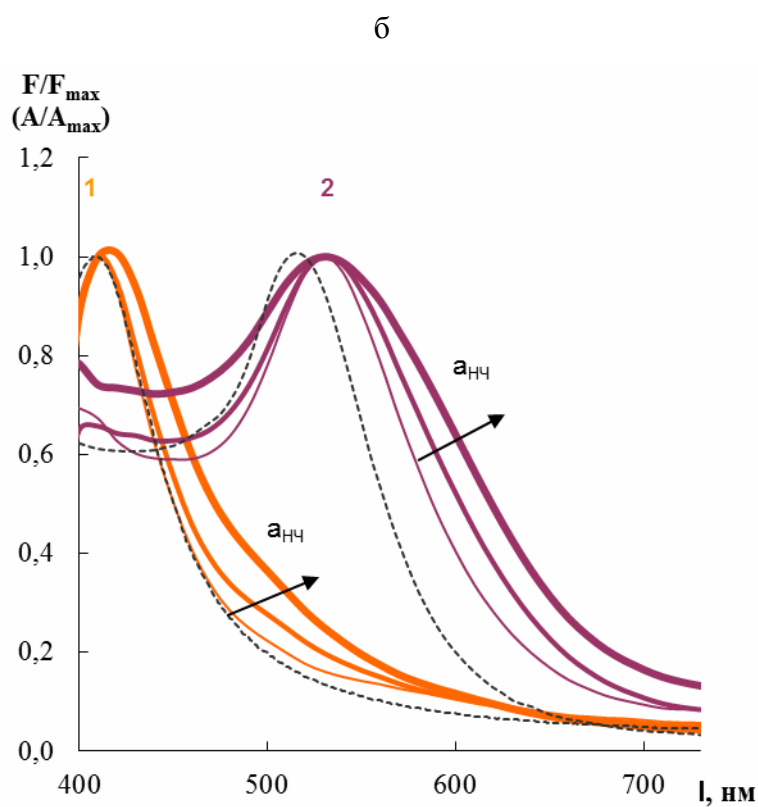
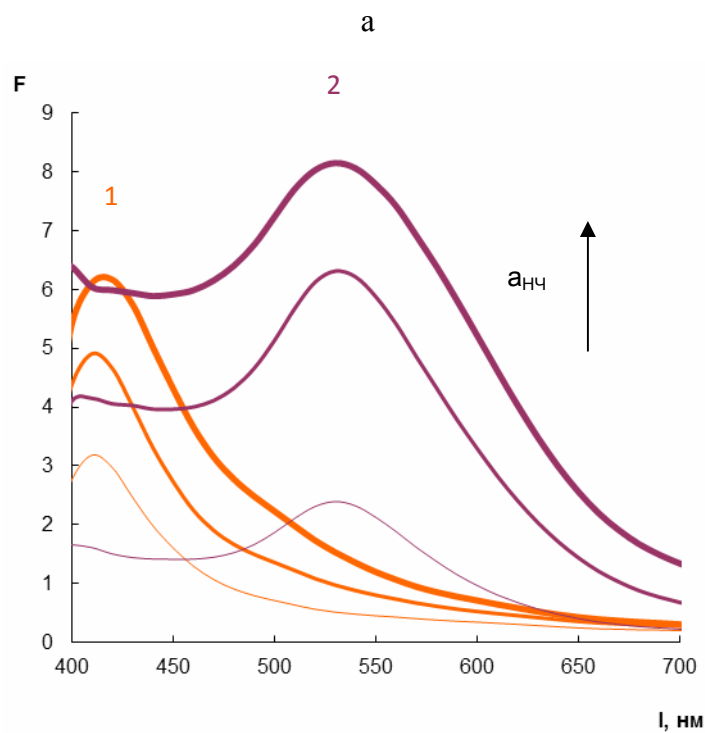


Рис. 4.22. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного различным количеством НСAg/ЦТМА (1) и НСАu/Ц (2) (а), и нормированные спектры диффузного отражения (—) по сравнению со спектрами поглощения водных растворов этих НЧ (----) (б). НСAg/ЦТМА: 15, 20 и 25 мкмоль Ag/г; НСАu/Ц: 15, 35 и 45 мкмоль Au/г.

На рис. 4.22б 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 спектров диффузного отражения по сравнению со спектрами поглощения НЧ в водном растворе 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.

Наличие резонансных оптических свойств у нанокompозитных материалов на основе НЧ и ППУ свидетельствует о принципиальной возможности использования этих материалов в роли чувствительных элементов оптических сенсоров для определения соединений методами спектроскопии диффузного отражения, цветометрии или визуальной колориметрии. При этом иное по сравнению с раствором локальное окружение НЧ и уменьшенное расстояние между ними позволяет предположить отличие между НЧ в растворе и на поверхности ППУ в таких характеристиках определения, как чувствительность и селективность.

Изучена возможность разрушения НЧ в фазе ППУ под действием различных окислителей. Установлено, что НЧ золота достаточно устойчивы, в то время как после контакта образцов ППУ, модифицированного наночастицами серебра, с солянокислыми растворами различных окислителей наблюдается их обесцвечивание и уменьшение амплитуды полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектре диффузного отражения, что связано с окислением наночастиц серебра (рис. 4.23). Роль HCl при этом сводится к снижению электродного потенциала серебра за счет образования нерастворимого AgCl, а также к обеспечению необходимой кислотности.

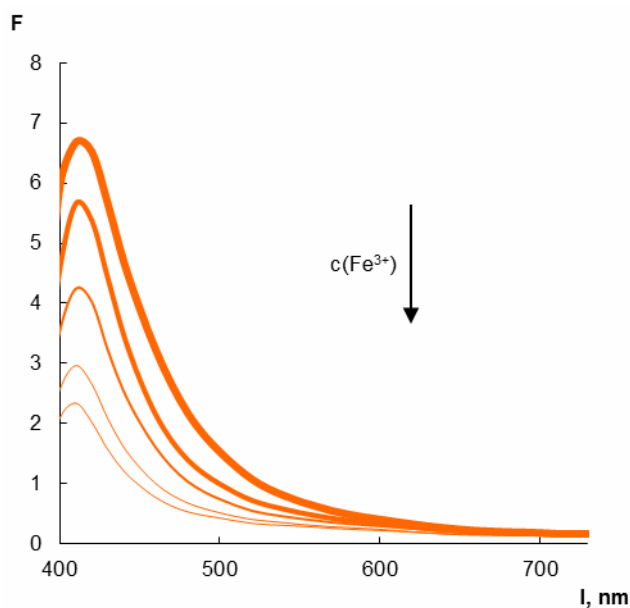


Рис. 4.23. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАg/ЦТМА, после обработки растворами Fe^{3+} различной концентрации в 1 М НСl. $c(\text{Fe}^{3+})$: 0; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,9 мкг/мл соответственно; $V=10$ мл, $t=20$ мин, содержание НЧАg/ЦТМА=30 мкмоль Ag/г.

Изучено взаимодействие пенополиуретана, модифицированного НЧ серебра, с растворами FeCl_3 , CuCl_2 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaNO_2 , и H_2O_2 . Результаты в виде гистограммы представлены на рис. 4.24. На основании приведенных на этом рисунке данных можно сделать вывод, что в случае Fe^{3+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ окисление в выбранных условиях проходит наиболее полно. В случае BrO_3^- наблюдалось выделение хлора и хлорирование пенополиуретана, взаимодействие с NO_2^- в кислой среде приводило к образованию диазотированного пенополиуретана. В том и другом случае образовался желтый продукт, что не позволяло зафиксировать изменение амплитуды полосы поверхностного плазмонного резонанса.

Взаимодействие с железом(III) и дихромат-ионами изучено детально и выбраны условия взаимодействия, позволяющие добиться максимального изменения интенсивности полосы ППР НЧ. Влияние основных факторов на изменение (убыль) функции Кубелки-Мунка НЧАg/ЦТМА на ППУ отражено на рис. 4.25.

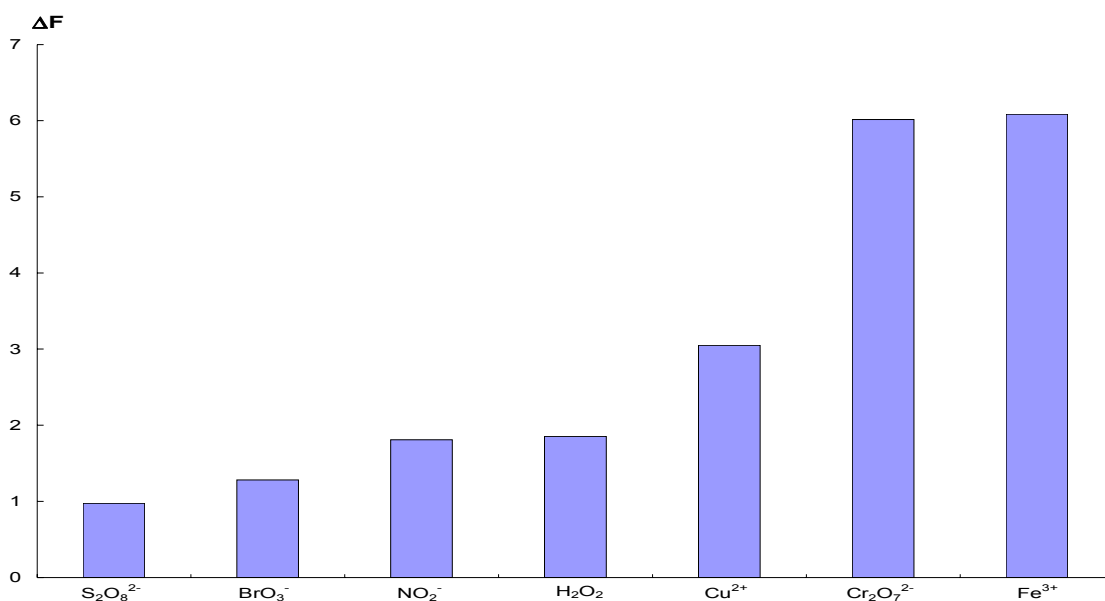


Рис. 4.24. Изменение функции Кубелки-Мунка (410 нм) ППУ, модифицированного НЧ серебра, после контакта с растворами окислителей. $a = 27$ мкмоль Ag/g , $n_{\text{окислителя}} = 2$ мкмоль-экв, $c_{\text{HCl}} = 0,2$ М, $V = 10$ мл, $t = 7$ мин.

Полученные данные указывают на важную роль в процессах окисления НЧ серебра на ППУ фактора понижения формального потенциала пары Ag^+/Ag^0 путем введения аниона, связывающего ион серебра в трудно растворимое соединение.

Наличие линейной зависимости между изменением функции Кубелки-Мунка наночастиц в матрице ППУ и концентрацией вступающих в реакцию окислителей в определенном диапазоне позволяет рекомендовать ППУ, модифицированный НЧ серебра, в качестве твердого полимерного хромогенного реагента для их определения с помощью спектроскопии диффузного отражения, что было продемонстрировано на примере железа(III) и дихромат-ионов. Аналитические характеристики приведены в табл. 4.9. 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, что позволяет говорить о хорошей чувствительности.

Определению окислителей 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, гумусовых кислот торфа. В табл. 4.10 даны примеры применения разработанных способов к анализу вод разного типа.

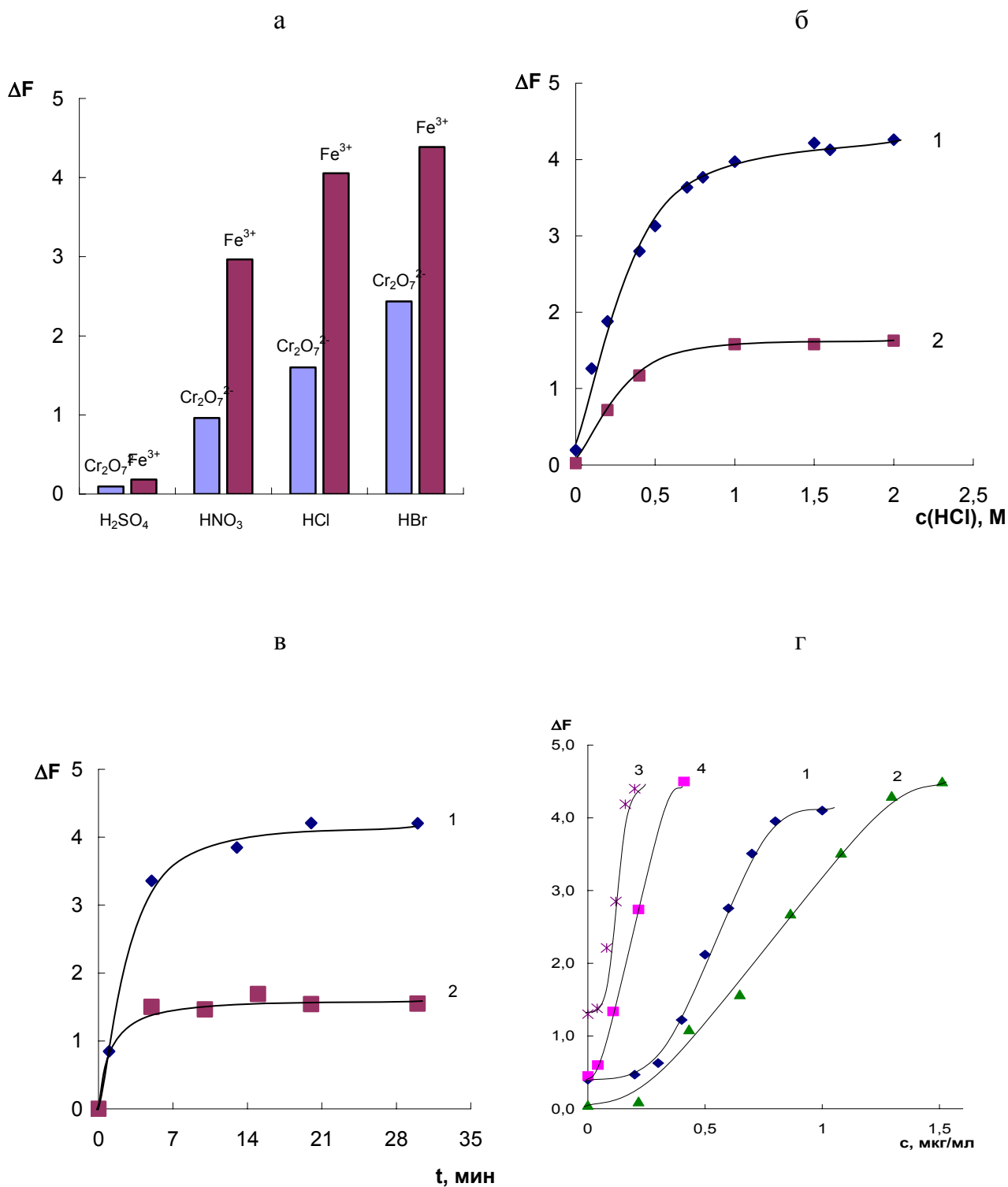


Рис. 4.25. Зависимость изменения функции Кубелки-Мунка (410 нм) ППУ, модифицированного НЧАг/ЦТМА, при взаимодействии с растворами железа(III) (1, 3) и дихромат-ионов (2, 4) от природы аниона кислоты (а), ее концентрации (б), времени контакта фаз (в) и концентрации окислителя (г).

$a = 23$ мкмоль $\text{Ag}/\text{г}$, $c_{\text{Fe(III)}} = 1$ мкг/мл (а-в), $c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,65$ мкг/мл (а-в), $c_{\text{кислоты}} = 1$ М (а, в, г), $V = 10$ мл (а-в, г1, 2), 50 мл (г3, 4), $t = 30$ мин (а, б), 20 мин (г1, 3), 5 мин (г2, 4).

Таблица 4.9. Аналитические характеристики определения железа(III) и дихромат-ионов с помощью ППУ, модифицированного НЧА_g/ЦГМА

Содержание НЧ в фазе ППУ, мкмоль Ag/г	Объем анализируемого раствора, мл	ДОС, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл
Определение Fe(III)			
5	10	0,1 – 0,3	0,1
10	10	0,15 – 0,6	0,1
23	10	0,3 – 0,8	0,3
23	50	0,05 – 0,2	0,05
Определение Cr ₂ O ₇ ²⁻			
10	10	0,1 – 0,5	0,1
23	10	0,2 – 1,3	0,2
23	50	0,04 – 0,4	0,04

Таблица 4.10. Результаты определения железа(III) и дихромат-ионов в образцах вод разного типа

Объект анализа	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Определение Fe(III)			
Водопроводная вода	0	0,09 ± 0,01	0,05
	0,1	0,21 ± 0,04	0,08
Вода из р. Москва	0	0,10 ± 0,01	0,06
	0,1	0,20 ± 0,04	0,08
Снег	0	0,05 ± 0,01	0,11
	0,1	0,15 ± 0,02	0,06
Вода из скважины	0	0,33 ± 0,07	0,08
		0,35 ± 0,06*	0,07*
Определение Cr ₂ O ₇ ²⁻			
Дистиллированная вода	0,43	0,41 ± 0,05	0,05
	0,65	0,65 ± 0,08	0,05
Водопроводная вода	0,65	0,57 ± 0,08	0,07

* Определение проводили спектрофотометрически в виде роданидного комплекса после концентрирования путем упаривания.

При этом, поскольку изменение окраски ППУ, модифицированного наночастицами серебра, при контакте с растворами окислителя заметно невооруженным глазом, а времена, необходимые для этого изменения составляют 10 – 20 мин, то существует принципиальная возможность его использования в качестве тест-средства. Интервал концентраций окислителя, в котором происходит изменение, можно регулировать путем уменьшения или увеличения содержания наночастиц в матрице ППУ, а также объема анализируемого раствора. На рис. 4.26 приведены тест-шкалы для определения железа(III) и дихромат-ионов, подобранные таким образом, чтобы заметное изменение цвета происходило при концентрациях железа(III) и дихромат-ионов на уровне ПДК для этих ионов (0,3 и 0,1 мкг/мл соответственно) и выше.

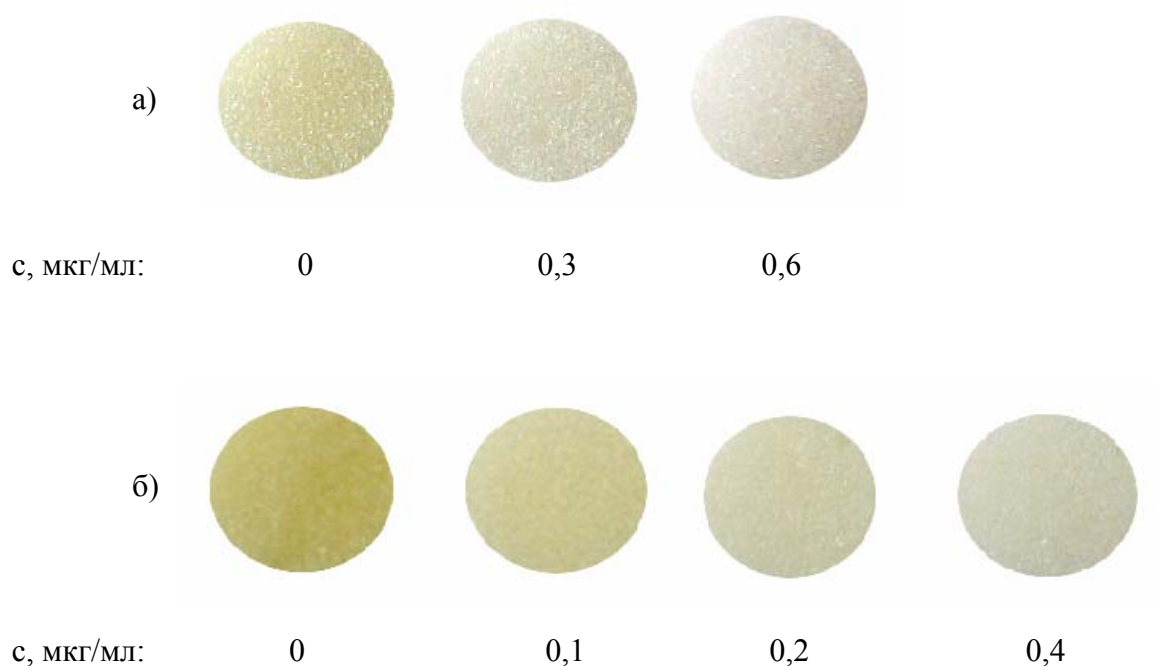


Рис. 4.26. Тест-шкалы для определения Fe(III) (а) и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (б) с помощью ППУ, модифицированного НЧА_g/ЦТМА. $c_{\text{НЧ}}$, мкмоль Ag/г: 5 (а), 23 (б); V, мл: 10 (а), 50 (б).

4.5. Исследование агрегации наночастиц золота в растворе и на пенополиуретане под воздействием органических соединений и анионов

Важной особенностью НЧ, 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 (табл. 1.3). Изучено взаимодействие НЧ золота 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. Характеристикой глубины протекания агрегации являлось отношение оптических плотностей при длинах волн поглощения агрегатов и индивидуальных наночастиц A_{agr}/A_{520} .

В присутствии указанных соединений исследована агрегация НЧ золота трех типов – НЧАи/Ц, НЧАи/ЦТМА и НЧАи/И. Рис. 4.27 иллюстрирует агрегативные эффекты НЧ трех типов в зависимости от добавленного в раствор соединения.

Из представленных данных видно, что НЧАи/Ц, в водном растворе в отсутствие дополнительных реагентов агрегируют лишь в присутствии цистеамина, неомицина и ПГМГ. Остальные вещества не вызывают агрегации даже при концентрации 100 мкг/мл; при увеличении концентрации соединения до 150 мкг/мл также наблюдается агрегация под действием глутатиона.

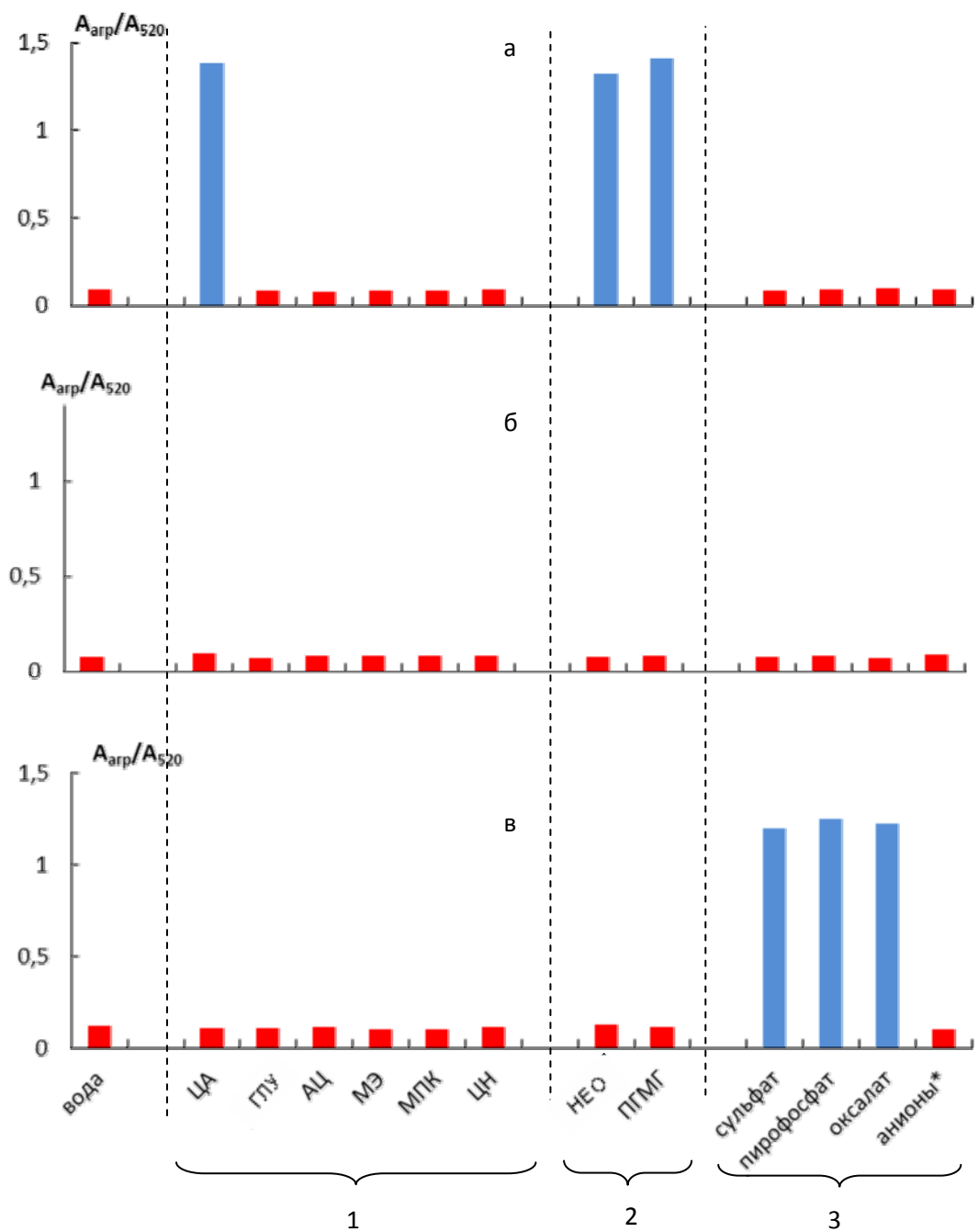
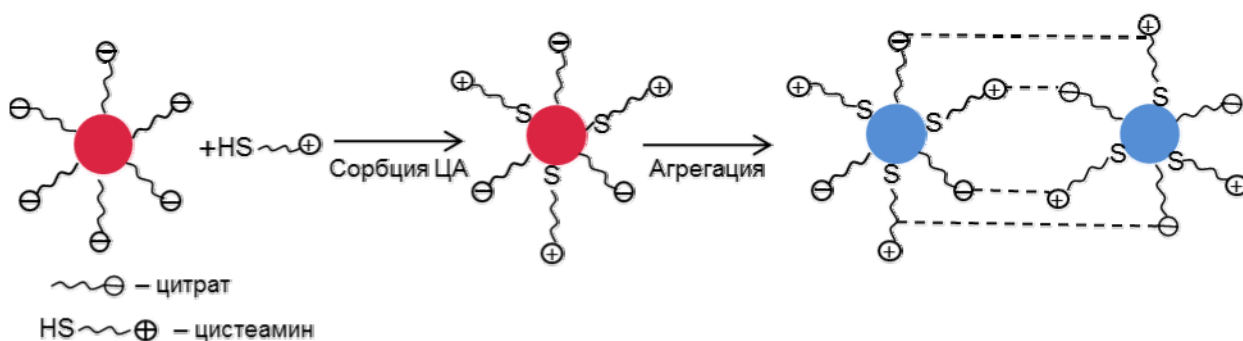


Рис. 4.27. Степень агрегации НЧАу/Ц (а), НЧАу/ЦТМА (б) и НЧАу/И (в), в присутствии тиолов, $c = 1$ мкг/мл (1), соединений катионной природы, $c = 1$ мкг/мл (2), и анионов, $c = 1$ мг/мл (3).

* Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- .

Мы предполагаем, что данные факты в первую очередь связаны с различным ионным состоянием соединений в растворе. В условиях эксперимента (рН 4,5) органическое основание цистеамин ($pK_b = 5,0$) находится в растворе в виде положительно заряженной протонированной формы, цистеин – в виде цвиттер-иона ($pK_a=3,4$, $pK_b = 7,6$), меркаптоэтанол – в виде нейтральной молекулы, а меркаптопропионовая кислота ($pK_a = 4,3$), ацетилцистеин ($pK_a = 3,3$) и глутатион ($pK_{a1} = 2,2$, $pK_{a2} = 3,4$, $pK_b = 6,9$) – преимущественно в форме отрицательно заряженных частиц. Сорбция катионов цистеаммония на отрицательно заряженных наночастицах золота уменьшает заряд поверхности, а также обеспечивает возможность их связывания за счет электростатического взаимодействия положительно заряженной аммониевой группы цистеамина на поверхности одной частицы с отрицательно заряженной цитратной группой на поверхности другой. Оба эти эффекта способствуют агрегации наночастиц. Предполагаемая схема агрегации НЧ под воздействием цистеамина представлена ниже:



Наночастицы, стабилизированные ЦТМА, как и следовало ожидать, исходя из высокой величины ζ -потенциала (см. табл. 4.8), весьма стабильны и не агрегируют в присутствии соединений изученных типов (рис. 4.27б). Агрегация наночастиц, стабилизированных 6,6-ионеном, на изученном уровне концентраций возможна только в присутствии ионов, несущих относительно большой отрицательный заряд: сульфата, пирофосфата и оксалата (рис. 4.27в). Агрегация в присутствии карбоната, фосфата и сульфита наблюдается только при более высоких концентрациях, по-видимому, поскольку в условиях эксперимента они протонируются, что уменьшает их заряд.

Таким образом, для агрегации НЧ в растворе определяющую роль играет заряд соединения. Данный факт 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 НЧА_{Au}/Ц. С целью устранения мешающего влияния катионов металлов на НЧА_{Au}/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 НЧА_{Au}/Ц.

Оказалось, что в присутствии ЭДТА наблюдается агрегация НЧА_{Au}/Ц не только под воздействием цистеина, но также – меркаптоэтанола и цистеина. Этот эффект "сенсбилизации" наночастиц, по-видимому, является следствием уменьшения стабильности коллоидной системы, обусловленного повышением ионной силы при добавлении ЭДТА. Подобные наблюдения описаны в литературе и начинают проявляться при ионной силе 10 – 40 мМ [371, 372]. 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.

Изучено влияние различных факторов на агрегацию НЧА_{Au}/Ц под воздействием тиолов, соединений катионной природы и НЧА_{Au}/И под воздействием анионов: времени взаимодействия, рН, концентрации наночастиц и соединения. Установлено, что агрегация в достаточной степени протекает быстро – за 1–2 мин, в течение которых окраска раствора меняется с рубиново-красной на синюю. Примеры зависимостей степени агрегации, характеризуемой отношением $A_{арп}/A_{520}$, от времени с момента добавления раствора НЧ золота в раствор, содержащий вещество, вызывающее агрегацию, приведены на рис. 4.28.

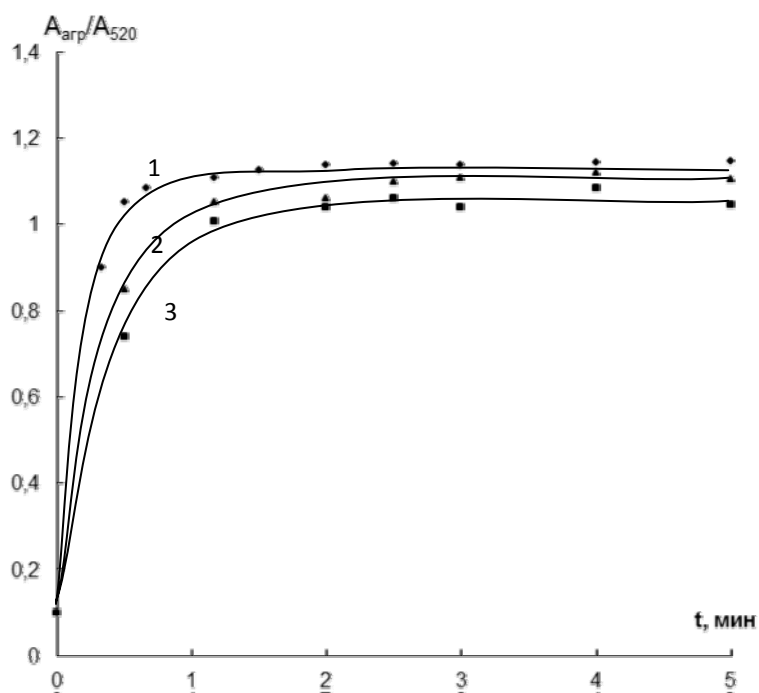


Рис. 4.28. Зависимость соотношения $A_{агр}/A_{525}$ от времени взаимодействия НЧАи/Ц с 0,03 мкг/мл цистеамина (1), 0,3 мкг/мл цистеина в 0,01 М ЭДТА (2) и 0,35 мг/мл глутатиона (3), $C_{НЧАи/Ц} = 15$ мкг/мл.

Исследована зависимость степени агрегации наночастиц от pH раствора (рис. 4.29). Характер полученных кривых указывает на то, что цистеамин и цистеин вызывают агрегацию наночастиц в интервале pH 3–8, а глутатион при pH 3–5.

Максимальная агрегация НЧАи/Ц наблюдается в диапазоне pH 3–8 для неомицина и 3–7 для ПГМГ (рис. 4.29а). При $pH < 3$ наблюдается агрегация НЧАи/Ц, вызванная ионами водорода, поэтому вклад соединения в изменение сигнала уменьшается, а при $pH > 8$ 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. 4.29а, кривая 3) объясняется переходом его в форму аниона при $pH > 4$. Более широкий интервал pH, благоприятствующих агрегации НЧАи/Ц, для неомицина (рис. 4.29б, кривая 2) может быть объяснен высокой локализацией положительного заряда на его молекулах, что обеспечивает высокое агрегирующее действие. В отличие от НЧАи/Ц, которые агрегируют в кислой среде, для НЧАи/И наблюдается агрегация при $pH > 10$ (рис. 4.29в).

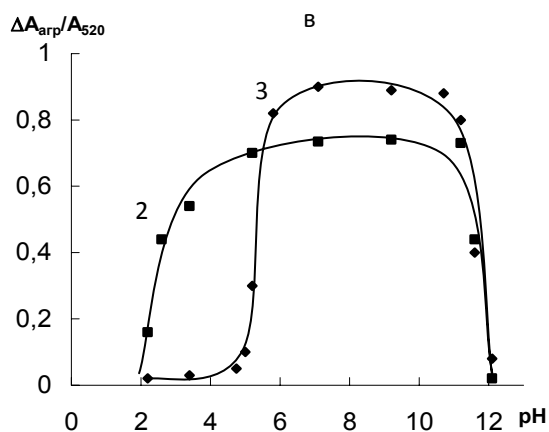
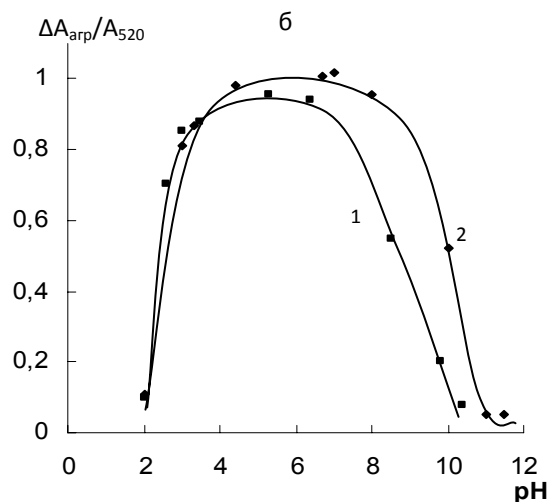
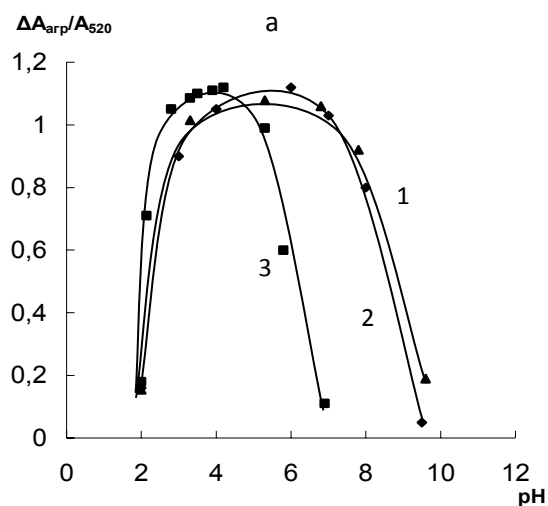


Рис. 4.29. pH-зависимости изменения отношения $A_{\text{арг}}/A_{520}$ при добавлении 0,03 мкг/мл цистеина (1), 0,3 мкг/мл цистеина и 0,01 М ЭДТА (2) и 0,35 мг/мл глутатиона (3) к НЧАи/Ц (а); 0,06 мкг/мл ПГМГ (1) и 0,035 мкг/мл неомицина (2) к НЧАи/Ц (б); 0,1 мг/мл сульфата (2) и 0,07 мг/мл пирофосфата (3) к НЧАи/И (в). $c_{\text{НЧ}} = 15$ мкг/мл; $t = 2$ мин.

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, pK_a 6,70) анион.

Таким образом, pH является еще одним рычагом управления чувствительностью НЧ по отношению к тем или иным соединениям и селективностью агрегации. При этом стоит отметить, что существуют области pH, 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. 4.30, 4.31 на показаны изменения в спектрах поглощения водных растворов НЧАи/Ц при введении различных концентраций цистеина, глутатиона, цистеина, неомицина и НЧАи/И при введении различных концентраций сульфат- и пирофосфат-ионов. Как видно из представленных данных, с ростом концентрации соединения наблюдается

уменьшение полосы поверхностного плазмонного резонанса индивидуальных НЧ при 520 нм, появляется и увеличивается полоса поглощения в области 650 – 750 нм, соответствующая агрегатам НЧ.

Интересной особенностью по сравнению с указанными случаями обладает агрегация НЧАи/Ц под воздействием ПГМГ (рис. 4.32). Обращает на себя внимание тот факт, что при концентрациях ПГМГ больше 0,08 мкг/мл наблюдается смещение полосы ППР агрегатов обратно в коротковолновую область спектра.

Данный факт может указывать на образование более мелких агрегатов, что, вероятно, связано с некоторой стабилизацией НЧ за счет ПГМГ, который вытесняет с поверхности НЧ цитрат и сам начинает играть роль стабилизатора. Факты использования этого полимера в качестве стабилизатора НЧ серебра описаны в литературе [373, 374]. По-видимому, подобное явление имеет место и в описанном случае.

Зависимость отношения $A_{\text{агр}}/A_{520}$ от концентрации соединения, вызывающего агрегацию, во всех случаях имеет вид S-образной кривой. На рис. 4.33 приведены подобные зависимости для цистеина и ПГМГ, построенные при различных концентрациях НЧ. Видно, что соединение вызывает агрегацию при концентрациях больше определенного порогового значения, что, по-видимому, связано с необходимостью достижения значения, достаточного для снижения поверхностного заряда и дзета-потенциала НЧ. Существует интервал, в котором отношение $A_{\text{агр}}/A_{520}$ практически линейно связано с концентрацией соединения. При больших концентрациях наблюдается максимально достижимая в данных условиях агрегация наночастиц. Установлено, что при увеличении концентрации НЧ как правило наблюдается уширение нижнего горизонтального участка и уменьшение углового коэффициента наклонного участка, то есть система становится «менее чувствительной» к соединению, вызывающему агрегацию.

Как уже было сказано выше, на всех зависимостях наблюдается область малых концентраций соединения, при которых агрегации еще не наблюдается. Мы предположили, что в этой области в растворе присутствуют НЧ, частично модифицированные соединением, и менее агрегативно устойчивые, чем исходные НЧ. На примере цистеина изучено влияние концентрации модификатора, снижающего стабильность НЧ, в роли которого использовали цистеамин, на форму зависимости A_{650}/A_{520} от концентрации цистеина.

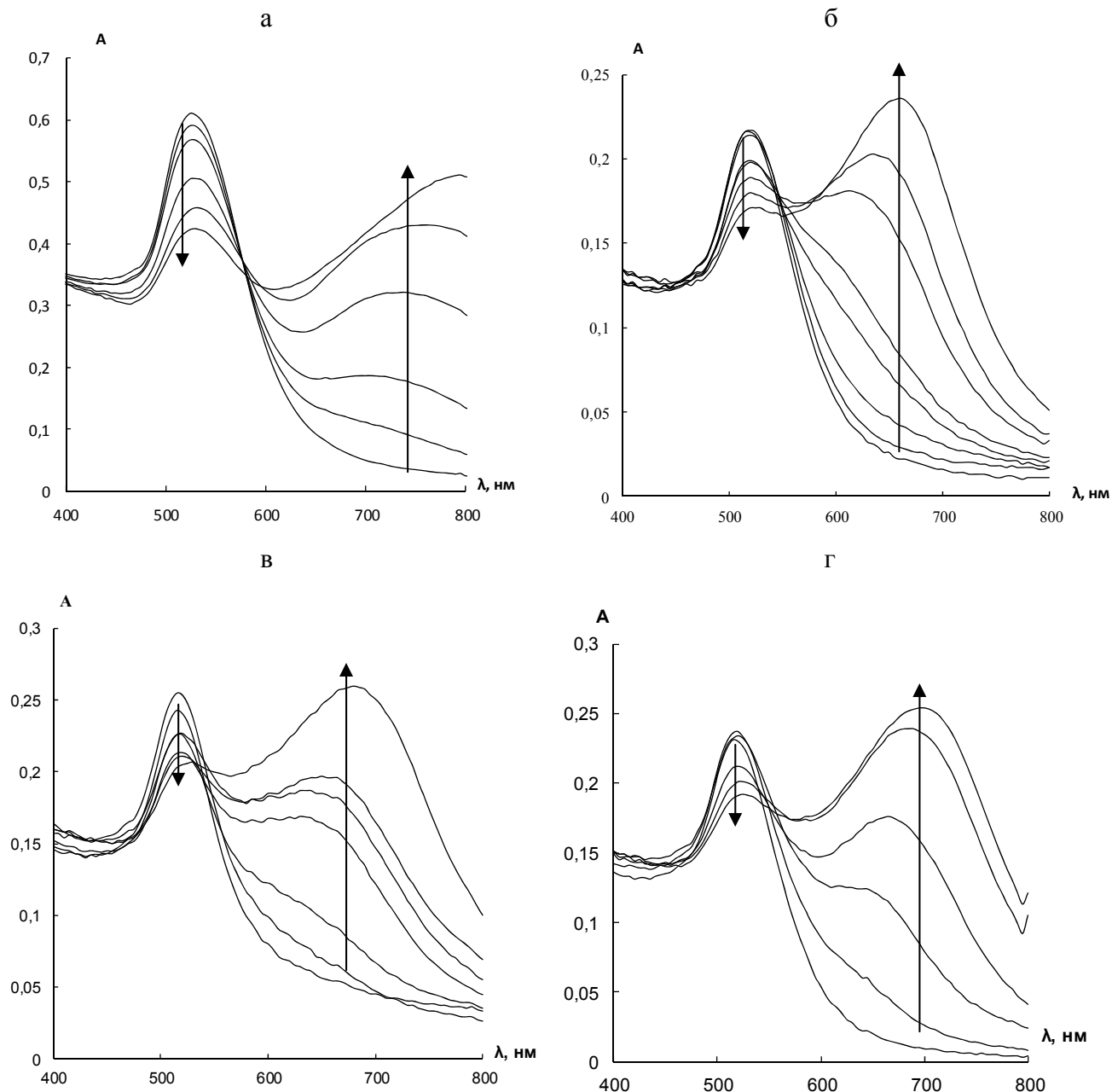


Рис. 4.30. Спектры поглощения водных растворов НЧАи/Ц в присутствии различных концентраций цистеамина (а), глутатиона (б), цистеина (в) и неомицина (г). Стрелками показаны наблюдаемые изменения по мере увеличения концентрации соединения.

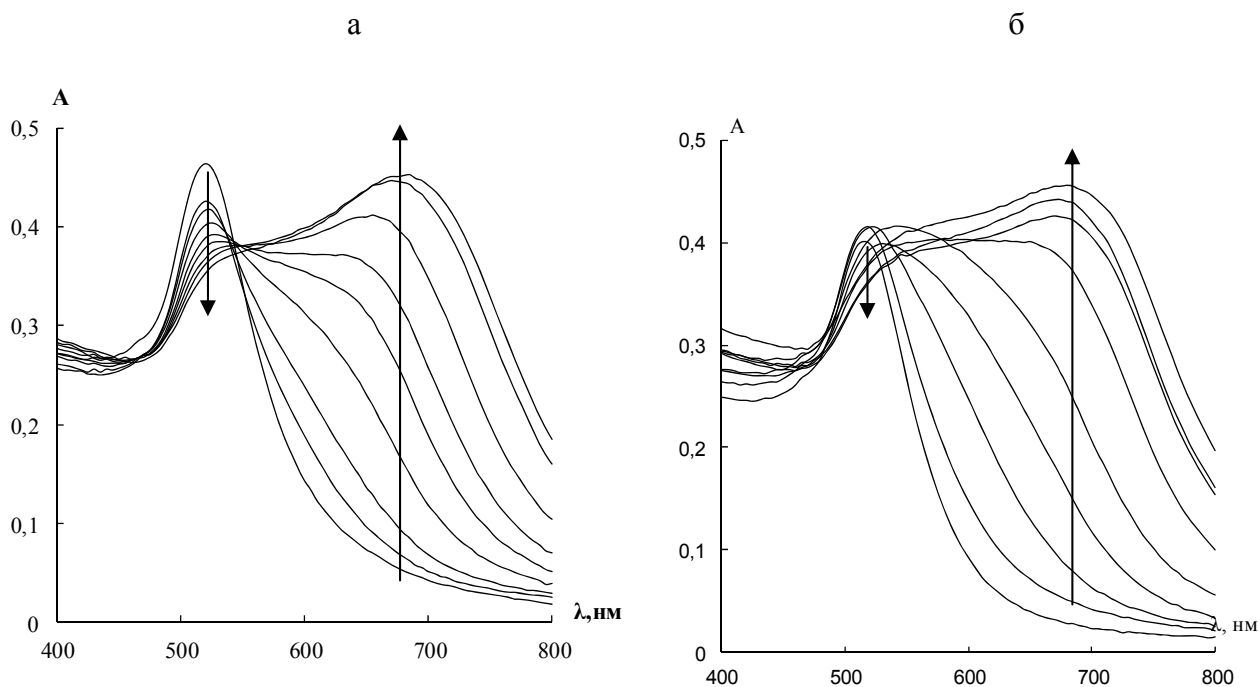


Рис. 4.31. Спектры поглощения водных растворов НСAu/И в присутствии различных концентраций сульфат- (а) и пиррофосфат-ионов (б). Стрелками показаны наблюдаемые изменения по мере увеличения концентрации иона.

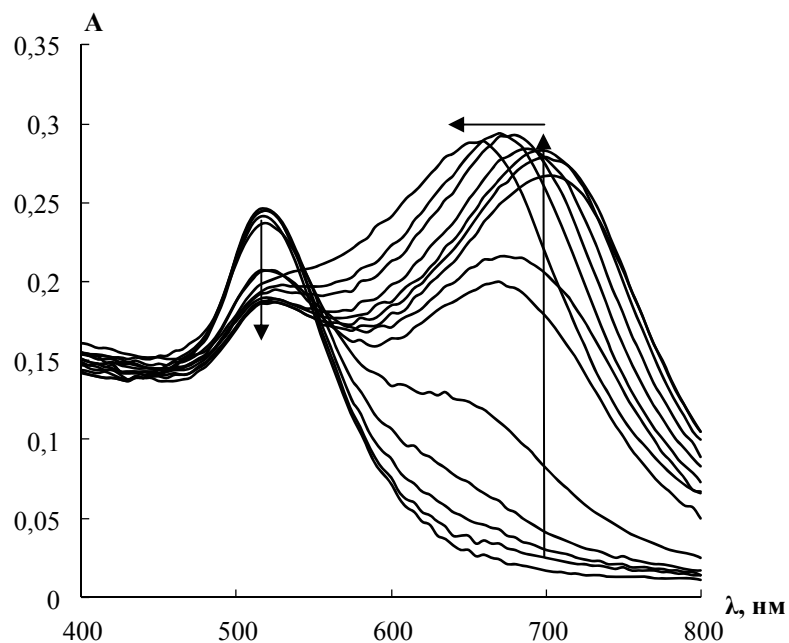
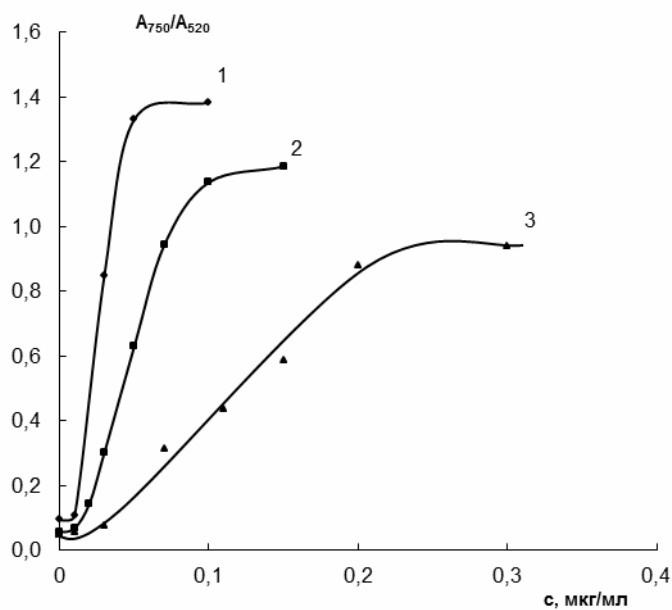


Рис. 4.32. Спектры поглощения водных растворов НСAu/Ц в присутствии различных концентраций ПГМГ. Стрелками показаны наблюдаемые изменения по мере увеличения концентрации ПГМГ.

а



б

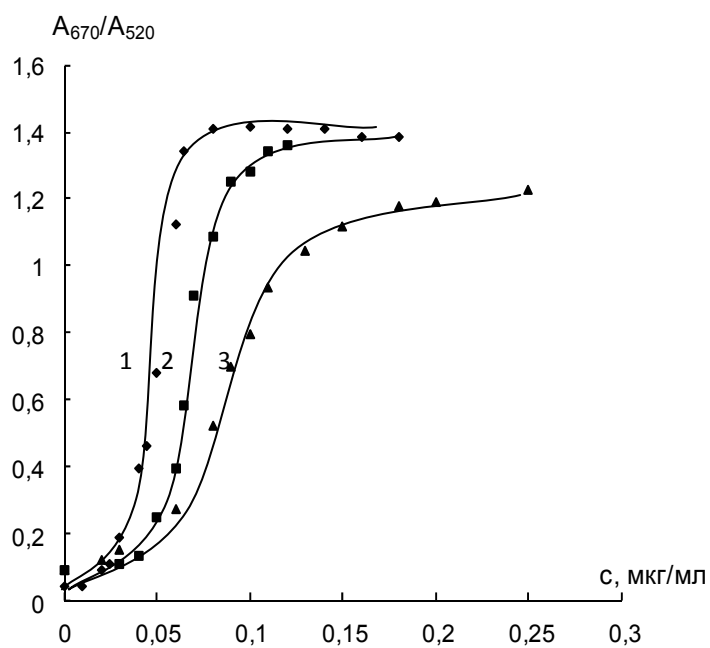


Рис. 4.33. Зависимость отношения $A_{\text{ар}}/A_{520}$ от концентрации цистеамина (а) и ПГМГ (б) для различных концентраций НЧАу/Ц (б).

$t = 2$ мин; $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005$ М; pH 7,5; а) $c_{\text{НЧ}}$, мкг/мл: 15 (1); 40 (2); 100 (3); б) $c_{\text{НЧ}}$, мкг/мл: 15 (1); 30 (2); 60 (3).

Для модифицирования НЧ в раствор вводили ЦА до конечной концентрации 0,005 и 0,01 мкг/мл, что ниже порога чувствительности НЧ по отношению к этому соединению. Оказалось, что частицы, модифицированные ЦА, действительно легко подвергаются агрегации в присутствии цистеина, причем чем выше концентрация цистеина в системе, тем более чувствительной она становится по отношению к цистеину (рис. 4.34).

По сравнению с зависимостью, полученной с использованием в роли модификатора ЭДТА (рис. 4.34, кривая 3), можно отметить бóльшую полноту зависимостей, полученных при использовании НЧ, модифицированных цистеамином, и меньшие значения максимально достижимой степени агрегации. Кроме того, стоит отметить, что цистеамин не обеспечивает требуемого маскирующего эффекта в отношении катионов металлов, что ограничивает применимость данного подхода для разработки способа определения соединений.

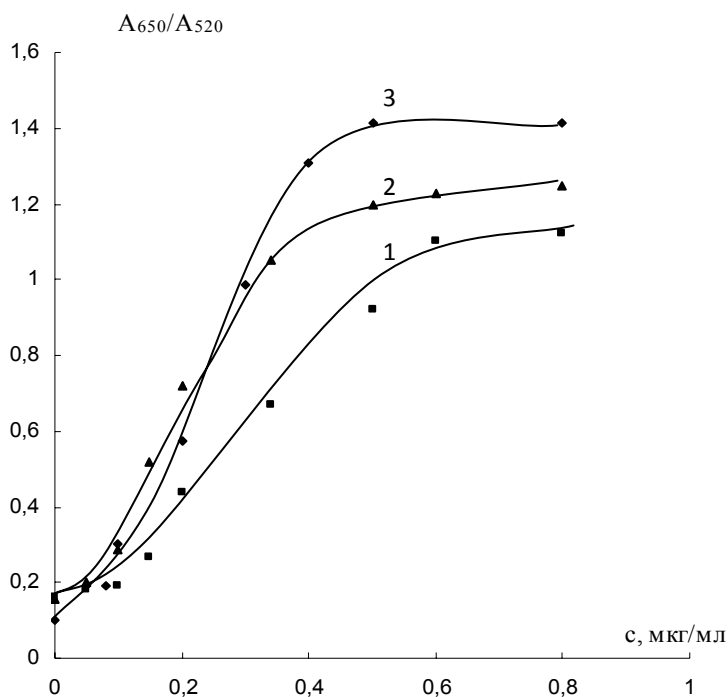


Рис. 4.34. Зависимость A_{650}/A_{520} от концентрации цистеина при различных концентрациях модификатора наночастиц – цистеина.

$c_{\text{НЧAu/C}} = 0,07$ мМ, $V = 10$ мл, $t = 2$ мин; $c_{\text{ЦА}} = 0,005$ мкг/мл (1), $c_{\text{ЦА}} = 0,01$ мкг/мл (2), $c_{\text{ЭДТА}} = 0,01$ М (3).

На примере неомидина на рис. 4.35а показано влияние концентрации ЭДТА на зависимость $A_{\text{агр}}/A_{520}$ от концентрации соединения. Чем больше концентрация ЭДТА в системе, тем "чувствительнее" к присутствию неомидина она становится, при этом диапазон концентраций неомидина, приводящих к изменению сигнала, сужается. Установлено, что между значением концентрации неомидина, вызывающей 50%-ное изменение сигнала, и содержанием в растворе ЭДТА существует корреляция близкая к линейной (рис. 4.35б). Эту зависимость можно использовать для выбора концентрации ЭДТА, необходимой для обеспечения требуемой чувствительности НЧ к присутствию неомидина.

Как мы видим, агрегация НЧ возможна под воздействием соединений различной природы. При этом в спектрах поглощения растворов НЧ наблюдаются схожие изменения, состоящие в появлении и росте полосы ППР агрегатов НЧ и уменьшении полосы ППР индивидуальных НЧ. Поэтому важным вопросом, с точки зрения аналитической химии, является вопрос повышения достоверности идентификации соединений, вызывающих агрегацию, и улучшения селективности их определения с помощью НЧ. В решении данной проблемы видятся три направления – модифицирование поверхности НЧ селективными функциональными группами (или синтез новых НЧ) с целью придания наночастицам определенных химико-аналитических характеристик; варьирование условий проведения аналитической процедуры и/или модифицирование определяемых соединений или мешающих компонентов (например, маскирование); поиск путей получения дополнительной полезной информации из имеющихся спектральных данных (спектры поглощения).

Первое направление достаточно широко представлено в литературе, оно требует проведения дополнительных стадий модифицирования НЧ или синтеза новых НЧ (зачастую, многостадийных), что усложняет и удорожает процедуру анализа. Поэтому в нашей работе оно не рассматривалось.

Возможности второго подхода, на наш взгляд, целесообразно показать на примере цитратных НЧ, как наиболее изученных, хорошо известных, простых для получения и дешевых наночастицах золота.

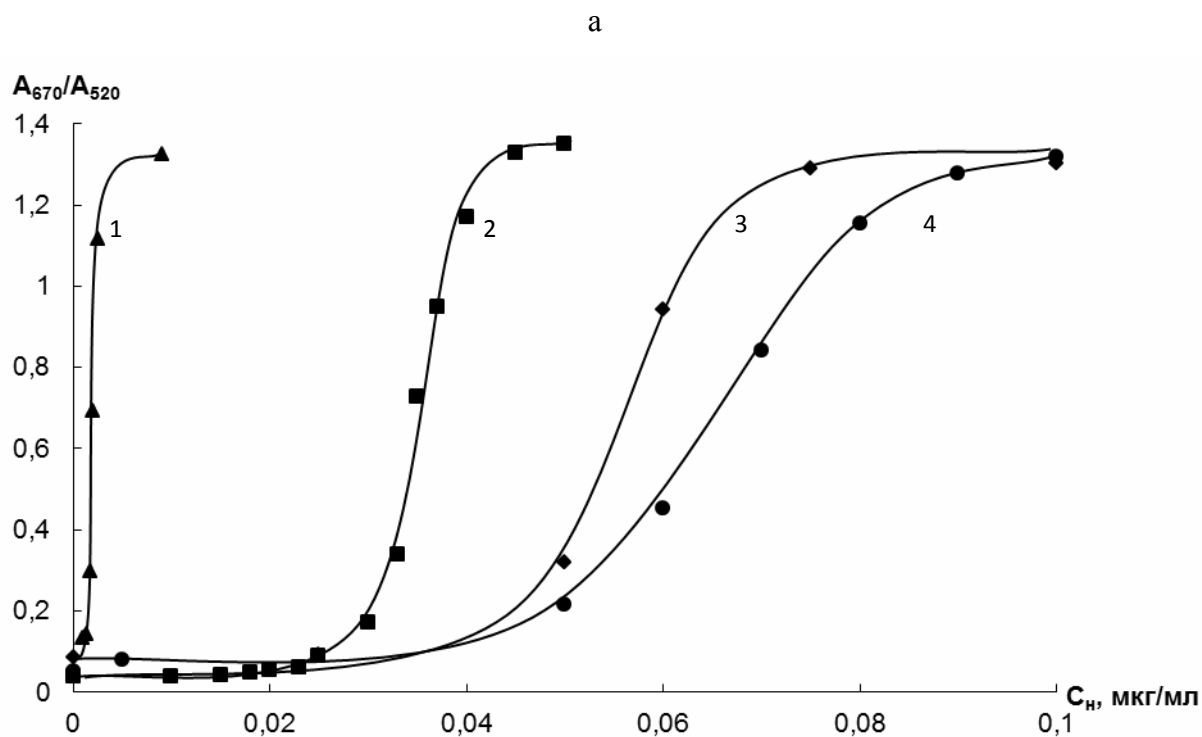


Рис. 4.35. Зависимость A_{670}/A_{520} от концентрации неомицина при концентрациях ЭДТА 0,01 (1), 0,005 (2), 0,001 (3) и 0 (4) М (а) и корреляция величины концентрации неомицина, необходимой для достижения 50 % изменения сигнала, с содержанием в растворе ЭДТА (б). $C_{HЧAu/C} = 15$ мкг/мл, $t = 2$ мин, pH 7,5.

В рамках этого направления, как было показано в данной работе, существует несколько эффективных рычагов управления селективностью агрегации НЧ в растворе – введение маскирующего агента (в качестве которого мы предложили ЭДГА), добавки соединения, снижающего агрегативную устойчивость НЧ, регулирование рН раствора, выбор концентрации соединения и наночастиц.

В рамках третьего направления с целью повышения достоверности идентификации соединений нами предложено осуществлять построение зависимости изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения агрегатов НЧ, деленного на оптическую плотность при 520 нм, от соответствующей ему длины волны ($\Delta A_{\max}/A_{520} - \lambda_{\max}$) при изменении в растворе концентрации соединения, вызывающего агрегацию. Данный подход становится возможным с учетом того, что взаимодействия поверхностных плазмонов в процессе формирования агрегатов, зависящие от размера и формы последних, приводят не только к появлению нового максимума в спектрах поглощения, но и его постепенному смещению в сторону больших длин волн по мере того, как в агрегации принимает участие все большее и большее число НЧ. Поскольку морфология формирующихся агрегатов может отличаться для различных соединений, вызывающих агрегацию, будет также наблюдаться и отличие в форме или положении построенных кривых. При этом, однако, все кривые могут быть сопоставлены в одном масштабе, несмотря на то, что диапазоны варьирования концентрации соединений могут отличаться на несколько порядков. Подобные зависимости можно назвать "путями агрегации". "Путь агрегации" можно использовать для идентификации соединения, а также при обсуждении механизма агрегации НЧ. Эти зависимости, построенные для трех тиосоединений, отличающихся перчем функциональных групп, – глутатиона, цистеина и цистеамина – приведены на рис. 4.36.

Кривые имеют четко выраженные линейные участки (точки в пределах линейности отмечены закрашенными маркерами) и различаются по положению, что, скорее всего, связано с разными механизмами агрегации НЧ в присутствии этих соединений и, как следствие, разными размерами получаемых агрегатов. В случае цистеамина (кривая 3) агрегация протекает за счет совместного действия двух факторов – связывания атома серы с атомами золота и электростатического взаимодействия положительно заряженной аммониевой группы цистеамина с отрицательно заряженными цитрат-ионами на поверхности НЧ.

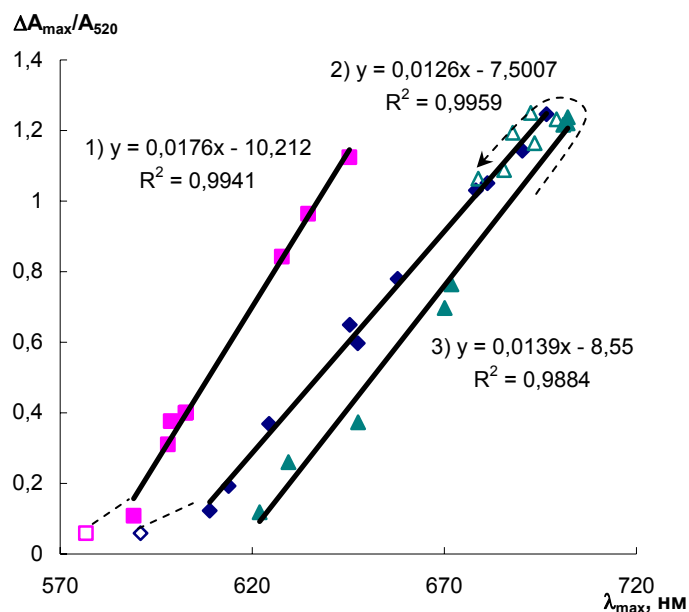


Рис. 4.36. Зависимость $\Delta A_{\max}/A_{520}$ от λ_{\max} для тиосоединений: глутатиона (1), цистеина (2) и цистеамина (3). $c_{\text{НЧAu/Ц}} = 15 \text{ мкг/мл}$, $t = 2 \text{ мин}$, $c_{\text{ЭДТА}} = 5 \text{ mM}$, $\text{pH } 5$.

По-видимому, агрегаты в таком случае получаются наиболее крупными, что отвечает положению кривой в области больших длин волн.

Цистеин (кривая 2) присутствует в условиях эксперимента в форме цвиттер-иона, поэтому помимо связывания S – Au возможны лишь слабые электростатические взаимодействия. В случае же глутатиона (кривая 1) электростатические взаимодействия подавлены еще сильнее за счет диссоциации карбоксильной группы и существования молекулы глутатиона в анионной форме, и агрегация возможна преимущественно за счет связывания серы с золотом; агрегаты в таком случае, по-видимому, получаются мельче, и кривая "пути агрегации" лежит в области меньших длин волн.

Обращает на себя внимание наличие перегиба на кривой для цистеамина в области больших длин волн (показано пунктирной стрелкой). Данный факт, вероятно, свидетельствует об уменьшении размера агрегатов НЧ при очень высоких концентрациях этого соединения, что может быть следствием его стабилизирующего действия в отношении НЧ золота – происходит постепенная замена одного заряженного стабилизатора (цитрата) другим (цистеаммонием). Интересно отметить, что экспериментальные точки за перегибом (отмечены незакрашенными треугольниками) попадают на прямую, соответствующую

цистеину, то есть наблюдаемый частичный "возврат" системы к исходному состоянию идет по пути, обратному агрегации под воздействием цистеина. Можно предположить, что при высоких концентрациях цистеамина происходит удаление с поверхности НЧ цитрата в виде ионных ассоциатов с катионами цистеаммония, которые подобны по структуре и зарядовому состоянию таковым для случая цвиттер-иона цистеина. Однако, это требует дальнейших экспериментальных доказательств.

Таким образом, по положению зависимости $\Delta A_{\max}/A_{520} - \lambda_{\max}$ можно косвенно судить о механизме агрегации наночастиц под воздействием того или иного вещества, что является полезным инструментом при исследовании агрегативных процессов с участием наночастиц и дает возможность качественно судить о том, какого типа соединение присутствует в растворе.

Особенности агрегации наночастиц золота различных типов в фазе пенополиуретана. Изучено взаимодействие НЧАu/Ц и НЧАu/И на поверхности ППУ с соединениями того же набора. Обнаружено, что как ППУ, модифицированный НЧАu/Ц, так и ППУ, модифицированный НЧАu/И, изменяет окраску с красно-фиолетовой на синюю (свидетельство агрегации НЧ в фазе ППУ) в присутствии тиосоединений (цистеина, цистеамина, ацетилцистеина, меркаптоэтанола и меркаптопропионовой кислоты, за исключением глутатиона).

На рис. 4.37 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. 4.27). Особенно сильное отличие заметно в отношении соединений катионной природы и анионов, которые вызывали агрегацию соответственно НЧАu/Ц и НЧАu/И в растворе и не вызывают в фазе 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 вызывали агрегацию этих НЧ в растворе. Агрегация протекает в нейтральной среде без добавления каких-либо дополнительных реагентов, например, ЭДТА.

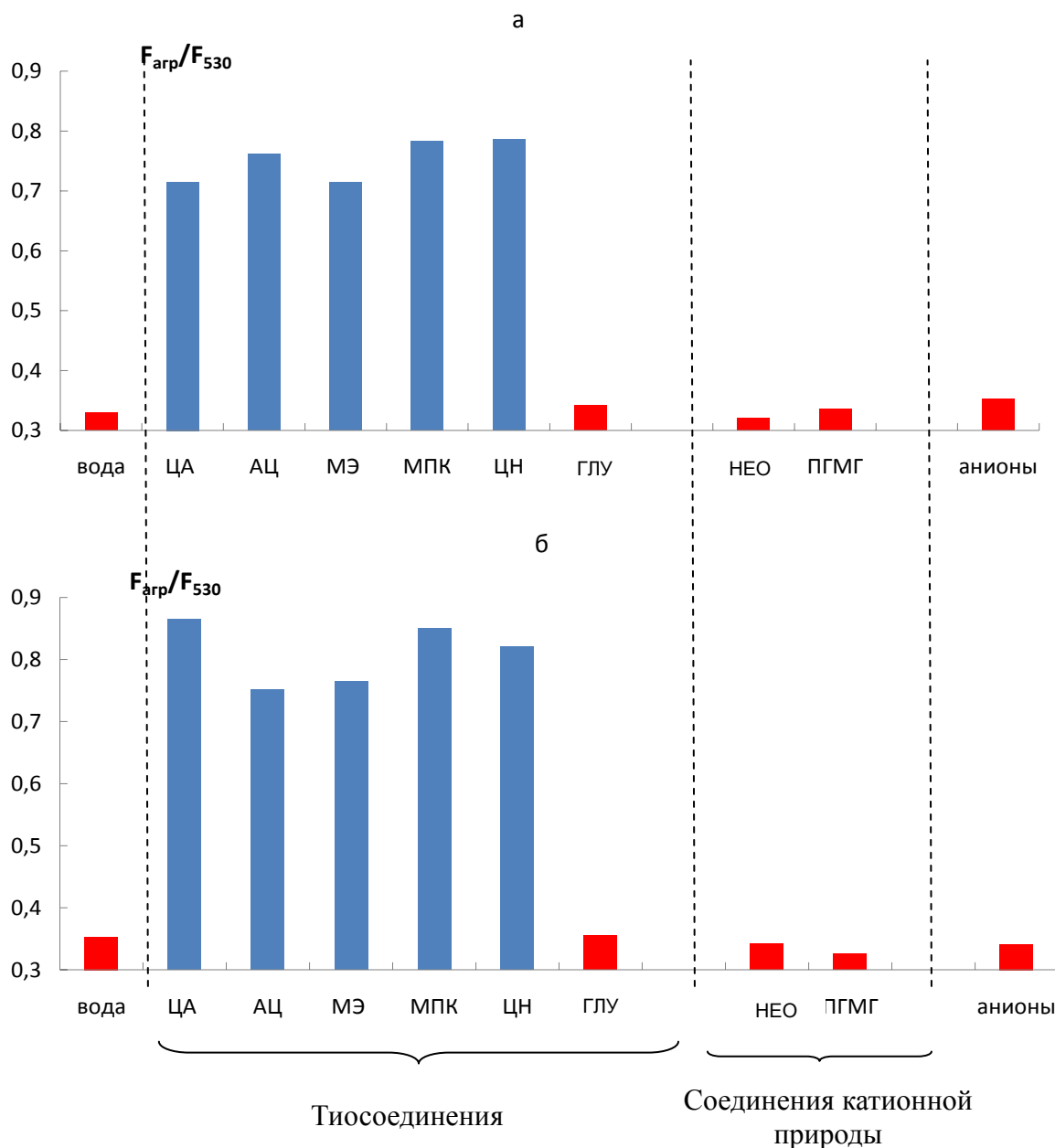


Рис. 4.37. Степень агрегации НЧАи/Ц (а) и НЧАи/И (б) на ППУ в присутствии тиосоединений ($c = 1$ мкг/мл), соединений катионной природы ($c = 1$ мкг/мл) и анионов ($c = 1$ мг/мл). Анионы: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, SO_4^{2-} .

На рис. 4.38а в качестве примера показано, как меняются спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАу/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. Зависимость отношения F_{650}/F_{530} , аналогичного отношению оптических плотностей для случая НЧ в растворе, от концентрации цистеина имеет вид s-образной кривой (рис. 4.38б), причем величина адсорбции НЧ на ППУ слабо влияет на ее характер. Восходящий участок кривых начинается со значений концентрации тиосоединения 0,03 – 0,04 мкг/мл, а его наклон увеличивается в ряду МПК < АЦЦ < ЦН < ЦА, что коррелирует с увеличением в структуре соединения числа и силы основных центров.

Большое влияние на форму кривой оказывает объем раствора, что подтверждает важную роль стадии концентрирования соединения на ППУ и может быть использовано для повышения чувствительности модифицированного полимера к соединениям (рис. 4.39).

На примере ППУ, модифицированного НЧАу/И, показано, что агрегативный эффект проявляется в диапазоне рН от 3 до 7 (рис. 4.40). При рН 7 – 10 на зависимостях наблюдается спад и при рН > 10 тиосоединение практически перестает вызывать агрегацию НЧ в фазе ППУ независимо от своей природы. Этот факт может быть объяснен диссоциацией в щелочной среде меркаптогрупп соединений, что препятствует их связыванию с поверхностью наночастиц золота.

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 НЧАу/Ц на ППУ в отношении соединений катионной природы. Для снижения стабильности НЧ использовали 5М НСl. Благодаря своей летучести и высокой протонирующей способности это соединение эффективно преодолевает межфазную границу и снижает стабильность НЧ. Кроме того, соляная кислота обеспечивает низкие значения рН, которые, как было установлено для тиосоединений, также способствуют агрегации НЧ.

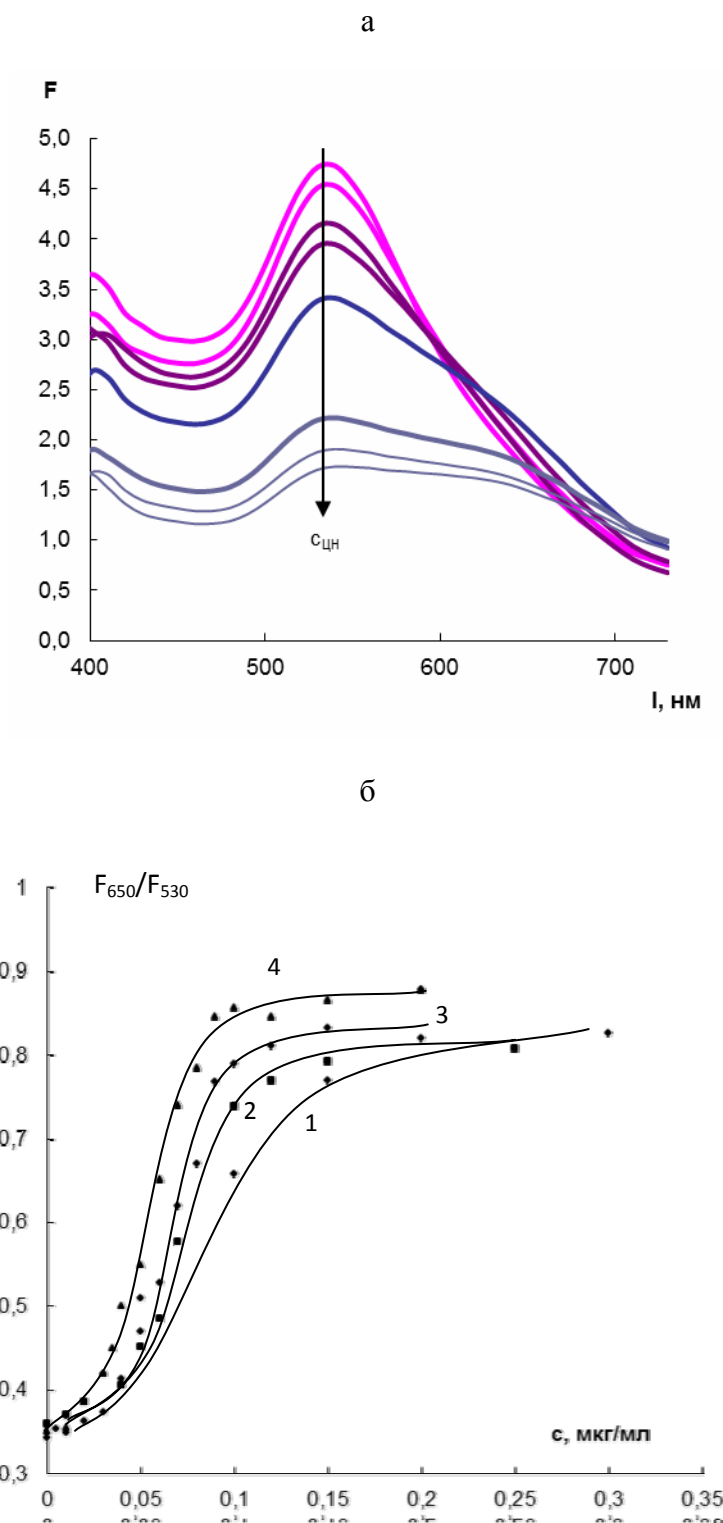


Рис. 4.38. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАи/И, в растворах цистеина различной концентрации (а) и зависимость F_{650}/F_{530} от концентрации МПК (1), ацетилцистеина (2), цистеина (3) и цистеамина (4) (б). $V = 10$ мл, $t = 30$ мин, $a_{\text{НЧ}} = 3,4$ мг/г; а: $c_{\text{цн}}$, мкг/мл: 0; 0,01; 0,03, 0,05, 0,07; 0,1; 0,15; 0,2.

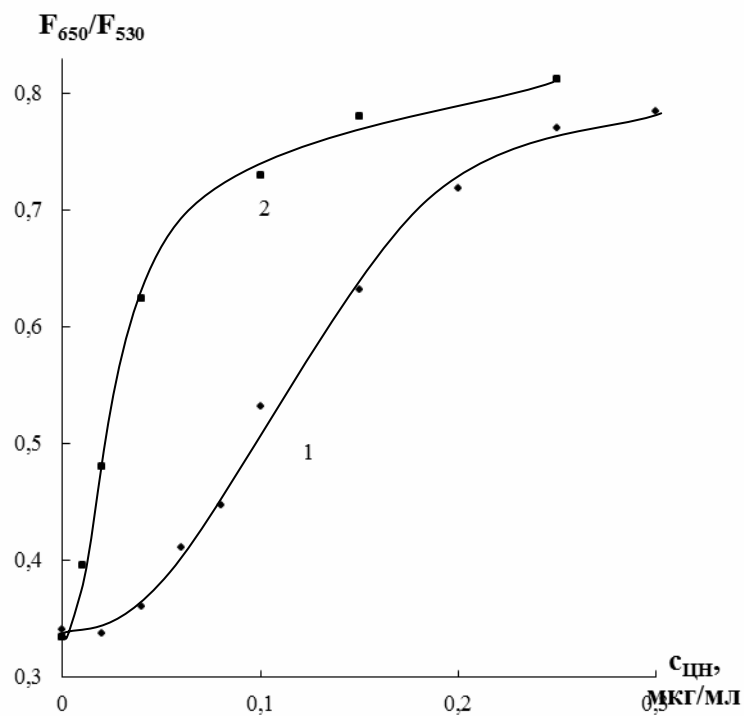


Рис. 4.39. Зависимость отношения F_{650}/F_{530} ППУ, модифицированного НЧАу/Ц, от концентрации цистеина для $V = 10$ (1) и 50 мл (2), $a_{\text{НЧАу/Ц}} = 3,4$ мг/г, $t = 30$ мин.

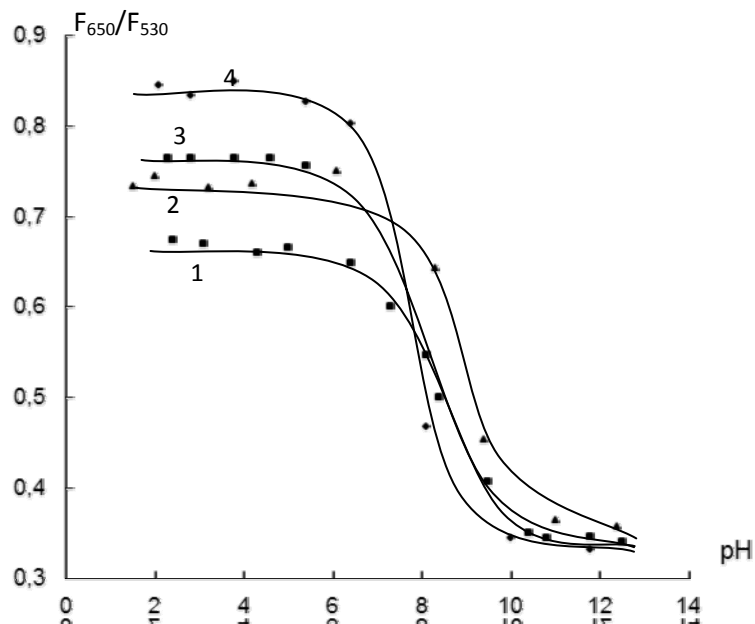


Рис. 4.40. Зависимость отношения F_{650}/F_{530} ППУ, модифицированного НЧАу/И, в присутствии МПК (1), АЦЦ (2), ЦН (3) и ЦА (4) от pH.

$V = 10$ мл, $a_{\text{НЧ}} = 3,4$ мг/г, $t = 30$ мин, $c_{\text{тиосоед.}} = 0,1$ мкг/мл.

На примере НЧАу/Ц установлено, что в присутствии 5М HCl становится возможной их агрегация в присутствии ПГМГ. На рис. 4.41 приведены спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАу/Ц, до и после контакта с раствором ПГМГ. Видно, что в отсутствие соляной кислоты ПГМГ не вызывает существенных изменений спектра модифицированного ППУ даже при концентрации 20 мкг/мл (спектр 2), в то время как в присутствии 5 М HCl значительные изменения наблюдаются уже при концентрациях $\cdot 10^{-1}$ мкг/мл. Данный факт говорит о существенном снижении агрегативной устойчивости НЧ в присутствии кислоты. Это подтверждается также наблюдаемыми изменениями в спектрах диффузного отражения образцов, обработанных HCl без ПГМГ (спектр 3). Зависимость F_{650}/F_{530} от концентрации ПГМГ в 5 М HCl может быть использована в роли градуировочного графика для его определения.

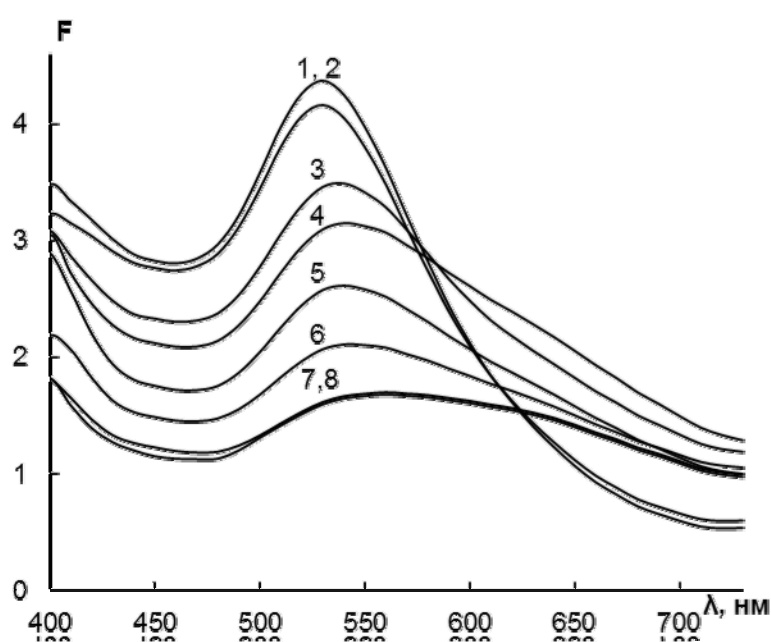


Рис. 4.41. Спектры диффузного отражения ППУ, модифицированного НЧАу/Ц, в отсутствие (1, 3) и в присутствии ПГМГ (2, 4 – 8) в воде (1, 2) и в 5 М HCl (3 – 8). $a_{\text{HCl}} = 3,4$ мг/г, $V = 10$ мл, $t = 30$ мин, $c_{\text{ПГМГ}}$, мкг/мл: 20 (2); 0,1 (4); 0,2 (5), 0,4 (6), 0,6 (7); 0,8 (8).

4.6. Применение агрегации наночастиц золота для определения органических соединений и неорганических анионов

Проведенное исследование показало наличие зависимости между отношением оптических плотностей $A_{\text{агр}}/A_{520}$ раствора НЧ либо значений функции Кубелки-Мунка $F_{\text{агр}}/F_{530}$ ППУ, модифицированного НЧ, и концентрацией исследуемых веществ в растворе, что положено в основу способов их определения методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Для проведения определения органических соединений методом спектрофотометрии в пробирки для встряхивания вносили последовательно исследуемое соединение, деионизованную воду, подщелаченный раствор ЭДТА до конечной концентрации 0,005 М (либо цистеамин в роли реагента-дестабилизатора) и раствор НЧАи/Ц до конечной концентрации 15 мкг/мл. Суммарный объем всех компонентов составлял 5 мл. Через 2 мин после введения наночастиц снимали спектры поглощения растворов, рассчитывали отношение $A_{\text{агр}}/A_{520}$ и строили градуировочный график в координатах $A_{\text{агр}}/A_{520}$ – концентрация определяемого соединения.

Для проведения определения анионов в пробирки вносили последовательно исследуемое соединение, деионизованную воду и НЧАи/И до конечной концентрации 25 мкг/мл. Суммарный объем всех компонентов составлял 3 мл. Через 2 мин после введения наночастиц снимали спектры поглощения растворов, рассчитывали отношение $A_{\text{агр}}/A_{520}$ и строили градуировочный график в координатах $A_{\text{агр}}/A_{520}$ – концентрация аниона.

В случае определения соединений с использованием коллоидного раствора НЧ 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 устойчивость коллоидной системы, в качестве которого можно использовать ЭДТА. Это соединение обладает высокой комплексообразующей способностью в отношении катионов металлов, что обеспечивает их эффективное маскирование. Кроме того, на примере определения цистеина показано, что в роли

такого реагента может выступать цистеамин, при увеличении концентрации которого предел обнаружения цистеина снижается. Тем не менее, цистеамин не обеспечивает требуемого маскирующего эффекта, в результате чего определению мешают многие катионы металлов уже в сопоставимых количествах.

Еще одним приемом, позволяющим повысить чувствительность определения, является сорбционное концентрирование на ППУ после проведения агрегации НЧ в растворе. Для реализации этого подхода через 2 мин после добавления в анализируемый раствор наночастиц в полученную смесь вносили таблетку ППУ, тщательно прожимали ее стеклянной палочкой для удаления воздуха из пор и встряхивали пробирки на механическом шейкере до достижения сорбционного равновесия – 30 мин. Затем таблетки ППУ извлекали, высушивали между листов фильтровальной бумаги и измеряли диффузное отражение. В данном случае появляется возможность варьирования аналитических характеристик определения путем изменения объема анализируемого раствора. Так, например, предел обнаружения цистеамина уменьшается с 0,01 мкг/мл, что сопоставимо со спектрофотометрическим способом, до 0,002 мкг/мл при увеличении объема анализируемого раствора с 10 до 50 мл.

Применение в качестве готового реагента нанокompозитного материала – ППУ, модифицированного НЧ, – и метода спектроскопии диффузного отражения для регистрации аналитического сигнала существенно расширяет перечень определяемых тиосоединений, при этом пределы обнаружения для всех изученных тиосоединений составляют 0,02 – 0,05 мкг/мл; остальные аналитические характеристики также оказываются сопоставимы. Поэтому такой способ можно рекомендовать для определения суммарного содержания соединений этого класса.

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 рН 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, в растворе можно рекомендовать для спектрофотометрического или быстрого полуколичественного определения многозарядных анионов, при содержаниях их в растворе 30 – 150 мкг/мл.

Видно, что в последнем случае диапазоны определяемых содержаний лежат в области весьма высоких концентраций, поэтому эти способы можно рекомендовать для быстрого одностадийного анализа объектов, где содержание указанных анионов достаточно велико. В подобном случае использование чувствительной методики кажется нецелесообразным или даже нежелательным, поскольку потребует многократного разбавления образца, что приведет к необходимости дополнительных операций, лишним затратам времени и деионизованной воды, повысит погрешности определения и риск загрязнения пробы. Предлагаемые способы определения анионов с помощью НЧАи/И позволяют проводить быстрый прямой анализ объектов. При этом резкая зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого аниона в пределах узкого диапазона позволяет рекомендовать этот способ для оперативного контроля содержания на заранее установленном уровне и мониторинга отклонений содержания от нормируемого значения. При этом возможность выбора различного значения для разных объектов анализа достигается варьированием аликвоты анализируемого раствора.

Пенополиуретан, модифицированный НЧАи/Ц и НЧАи/И, может быть использован для определения методом спектроскопии диффузного отражения тиосоединений в присутствии соединений катионной природы и ионов металлов с пределами обнаружения 0,02 – 0,05 мкг/мл. В силу того, что высокозаряженные соединения с трудом преодолевают межфазную границу, сорбционно-спектроскопическое определение соединений катионной природы с применением ППУ, модифицированного НЧ, возможно только в среде 5 М HCl в роли реагента-

дестабилизатора. Несмотря на хорошую чувствительность ($c_{\min} = 0,05$ мкг/мл), плохая воспроизводимость определения ($s_r = 0,1$) и необходимость использования агрессивной среды не позволяют считать этот вариант перспективным.

Разработаны способы определения цистеамин [1], цистеина, ацетилцистеина, неомицина [3], ПГМГ [370, 375], сульфат- [376] и пирофосфат-ионов с помощью НЧ золота в растворе и на ППУ. В табл. 4.11–4.13 приведены аналитические характеристики определения соединений с указанием метода определения и типа используемых НЧ, а также данные по селективности определения в присутствии посторонних веществ. Зачастую узкий диапазон определяемых содержаний и близость пределов обнаружения к нижним границам определяемых содержаний позволяют считать данные способы перспективными для реализации «пороговых тестов».

Способы апробированы при анализе фармацевтических препаратов, биологических объектов, биологически активных добавок, объектов пищевой промышленности и вод разного типа (табл. 4.14–4.16). Полученные результаты говорят о правильности и хорошей воспроизводимости разработанных способов определения ($s_r < 0,1$).

Перспективы полуколичественного визуально-колориметрического определения. Агрегация наночастиц золота приводит к значительным изменениям в спектрах поглощения их водных растворов. Полученные в настоящем исследовании данные говорят о том, что подобные изменения наблюдаются также и в результате агрегации НЧ в фазе пенополиуретана, что может быть зарегистрировано методом спектроскопии диффузного отражения. Происходящие при агрегации НЧ изменения в видимой области спектра приводят к существенному изменению оптических характеристик систем, 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.

Таблица 4.11. Аналитические характеристики определения тиосоединений (n = 3, P = 0,95)

Метод определения, тип НЧ	Определяемое соединение	Условия определения	ДОС, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл	S_r	Соотношение посторонних компонентов, не мешающих определению
СФ, НЧА_u/Ц	ЦА	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,02 - 0,05	0,01	0,05	Na ⁺ , K ⁺ – 2000; Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ – 100, HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ – 1000, сопоставимые количества глицина, аланина, триптофана, изолейцина, фенилаланина, валина, серина, тирозина, ацетилцистеина
		$c_{НЧ} = 40$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,03 – 0,10	0,02	0,05	
		$c_{НЧ} = 100$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,05 – 0,2	0,03	0,03	
	ГЛУ	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл	150 – 400	100	0,03	Мешают многие катионы в сопоставимых количествах
	ЦН	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,01$ М	0,06 - 0,5	0,05	0,05	Na ⁺ , K ⁺ – 200; Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ – 100, HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ – 100, сопоставимые количества аминокислот (см. ЦА)
		$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЦА} = 0,005$ мкг/мл	0,20 – 1,0	0,1	0,05	Мешают многие катионы в сопоставимых количествах
$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЦА} = 0,01$ мкг/мл		0,06 – 0,5	0,04	0,04		
СДО, НЧА_u/Ц	ЦА*	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М, V = 10 мл	0,02 - 0,04	0,01	0,06	Na ⁺ , K ⁺ – 2000; Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ – 100, HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ – 1000, сопоставимые количества аминокислот (см. ЦА)
		$c_{НЧ} = 3$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М, V = 50 мл	0,003 – 0,008	0,002	0,05	
	ЦН	$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, V = 10 мл	0,05 – 0,3	0,04	0,04	(Na ⁺ + K ⁺) – 100; Ca ²⁺ - 10, HCO ₃ ⁻ - 60, Cl ⁻ – 140, сопоставимые количества аминокислот (см. ЦА)
		$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, V = 50 мл	0,02 – 0,15	0,01	0,05	
СДО, НЧА_u/И	ЦН	$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, V = 10 мл	0,03 – 0,10	0,02	0,03	парацетамол – 40, маннитол – 150, (Na ⁺ + K ⁺) – 2, Ca ²⁺ - 1, Cl ⁻ – 1, SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ - 4, сопоставимые количества аминокислот (см. ЦА)
	АЦ	$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, V = 10 мл	0,04 – 0,2	0,03	0,05	Лимонная кислота – 6, HCO ₃ ⁻ - 60, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Na ₂ HPO ₄ – 1
	ЦА	$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, V = 10 мл	0,04 – 0,10	0,03	0,04	–
	МПК	$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, V = 10 мл	0,06 – 0,2	0,05	0,03	–

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

Таблица 4.12. Аналитические характеристики определения соединений катионной природы (n = 3, P = 0,95)

Метод определения, тип НЧ	Определяемое соединение	Условия определения	ДОС, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл	s_r	Соотношение посторонних компонентов, не мешающих определению
СФ, НЧАи/Ц	ПГМГ	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,04 – 0,08	0,03	0,05	Na^+ , K^+ – 10000; Ca^{2+} – 600; Mg^{2+} – 900; SO_4^{2-} – 7000; Cl^- – 15000; HCO_3^- – 7000.
		$c_{НЧ} = 30$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,05 – 0,12	0,04	0,06	
		$c_{НЧ} = 60$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,06 – 0,13	0,05	0,06	
	НЕО	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,03 – 0,05	0,02	0,05	Na^+ , K^+ , Mg^{2+} – 500; Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- – 100; SO_4^{2-} – 200; HCO_3^- – 400
		$c_{НЧ} = 40$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,06 – 0,10	0,05	0,05	
		$c_{НЧ} = 100$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,005$ М	0,07 – 0,20	0,06	0,03	
СДО, НЧАи/Ц	ПГМГ	$a_{НЧ} = 3,7$ мг/г, $c_{HCl} = 5$ М	0,1 – 0,5	0,05	0,1	–
	ПГМГ*	$c_{НЧ} = 15$ мкг/мл, $c_{ЭДТА} = 0,01$ М	0,05 – 0,10	0,02	0,07	Ca^{2+} , Mg^{2+} – 100, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} – 20, анионы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- – 100

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

Таблица 4.13. Аналитические характеристики определения анионов (n = 3, P = 0,95)

Метод определения, тип НЧ	Определяемое соединение	Условия определения	ДОС, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл	s_r	Соотношение посторонних компонентов, не мешающих определению
СФ, НЧАи/И	Сульфат	$c_{НЧ} = 25$ мкг/мл	70 – 150	60	0,05	Cl^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$ – 1, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} – 2, Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} – 30
		$c_{НЧ} = 12$ мкг/мл	30 – 50	20	0,04	
	Пирофосфат	$c_{НЧ} = 25$ мкг/мл	50 – 70	45	0,04	Cl^- – 2, CH_3COO^- , HCO_3^- – 1
		$c_{НЧ} = 50$ мкг/мл	80 – 100	70	0,05	

Таблица 4.14. Определение тиосоединений в объектах (n = 3, P = 0,95)

Определяемое соединение	Метод определения, тип НЧ	Объект анализа	Состав объекта анализа	Найдено	s _r
ЦА	СФ, НЧА _{Au} /Ц	Средство для биозавивки волос «Cutrin»	вода, цистеамин, этаноламин, Oleth-20 (полиэтиленгликоль олеиловый эфир), аммония бикарбонат, отдушка, поливинилпирролидон и диэтилтриаминпентаацетат натрия.	10,7 ± 1,5 % Содержание по данным ВЭЖХ – 11,9 ± 0,8 %	0,06
		Модельные растворы, приготовленные на основе мочи	Введено 0 мкг/мл цистеамин	0,10 ± 0,02 мкг/мл	0,04
			Введено 0,07 мкг/мл цистеамин	0,17 ± 0,03 мкг/мл	0,05
			Введено 0,13 мкг/мл цистеамин	0,26 ± 0,03 мкг/мл	0,05
		Введено 0,20 мкг/мл цистеамин	0,27 ± 0,03 мкг/мл	0,06	
ЦН	СФ, НЧА _{Au} /Ц	«Перфалган» (раствор для инфузий, UPSA)	10 мг/мл парацетамола 38,5 мг/мл маннитола 0,25 мг/мл цистеина гидрохлорида моногидрата 0,13 мг/мл натрия гидрофосфата дигидрата	0,23 ± 0,04 мг/мл	0,08
		Пивные дрожжи (ООО Экко Плюс)	На 1 таблетку: 80 мг L-метионина, 45 мг L-цистеина , 0,34 мг витамина B1, 0,15 мг витамина B2, 0,2 мг витамина B6, 1,5 мг ниацина, 27 мг фолиевой кислоты. Вспомогательные компоненты – микрокристаллическая целлюлоза, стеарат кальция	43 ± 10 мг	0,1
	СДО, НЧА _{Au} /Ц	«Перфалган»	См. выше	0,27 ± 0,03 мг/мл	0,08
		Пивные дрожжи	См. выше	47 ± 11 мг	0,09
		«NAC complex» (Nittany Pharmaceuticals, Inc.)	На 1 капсулу препарата: N-ацетил цистеин 20 мг, L-цистеин 200 мг , витамин B3 20 мг, магния хелат 200 мг, цинка пиколинат 2 мг.	220 ± 20 мг	0,04
		Искусственная моча	мочевина 22 мг/мл, креатинин 1,5 мг/мл, натрия хлорид 5,2 мг/мл, двухводный натрия дигидрофосфат 1,08 мг/мл, одноводный натрия гидрофосфат 0,97 мг/мл, натрия азид 1 мг/мл, тетразин 10 мкг/мл. Введено 0,1 мкг/мл цистеина	0,08 ± 0,02 мкг/мл	0,06
	СДО, НЧА _{Au} /И	«Перфалган»	См. выше	0,24 ± 0,04	0,06
АЦ	СДО, НЧА _{Au} /И	«АЦЦ Лонг» (Салютас фарма)	На 1 таблетку: ацетилцистеин 600 мг , лимонная кислота — 625 мг; натрия гидрокарбонат — 327 мг; натрия карбонат — 104 мг; маннитол — 72,8 мг; лактоза — 70 мг; аскорбиновая кислота — 75 мг; натрия цикламат — 30,75 мг; натрия сахарината дигидрат — 5 мг; натрия цитрата дигидрат — 0,45 мг; ежевичный ароматизатор «В» — 40 мг	630 ± 60 мг	0,05

Таблица 4.15. Определение соединений катионной природы в объектах (n = 3, P = 0,95)

Определяемое соединение	Метод определения, тип НЧ	Объект анализа	Состав объекта анализа	Найдено	s _r
НЕО	СФ, НЧ/Ц	«Полидекса» (ушные капли)	неомицина сульфат 10 мг/мл, полимиксина В сульфат 10 тыс. ЕД/мл, дексаметазона натрия метилсульфобензоат 1 мг/мл.	9 ± 2 мг/мл. Содержание по данным ВЭЖХ – 11 ± 1 %	0,08
		«Анауран» (ушные капли)	полимиксина В сульфат 10 тыс. ЕД/мл, неомицина сульфат 5 мг/мл, лидокаина гидрохлорид 40 мг/мл.	5,0 ± 0,9 мг/мл. Содержание по данным ВЭЖХ – 6,1 ± 0,8 %	0,07
		«Макситрол» (глазные капли)	дексаметазон 1,0 мг/мл, неомицина сульфат 4,7 мг/мл, полимиксина В сульфат 6 тыс. ЕД/мл.	5 ± 1 мг/мл. Содержание по данным ВЭЖХ – 5,8 ± 0,7 %	0,09
ПГМГ	СФ, НЧ/Ц	Минеральная вода «Кармадон»	Na ⁺ , K ⁺ – 700 - 1300; Ca ²⁺ < 100; Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ < 25, HCO ₃ ⁻ – 400 - 800; Cl ⁻ – 1000 – 1800, H ₃ BO ₃ – 80 – 200 мкг/мл. Введено 0,05 мкг/мл ПГМГ	0,049 ± 0,002 мкг/мл	0,02
		Минеральная вода «Stelmas»	Na ⁺ , K ⁺ – 700 - 950; Ca ²⁺ , Mg ²⁺ – 250 - 450, HCO ₃ ⁻ – 550 - 750; SO ₄ ²⁻ – 2400 - 3400; Cl ⁻ – 100 – 500 мкг/мл. Введено 0,05 мкг/мл ПГМГ	0,051 ± 0,004 мкг/мл	0,06
		Солевой состав сточных вод	Na ⁺ – 179; Ca ²⁺ – 56; Mg ²⁺ – 24; HCO ₃ ⁻ – 348; Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ – 71; NH ₄ ⁺ – 14; K ₂ O – 19; N – 78; P ₂ O ₅ – 7 мкг/мл. Введено 0,06 мкг/мл ПГМГ	0,062 ± 0,002 мкг/мл	0,02
	СДО, НЧ/Ц (5 М НСl)	Водопроводная вода	Введено 0,4 мкг/мл ПГМГ	0,38 ± 0,02 мкг/мл	0,05
		Минеральная вода «Stelmas»	См. выше Введено 0,4 мкг/мл ПГМГ	0,41 ± 0,03 мкг/мл	0,06
	СДО, НЧ/Ц	Дезинфицирующее средство «Биор-1»	20 % ПГМГ.	20 ± 2 %. Содержание по данным ВЭЖХ – 19,7 ± 0,5 %	0,07
		Водопроводная вода	Введено 0,1 мкг/мл ПГМГ	0,10 ± 0,02 мкг/мл	0,07
		Вода из бассейна	Введено 0,1 мкг/мл ПГМГ	0,08 ± 0,02 мкг/мл	0,09
		Минеральная вода	Введено 0,1 мкг/мл ПГМГ	0,10 ± 0,02 мкг/мл	0,08

Таблица 4.16. Определение анионов в объектах (n = 3, P = 0,95)

Определяемое соединение	Метод определения, тип НЧ	Объект анализа	Состав объекта анализа	Найдено	s _r
Сульфат	СФ, НЧ/И	Минеральная вода «Стелмас»	См. табл. 10.	2,5 ± 0,3 мг/мл. Содержание по данным ионной хроматографии – 2,2 ± 0,2 мг/мл	0,05
		Минеральная вода «Новотерская»	Гидрокарбонат: 1000 – 2000; сульфат: 900 – 1700; хлорид: 300 – 500; кальций: 300 – 400; магний < 100; натрий+калий: 700 – 1200; кремниевая кислота: 30 – 90 мг/л.	1,4 ± 0,2 мг/мл. Содержание по данным ионной хроматографии – 1,2 ± 0,1 мг/мл	0,05
Пирофосфат	СФ, НЧ/И	Разрыхлитель теста «Dr. Oetker»	Пирофосфат натрия кислый, бикарбонат натрия, кукурузный крахмал	34,3 ± 1,4 %. Содержание по данным атомно-эмиссионной спектроскопии – 35,33 ± 0,07 %	0,02
		Раствор для меднения	Пирофосфат натрия 280 мг/мл , сульфат меди пятиводный 70 мг/мл, нитрат аммония 10 мг/мл	270 ± 30 мг/мл	0,04

При визуально-колориметрическом определении соединений в растворе его цвет изменяется с красного на синий при повышении степени агрегации наночастиц, что проиллюстрировано на примере цистеамина на рис. 4.42а. Агрегация проходит полностью за 1,5 – 2 минуты. Визуально эффект изменения окраски заметен уже при концентрации ЦА 0,02 мкг/мл, что указывает на перспективность данной процедуры для чувствительного полуколичественного определения соединений. Видимые изменения наблюдаются вплоть до 0,1 мкг/мл.

В случае использования в роли аналитической тест-формы ППУ, модифицированного НЧ, как было сказано выше, существует два варианта осуществления аналитической процедуры.

Первый вариант заключается в проведении взаимодействия наночастиц с анализируемым веществом (в данном случае – ПГМГ) в растворе с последующей сорбцией наночастиц и их агрегатов на ППУ. Окраска таблеток ППУ,

модифицированного НЧ в присутствии ПГМГ, меняется от красно-фиолетовой до практически бесцветной через синюю в зависимости от концентрации последнего (рис. 4.42б). Изменение цвета контрольного образца (малиновый) по сравнению с соответствующим раствором НЧ (характеризующимся рубиновой окраской) является следствием изменения спектральных характеристик образцов в результате частичного взаимодействия поверхностных плазмонов при более "тесном" расположении НЧ на поверхности ППУ по сравнению с раствором. Подобный эффект делает менее контрастным отличие образцов на начальном участке шкалы, что может негативно сказаться на пределе обнаружения соединения. Однако данный недостаток может быть легко устранен за счет использования большего объема анализируемого раствора (эффект концентрирования). В то же время явление обесцвечивания образцов ППУ при концентрациях ПГМГ больше 0,1 мкг/мл в результате уменьшения сорбции агрегатов НЧ служит положительным фактором, поскольку способствует расширению диапазона определяемых содержаний визуально-колориметрического определения в несколько раз.

Второй вариант определения соединений заключается в использовании готовой тест-формы – пенополиуретана, модифицированного НЧ, предварительно полученного сорбционным путем. В случае использования ППУ, модифицированного НЧ, цвет таблеток меняется с красно-фиолетового на серо-синий и не наблюдается обесцвечивания образцов при высоких концентрациях определяемого соединения, что уменьшает диапазон определяемых содержаний (рис. 4.42в). Однако, в качестве преимуществ данного варианта стоит отметить отсутствие необходимости введения маскирующего агента и удобство использования готовой твердой тест-формы; при этом, также как и в предыдущем случае, сохраняется возможность регулирования чувствительности полуколичественного определения путем варьирования объема анализируемого раствора.

Кроме того, важным является то, что наночастицы имеют различную селективность при агрегации в растворе и в фазе пенополиуретана, что можно использовать для определения соединений различных типов в реальных объектах. Данное высказывание проиллюстрировано в табл. 4.17 цветовыми эффектами в системах НЧАи/Ц и НЧАи/И в растворе и в фазе ППУ для набора веществ: ЦА, ЦН, ПГМГ, SO_4^{2-} .

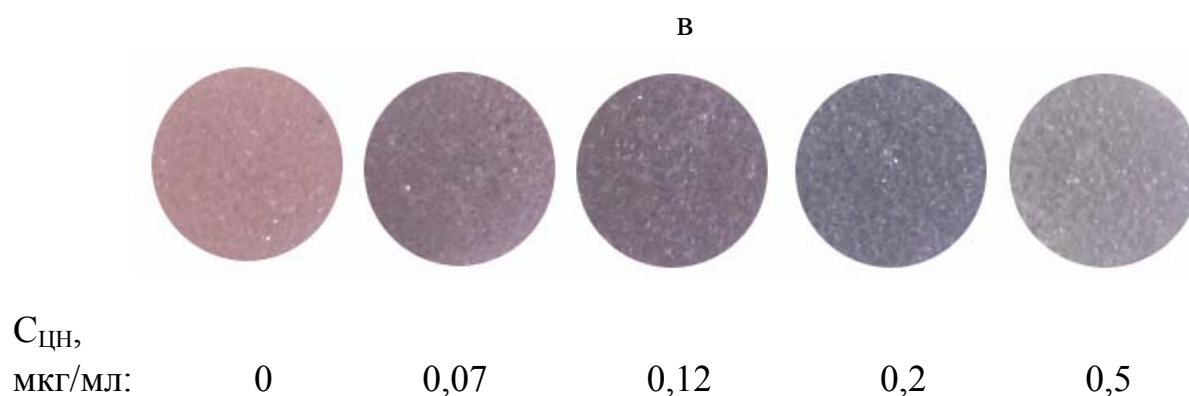
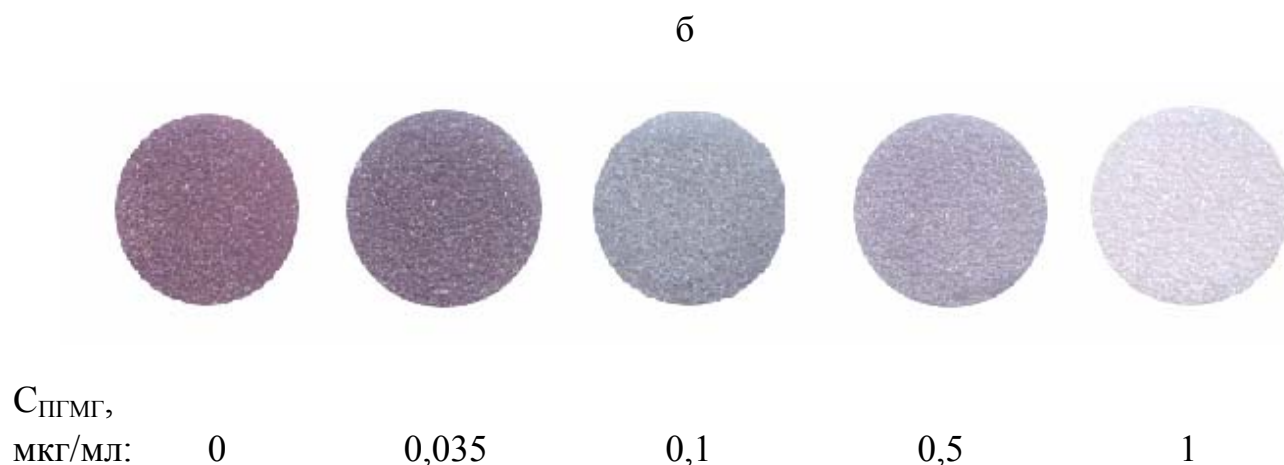
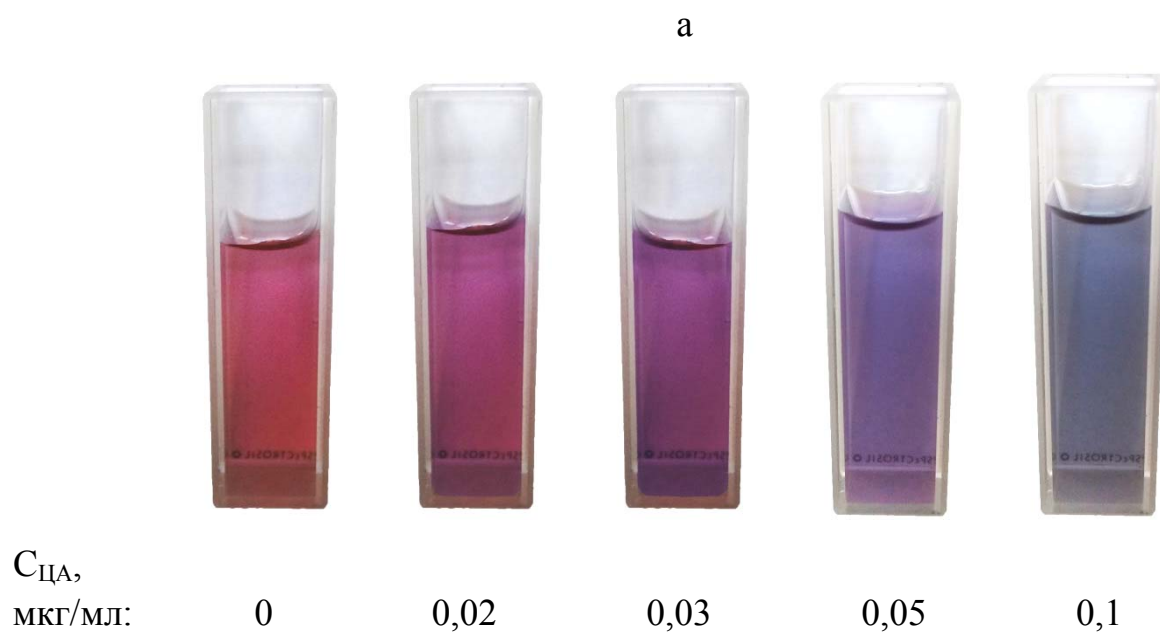


Рис. 4.42. Тест-шкала для определения цистеамина с помощью наночастиц золота (а), ПГМГ с помощью ППУ и наночастиц золота (б) и цистеина с помощью ППУ, модифицированного наночастицами золота (в).

а: $c_{\text{НЧ}} = 15 \text{ мкг/мл}$, $V = 5 \text{ мл}$, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,005 \text{ М}$; б: $c_{\text{НЧ}} = 15 \text{ мкг/мл}$, $V = 5 \text{ мл}$, $c_{\text{ЭДТА}} = 0,01 \text{ М}$; в: $a_{\text{НЧ}} = 3,7 \text{ мг/г}$, $V = 10 \text{ мл}$.

Таблица 4.17. Цветовые эффекты в системах НЧАu/Ц и НЧАu/И в растворе и в фазе пенополиуретана при полуколичественном определении соединений различной природы

Определяемое соединение / Тест-форма	ЦА	ЦН	ПГМГ	SO ₄ ²⁻
НЧАu/Ц				
ППУ, модифицированный НЧАu/Ц				
НЧАu/И				
ППУ, модифицированный НЧАu/И				

* * *

Таким образом, в результате систематического изучения наногетерогенных аналитических систем с НЧ золота и серебра обоснованы новые возможности их использования в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, базирующиеся на процессах формирования, окисления и агрегации наночастиц. Показана возможность протекания указанных процессов не только в растворе, но и на поверхности пенополиуретана, что открывает возможность создания твердофазных реагентов на основе наночастиц и этого полимера.

Важной особенностью наночастиц золота и серебра как реагентов в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии следует считать

возможность легкого определения соединений, не имеющих в своем составе хромофорных групп или получение окрашенных производных которых затруднено, в частности, поликатионов, некоторых антибиотиков, а также неорганических анионов, что и было продемонстрировано на ряде примеров. При этом основными рычагами управления аналитическими характеристиками таких наногетерогенных аналитических систем являются наличие веществ, изменяющих коллоидную устойчивость системы, форма существования наночастиц (в растворе или на поверхности полимера), pH, концентрация наночастиц, а также объем анализируемого раствора (в случае наночастиц на поверхности полимера), что можно эффективно использовать при решении практических задач методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Охарактеризовано сорбционное поведение наночастиц золота и серебра на пенополиуретане и предложен сорбционный подход к получению новых нанокompозитных материалов на основе пенополиуретана и различных предварительно синтезированных наночастиц в качестве твердофазных хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Показано, что в ряде случаев аналитически-значимые свойства таких твердофазных реагентов отличаются от свойств исходных наночастиц в их коллоидном растворе, что, вероятно, обусловлено как особенностями состояния наночастиц на поверхности полимера, так и спецификой его сорбционных характеристик. В частности, отмечено существенное отличие в селективности агрегации наночастиц золота, на которую в случае коллоидного раствора оказывает значительное влияние зарядовое состояние аналита, а в случае нанокompозитного материала – наличие специфически взаимодействующих с наночастицами групп.

Возможности использования выявленных закономерностей в практике химического анализа продемонстрированы на примере разработанных способов определения антиоксидантов, окислителей, тиосоединений, соединений катионной природы, а также некоторых анионов в водах, медицинских препаратах, биологически активных добавках и других объектах.

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 спектроскопии.

5.1. Определение органических соединений по собственному поглощению в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения

Возможность регистрации спектральных характеристик соединения непосредственно в фазе сорбента позволяет рассматривать спектроскопию диффузного отражения в качестве заманчивой альтернативы спектрофотометрии при определении соединений по собственному поглощению. Отсутствие необходимости в элюировании сконцентрированных веществ с сорбента позволяет уменьшить погрешности, упростить и удешевить анализ. 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.

Определение флавоноидов. Флавоноиды представляют собой широко распространенные природные антиоксиданты, обладающие высокой антиоксидантной, антимуtagenной и антиканцерогенной активностью, а также рядом других полезных свойств [365, 377 – 379]. В связи с этим важен поиск новых подходов к выделению, концентрированию и определению флавоноидов. Весьма перспективно в этом плане сочетание их сорбционного концентрирования на ППУ с последующим определением в матрице сорбента методом СДО.

Изучено сорбционное поведение флавоноидов кверцетина, рутина, хризина, морина, нарингенина и нарингина на ППУ [380]. Максимальное извлечение достигается через 1 ч при $pH < 6$ для всех изученных соединений (рис. 5.1) 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. На примере кверцетина показано, что коэффициент концентрирования зависит от соотношения объема анализируемого раствора и массы ППУ и изменяется в пределах 124 – 2000 при степенях извлечения 99 – 80 % соответственно (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Степени извлечения (R, %) и коэффициенты концентрирования (g) кверцетина на ППУ при сорбции из растворов различного объема, $c_{\text{кверц.}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

V, мл	$m_{\text{ППУ}} = 0,020 \pm 0,001 \text{ г}$		$m_{\text{ППУ}} = 0,040 \pm 0,001 \text{ г}$	
	R, %	g	R, %	g
5	98	245	99	124
15	95	713	96	360
25	89	1113	94	588
50	80	2000	89	1113

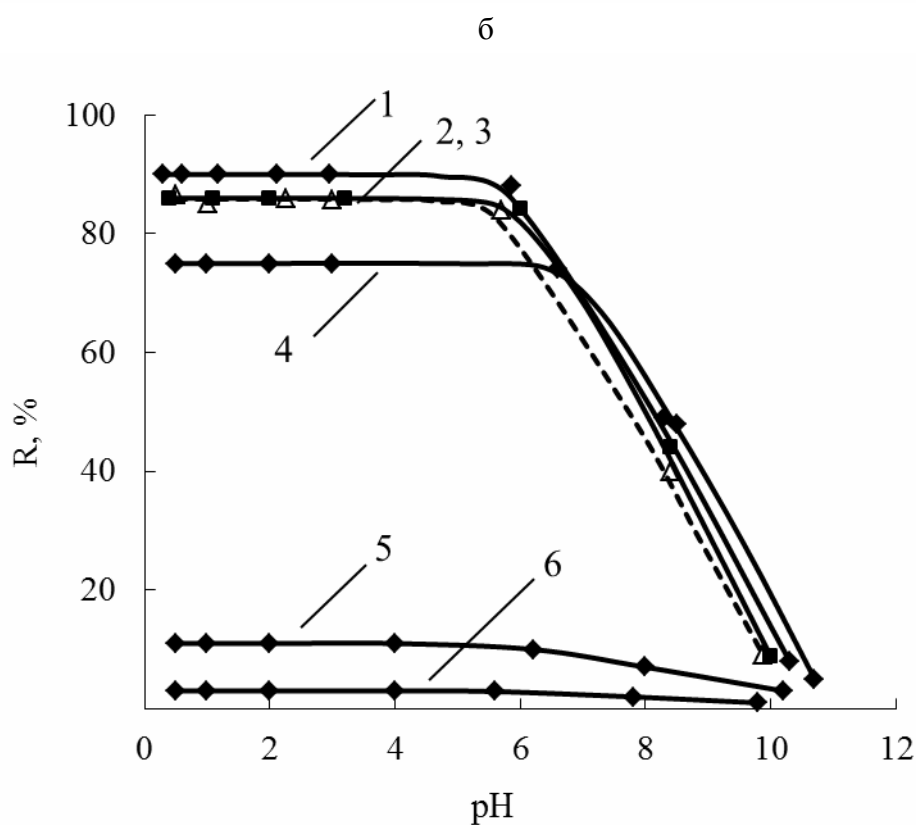
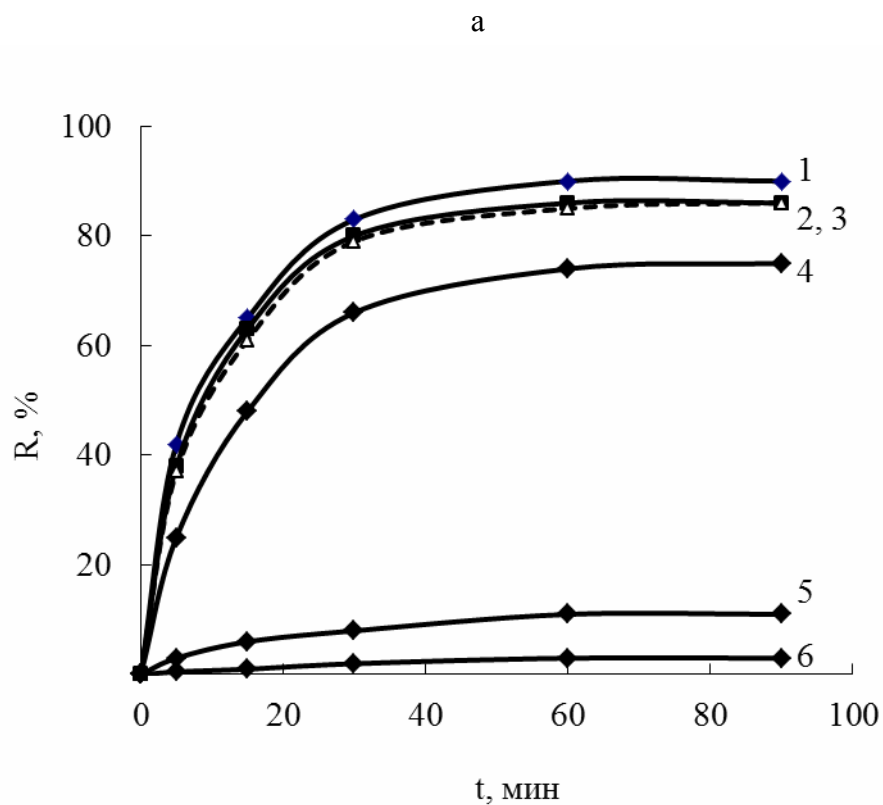


Рис. 5.1. Влияние времени контакта фаз (а) и рН (б) на степень извлечения кверцетина (1), морина (2), хризина (3), нарингенина (4), нарингина (5) и рутина (6). $V = 25$ мл, $m_{\text{ППУ}} = 0,020 \pm 0,001$ г, $c_{\text{ФЛ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $c_{\text{НСЛ}} = 0.1$ М; $\varphi_{\text{этанол}} = 25\%$ об., рН 5 (а), $t = 1$ ч (б).

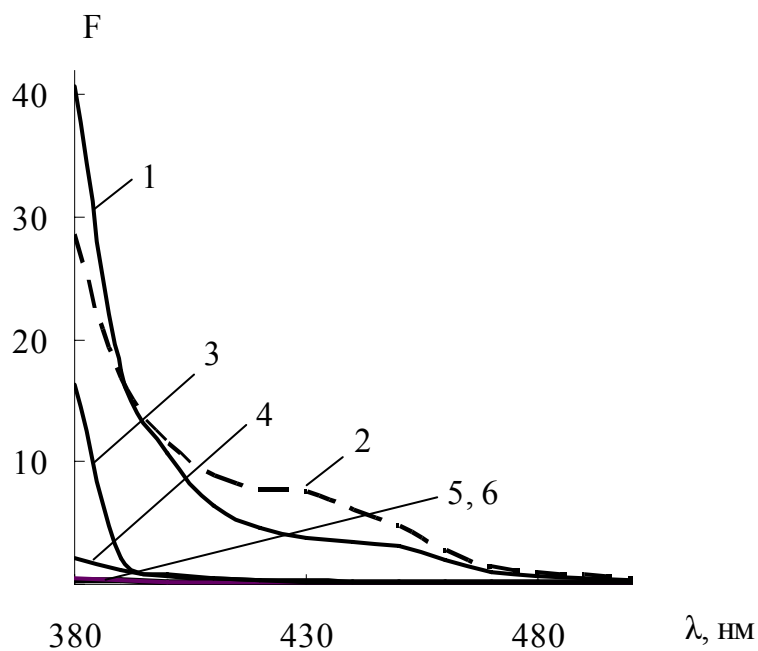
Рассчитанные степени извлечения, логарифмы коэффициентов распределения, коэффициенты концентрирования и селективности для кверцетина по отношению к другим флавоноидам представлены в табл. 5.2. Из представленных данных видно, что флавоноиды характеризуются весьма высокими коэффициентами распределения и концентрирования, что говорит о высокой сорбционной эффективности ППУ в отношении представителей этого класса. Большие значения коэффициентов селективности в случае рутина и нарингина указывают на возможность отделения этих соединений от других флавоноидов.

Показано, что сорбция флавоноидов на ППУ сопровождается появлением в спектрах диффузного отражения интенсивной полосы при 380 нм (рис. 5.2), 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, а диапазоны определяемых содержаний – 0,03–2; 0,2–10 и 0,6–25 мкг/мл соответственно.

Таблица 5.2. Степени извлечения (R , %), логарифмы коэффициентов распределения ($\lg D$), коэффициенты концентрирования (g) и коэффициенты селективности кверцетина по отношению к флавоноидам (α) при их сорбции на ППУ ($n = 3, P = 0,95$)

Флавоноид	$R \pm s, \%$	$\lg D$	g	$\alpha = D_{\text{кверц.}}/D_{\text{ФЛ}}$
Кверцетин	90 ± 3	4,05	1125	1
Нарингенин	75 ± 4	3,57	938	3,0
Морин	86 ± 2	3,88	1075	1,5
Хризин	86 ± 2	3,88	1075	1,5
Рутин	3.0 ± 0.5	1,59	38	288
Нарингин	11 ± 1	2,18	138	74

а



б

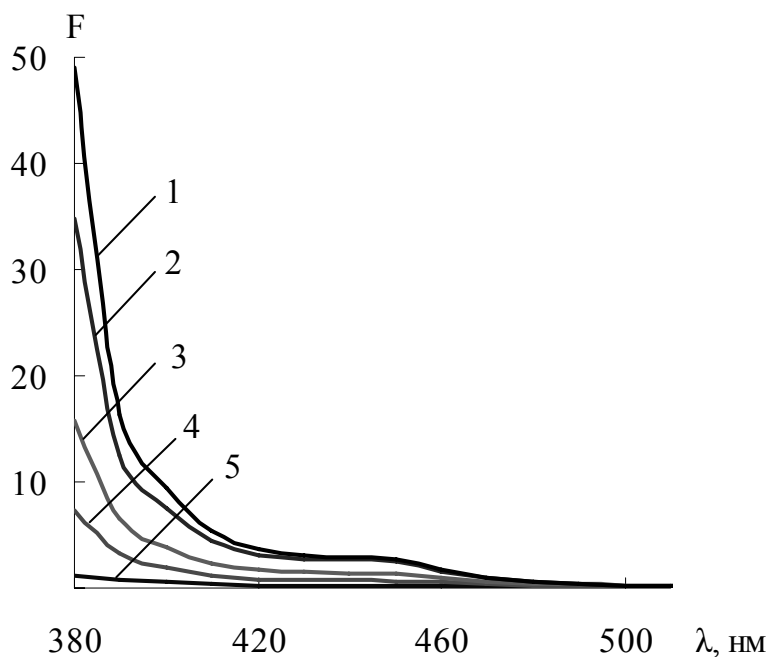


Рис. 5.2. Спектры диффузного отражения флавоноидов, сорбированных на ППУ (а) и кверцетина на ППУ после сорбции из его растворов различной концентрации. а: кверцетин (1), морин (2), хризин (3), рутин (4), нарингенин и нарингин (5, 6), $c_{\text{ФЛ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; б: $c_{\text{кверц.}}$, МГГ/МЛ: 3,0 (1), 2,0 (2), 1,0 (3), 0,5 (4) и 0,1 (5).

В табл. 5.3. приведены результаты определения кверцетина в модельных смесях на фоне некоторых других флавоноидов. Видно, что эти флавоноиды в указанных количествах не мешают определению кверцетина.

С использованием разработанного способа проведено определение кверцетина в реальных объектах (табл. 5.4). Полученные результаты и сравнение с независимым методом [381] говорят о хорошей правильности и воспроизводимости. Достоинствами предлагаемого способа являются простота, невысокая стоимость и необходимость минимальной пробоподготовки.

Таблица 5.3. Результаты определения кверцетина в модельных смесях, содержащих 0,5 мкг/мл этого соединения, на фоне других флавоноидов ($n = 3, P = 0,95$)

Номер образца	Добавленный флавоноид (сфл, мкг/мл)	Найдено кверцетина $\pm s$ (мкг/мл)	s_r
1	Рутин (25)	0,57 \pm 0,08	0,06
2	Нарингин (25)	0,53 \pm 0,05	0,04
3	Нарингенин (25)	0,55 \pm 0,06	0,04
4	Рутин (10), Нарингин (10), Нарингенин (10)	0,56 \pm 0,07	0,05
5	Хризин (0,5)	0,52 \pm 0,05	0,04
6	Морин (0,25)	0,54 \pm 0,06	0,05

Таблица 5.4. Примеры определения кверцетина методом СДО после концентрирования на ППУ в реальных объектах ($n = 3, P = 0,95$)

Образец	СДО		ВЭЖХ	
	Найдено кверцетина	s_r	Найдено кверцетина	s_r
Концентрат полифенолов винограда пищевой "Эноант"	23 \pm 5 мкг/мл	0,08	18 \pm 2 мкг/мл	0,04
Луковая шелуха	9 \pm 1 мг/г	0,05	8.7 \pm 0,9 мг/г	0,05
Листья бергамота	0.73 \pm 0,07 мг/г	0,04	0.6 \pm 0,1 мг/г	0,07
Этанольная настойка боярышника	14 \pm 2 мкг/мл	0,05	14 \pm 1 мкг/мл	0,03

Определение пищевых красителей. Возможности подобного описанному для флавоноидов способа изучены при определении таких широко распространенных аналитов, обладающих собственным интенсивным поглощением, 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.

Для пищевых красителей характерно существование в водных растворах в виде различных, как правило высокогидрофильных, форм в зависимости от pH. Поэтому важное влияние на эффективность их извлечения оказывает кислотность раствора. На рис. 5.3 приведены pH-зависимости функции Кубелки-Мунка ППУ в максимуме поглощения после извлечения анионных пищевых красителей, в качестве примеров которых выбраны Понсо 4R (E124), Желтый солнечный закат (E110), Тартразин (E102) и Зеленый прочный FCF (E143).

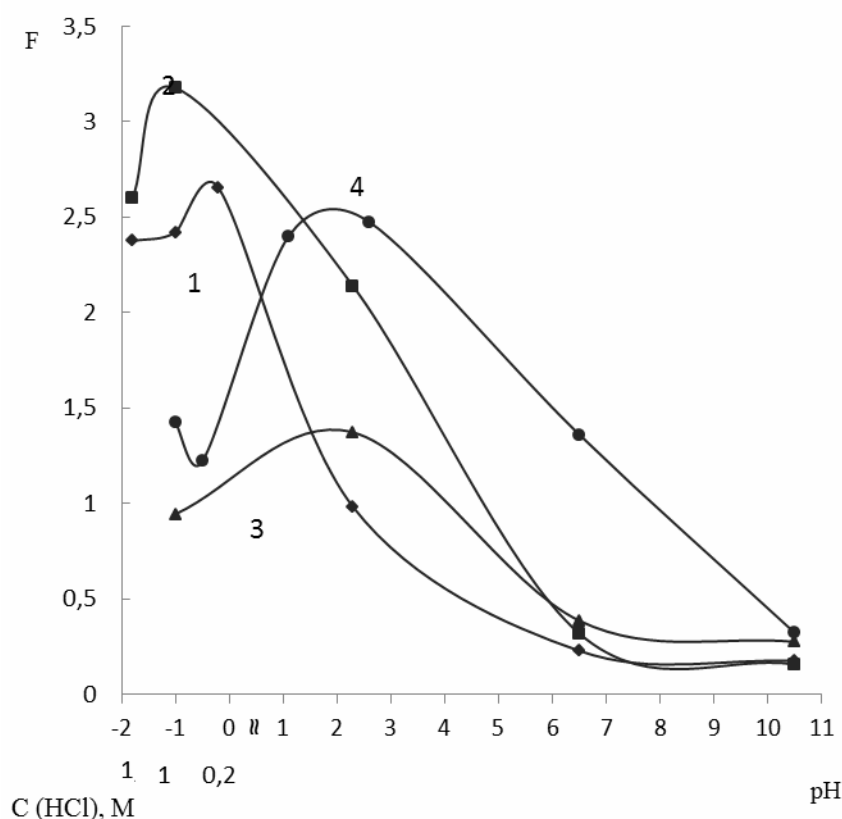


Рис. 5.3. Зависимости функции Кубелки-Мунка красителей Понсо 4 R (1), Желтый закат (2), Тартразин (3) и Зеленый прочный FCF (4) на ППУ от pH.

Видно, что более полное извлечение красителей достигается в условиях 0,2 М HCl – pH 2. При этом величина F в спектрах диффузного отражения достигает значений 1,5–3, что вполне достаточно для осуществления количественных измерений. Тем не менее, невысокие степени сорбции соединений на ППУ (15 – 30 %) не позволяют рекомендовать его для твердофазно-спектроскопического определения гидрофильных представителей класса анионных пищевых красителей.

В качестве перспективных сорбентов для решения проблемы определения анионных синтетических пищевых красителей предложены оксид алюминия и гидрофобизированный силикагель [382 – 384]. Степень извлечения красителей на этих сорбентах достигает 80 – 98 %, а коэффициенты распределения достигают $1,5 \times 10^3$ см³/г. При этом сорбенты не имеют собственной окраски, что позволяет использовать их в СДО. На примере красителя Желтый солнечный закат проведено сравнение способов сорбционно-спектроскопического определения соединений этого класса с использованием указанных сорбентов. Сорбцию осуществляли в статическом и динамическом режимах. Изучено влияние на сорбцию pH, концентрации ион-парного реагента – ЦТМА, ионной силы раствора. Результаты представлены на рис. 5.4–5.5.

Степень извлечения красителя на γ -Al₂O₃ достигает 85 % (рис. 5.4, кривая 3). Поскольку поверхность оксида алюминия в кислых средах положительно заряжена, сорбция осуществляется, по-видимому, за счет электростатических взаимодействий анионных форм ЖЗ с поверхностью сорбента. Уменьшение извлечения на γ -Al₂O₃ в сильно кислых средах может быть связано как с частичным разрушением сорбента, так и с переходом ионизированной формы красителя в молекулярную. При pH > 7 поверхность сорбента меняет заряд на отрицательный, поэтому в этих условиях сорбция отрицательно заряженных форм красителя невозможна, с чем и связано уменьшение степени извлечения ЖЗ при pH 5,5–7.

Степень сорбции красителя на Диасорб-130-С16 максимальна в кислой области (1 М HCl–pH 1) и составляет 79–87 % (рис. 5.4, кривая 4). Дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению степени сорбции, что, вероятно, связано с переходом молекулярной формы красителя в анионную. Поверхность кремнеземных сорбентов Диасорб-130-С16 и Диасорб-100-С8 гидрофобна, поэтому можно сделать вывод, что сорбция осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий.

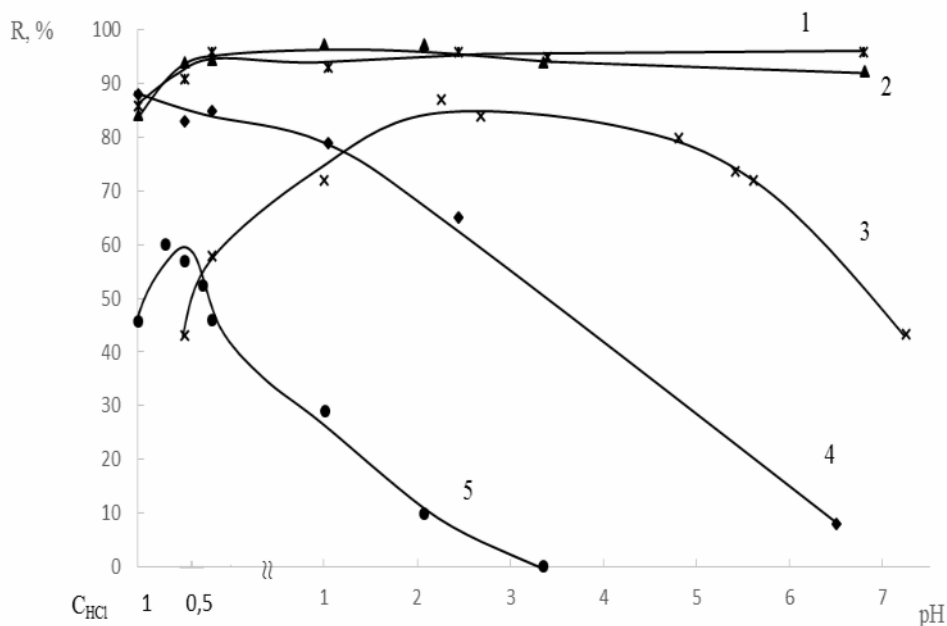


Рис. 5.4. Зависимость степени сорбции красителя Желтый солнечный закат FCF от pH на: Диасорб-130-С16 в присутствии ЦТМА (1), Диасорб-100-С8 в присутствии ЦТМА (2), γ -Al₂O₃ (3), Диасорб-130-С16 (4) и КСК-Г в присутствии ЦТМА (5).

$c_{\text{ЦТМА}} = 0,92 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{ЖЗ}} = 2,21 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 10$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,10$ г.

При получении гидрофобизированных кремнезёмов не все силанольные группы кремнезёма вступают в реакцию с кремний-органическим модификатором, поэтому часть групп остается свободной и способной оказывать влияние на сорбцию. Для оценки влияния остаточных силанольных групп на извлечение красителя изучена его сорбция на немодифицированном кремнезёме. Установлено, что кремнезём КСК-Г практически не извлекает ЖЗ (степени извлечения составляют 1–3 %) во всем изученном интервале pH. При добавлении ион-парного реагента, образующего гидрофобные ионные ассоциаты с анионами ЖЗ, в качестве которого использовали ЦТМА, сорбция красителя максимальна в интервале 0,7 – 0,3 М HCl и составляет 60% (рис. 5.4, кривая 5).

Введение этого ион-парного реагента в случае гидрофобизированных силикагелей также приводит к увеличению эффективности извлечения ЖЗ (степени сорбции достигают 98 %), при этом, как и следовало ожидать, диапазон pH, обеспечивающих наиболее полное извлечение красителя, расширяется как минимум до pH 6,8 (рис. 5.4, кривая 1, 2).

Изучена зависимость степени извлечения ЖЗ от концентрации ЦТМА. Как видно из рис. 5.5, степень извлечения на Диасорб-130-С16 и Диасорб-100-С8 одинакова, а максимальная сорбция наблюдается при концентрациях ЦТМА 0,9–1,4 мМ, что соответствует критической концентрации мицеллообразования [385]. Дальнейшее повышение концентрации ЦТМАБ приводит к уменьшению сорбции, что, возможно, связано с солубилизацией частиц ионного ассоциата и уменьшением их гидрофобности.

Одним из основных факторов, влияющих на ионообменную сорбцию вещества, является наличие конкурентного электролита. С целью подтверждения высказанных выше предположений о механизме извлечения анионных синтетических красителей на оксиде алюминия и гидрофобизированных кремнеземах изучена зависимость степени сорбции ЖЗ на этих сорбентах от ионной силы раствора. На рис. 5.6 представлены данные о влиянии хлорида натрия на сорбцию ЖЗ. Видно, что добавление электролита незначительно влияет на сорбцию красителя на модифицированных кремнеземах, в то время как в случае γ - Al_2O_3 степень извлечения уменьшается от 80 до 30% при увеличении ионной силы раствора от 0,05 до 1 М.

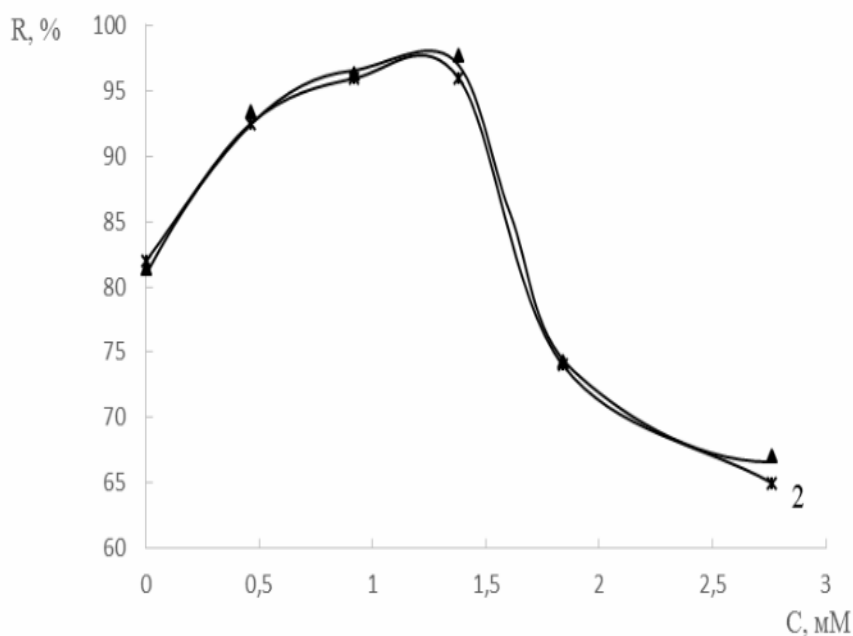


Рис. 5.5. Зависимость степени сорбции красителя Желтый солнечный закат FCF от концентрации ЦТМА на Диасорб-100-С8 (1) и Диасорб-130-С16 (2).

$c_{\text{ЖЗ}} = 2,21 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 10$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,10$ г.

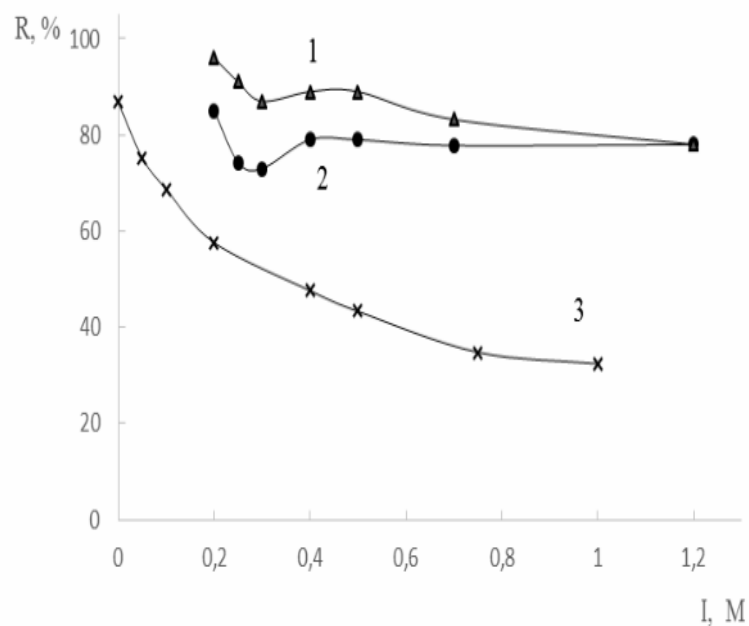


Рис. 5.6. Зависимость степени сорбции красителя Желтый солнечный закат FCF от ионной силы из 0,2 М HCl на Диасорб-130-С16 в присутствии ЦТМА (1), Диасорб-130-С16 (2) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3). $c_{\text{ЦТМАБ}} = 0,92 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{ЖЗ}} = 2,21 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 10$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,10$ г.

Данные факты подтверждают предположение о гидрофобном механизме извлечения анионных красителей на гидрофобизированных силикагелях и ионообменном – на оксиде алюминия. Знание о влиянии на извлечение красителей важно и с практической точки зрения, поскольку позволяет предсказать сорбционные свойства в солевых растворах.

Отсутствие собственной окраски указанных сорбентов, как уже говорилось выше, является немаловажным фактором, позволяющим использовать их для прямого определения красителей методом СДО непосредственно в фазе сорбента. На примере ЖЗ проведено сравнение аналитических возможностей гидрофобизированных кремнеземов и оксида алюминия с этой точки зрения.

Установлено, что с ростом концентрации ЖЗ наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в спектре диффузного отражения сорбентов и значений функции Кубелки-Мунка F при 480 нм. Построены градуировочные зависимости функции F от его концентрации в водном растворе, объемом 10 мл, в случае статического и динамического варианта концентрирования. Уравнения

градуировочных зависимостей и диапазоны определяемых содержаний приведены в табл. 5.5. Как видно из представленных данных, все зависимости хорошо описываются линейной функцией в достаточно широком интервале концентраций.

Для установления возможности концентрирования микроколичеств красителя из больших объемов растворов изучена зависимость степени извлечения ЖЗ от объема анализируемой пробы в динамическом режиме. Для этого раствор красителя пропускали через колонку, заполненную 0,2 г сорбента, со скоростью 2–6 мл/мин. Затем сорбент извлекали из колонки, высушивали на воздухе, перемешивали и измеряли спектр диффузного отражения. Содержание красителя рассчитывали по градуировочным зависимостям. Установлено, что количественное извлечение красителей на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможно из 1 л водного раствора, а на кремнеземном сорбенте – из 200 мл. Предел обнаружения ЖЗ с учетом концентрирования на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составил 20 мкг/л.

Таблица 5.5. Условия извлечения, уравнения градуировочных зависимостей и диапазоны определяемых содержаний красителя Желтый солнечный закат FCF на различных сорбентах ($V = 10$ мл, $\lambda = 480$ нм).

Сорбент	Вариант концентрирования	Условия сорбции	Уравнения градуировочных зависимостей, $\Delta F = kc$, мг/л	ДОС, мг/л
Диасорб-130-С16	Статический	$m_c=0,10$ г, 0,5 М НСl	$y=0,4418x$ ($R^2 = 0,9916$)	2,5–15
	Динамический	$m_c=0,20$ г, 0,2 М НСl	$y = 0,2797x$ ($R^2 = 0,9991$)	2,5–40
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Статический	$m_c=0,10$ г, рН=2,6	$y = 0,2003x$ ($R^2 = 0,9975$)	2–50
	Динамический	$m_c=0,20$ г, рН=2,6	$y = 0,0647x$ ($R^2 = 0,9965$)	5–90

Правильность определения с использованием Диасорб-130-С16 проверена при анализе сока «О! Оранж». Для определения красителя аликвотную часть напитка (1–4 мл) помещали в градуированную пробирку емкостью 15 мл, добавляли дистиллированную воду и раствор соляной кислоты до конечной концентрации 0,5М. Суммарный объем составлял 10 мл. Затем в полученный раствор помещали 0,1 г сорбента и встряхивали смесь на механическом вибросмесителе в течение 15 мин. Сорбент отфильтровывали, высушивали на воздухе и измеряли спектр диффузного отражения. В результате было найдено 44 ± 3 мг/л ЖЗ ($s_r = 0,044$). Содержание в том же образце красителя, определенное по методике ГОСТ Р 52470-2005, основанной на сорбции красителей из уксуснокислого раствора на оксиде алюминия, десорбции аммиаком, удалении аммиака выпариванием, перерастворении в воде и спектрофотометрическом детектировании, составило 46 ± 3 ($s_r = 0,05$).

Способ с применением Диасорб-130-С16 адаптирован к анализу других представителей анионных пищевых красителей. Некоторые аналитические характеристики определения приведены в табл. 5.6. Из представленных данных видно, что пределы обнаружения лежат на уровне $n \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, что говорит о хорошей чувствительности определения красителей. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,06.

Таблица 5.6. Уравнения градуировочных зависимостей ΔF , диапазоны определяемых содержаний и пределы обнаружения синтетических анионных красителей с использованием Диасорб-130-С16 ($m_{\text{сорбента}} = 0,10$ г, $V = 10$ мл, $\lambda_{\text{ЖЗ}} = 480$ нм, $\lambda_{\text{П-4R}} = 510$ нм, $\lambda_{\text{ХЖ}} = 430$ нм, $\lambda_{\text{ЗП}} = 620$ нм)

Краситель	λ , нм	Уравнения градуировочных зависимостей, $\Delta F = kc$, мг/л	ДОС, мг/л	c_{min} , мг/л
Желтый солнечный закат FCF	480	$y = 0,5305x$ ($R^2 = 0,9998$)	2–25	0,6
Понсо 4R	510	$y = 0,6423x$ ($R^2 = 0,9978$)	2–20	0,5
Хинолиновый желтый	430	$y = 1,1923x$ ($R^2 = 0,9851$)	1–8	0,3
Зеленый прочный	620	$y = 1,6794x$ ($R^2 = 0,9937$)	0,6–10	0,2
Зеленый прочный*	620	$y = 0,6119x$ ($R^2 = 0,9984$)	1,5–20	0,5

* динамический режим концентрирования, $m_{\text{сорбента}} = 0,20$ г, $V = 5$ мл

Выявленная в ходе исследований особенность сорбционного поведения на гидрофобизированном силикагеле представителя трифенилметанового ряда, красителя Зеленый прочный FCF, состоящая в высокой степени его сорбции (~ 100 %) в широком интервале pH: 1 М HCl – pH 6, а также значительное (> 100 нм) отличие положения полосы его поглощения в спектре, позволили провести его селективное определение в присутствии других красителей. Найденное содержание этого соединения в смеси, содержащей по 5 мкг/мл красителей составило ($4,8 \pm 0,8$) мкг/мл ($s_r = 0,06$; $P = 0,95$; $n = 3$), что говорит о хорошей правильности и воспроизводимости.

Проведено определение ЗП в ополаскивателе для полости рта «Colgate». Сорбцию проводили в динамическом режиме при pH 5 с использованием мини-колонки (15×6 мм), заполненной сорбентом Диасорб-С16 ($m_c = 0,2$ г). Анализируемую пробу объемом 5 мл пропускали с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Затем колонку промывали 50 мл воды для удаления мешающих компонентов, которые могут влиять на спектральные характеристики красителя. Далее сорбент извлекали из колонки, высушивали, перемешивали и измеряли спектры диффузного отражения.

Возможности предлагаемого способа продемонстрированы также на примере определения красителя Понсо 4R в напитках. Правильность полученных данных проверена методом «введено-найдено» (табл. 5.7).

Таблица 5.7. Результаты определения красителей в объектах ($m_c = 0,20$ г, $n=3$, $P=0,95$)

Определяемый краситель	Анализируемый образец	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	s_r
Зеленый прочный FCF	Ополаскиватель для полости рта «Colgate»	0,0	$1,4 \pm 0,2$	0,045
		2,0	$3,4 \pm 0,2$	0,029
Понсо 4R	Напиток «Барбарисовый вкус»	0	21 ± 3	0,031
		8	27 ± 2	0,022
		15	35 ± 2	0,017

5.2. 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 открывает 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.

Выбор анилина и 1-нафтиламина в качестве объектов исследования связан с их относительно высокой токсичностью, что обуславливает необходимость постоянного контроля их содержания в различных объектах и предъявляет повышенные требования к чувствительности методик определения этих соединений. Наряду с современными методами определения ароматических аминов, главным образом хроматографическими, возрастает интерес к простым и недорогим способам концентрирования рассматриваемых соединений в сочетании с чувствительными и доступными методами их определения. Актуальной остается разработка тест-вариантов определения ароматических аминов, позволяющих осуществлять скрининг этих соединений в водах и тем самым уменьшать объем рутинных анализов.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что азопроизводные фенолов [386] и фенолкарбоновых кислот [387] эффективно сорбируются на ППУ, что позволяет использовать для их определения спектроскопию диффузного отражения. Между тем, сорбция азопроизводных ароматических аминов на ППУ практически не изучена.

В настоящей работе оценена возможность аналитического применения азосоединений анилина и 1-нафтиламина в сорбционно-фотометрическом анализе с применением пенополиуретанов. Сорбционно-фотометрическое определение ароматических аминов включает стадии получения азосоединений в растворе, их сорбционное концентрирование на пенополиуретанах и последующее определение непосредственно в фазе сорбента с применением СДО.

4-Нитрофенилазопроизводные получали в водном растворе путем азосочетания определяемых соединений с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (НФД). Выбор реагента обусловлен его устойчивостью в твердом виде и водных растворах, высокой скоростью протекания реакции азосочетания и интенсивной окраской образующихся азосоединений в водном растворе ($\varepsilon = n \times 10^4$).

Взаимодействие анилина с НФД. В предварительных экспериментах реакцию азосочетания анилина с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония проводили при pH ~ 5–6. О выходе продукта реакции судили по величине оптической плотности. Установлено, что спектры поглощения продукта взаимодействия анилина с НФД изменяются при добавлении Na_2CO_3 и ЦТМА. В спектре поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина при pH ~ 5–6 наблюдается один максимум при 390 нм (рис. 5.7, спектр 1), тогда как в присутствии 0,2 М Na_2CO_3 – два максимума: при 410 и 480 нм (спектр 2). Если в систему, после получения азопроизводного добавить Na_2CO_3 и ЦТМА, то, как видно из рис. 5.7 (спектр 3), в спектре наблюдается одна более интенсивная полоса при $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм. Для завершения реакции достаточно 5 мин. Образующееся азосоединение устойчиво в водном растворе по крайней мере в течение 1 ч после получения. Максимальный выход продукта достигается в интервале концентраций карбоната натрия 0,1–0,2 М, концентраций тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М и концентраций ЦТМА $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ М.

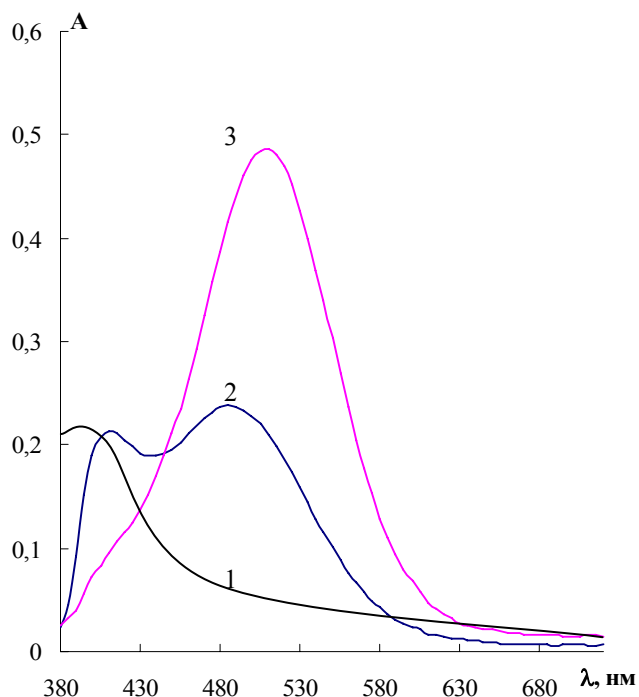
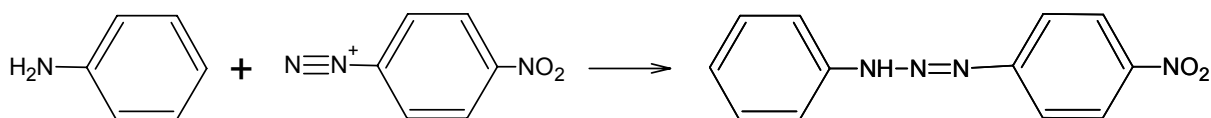


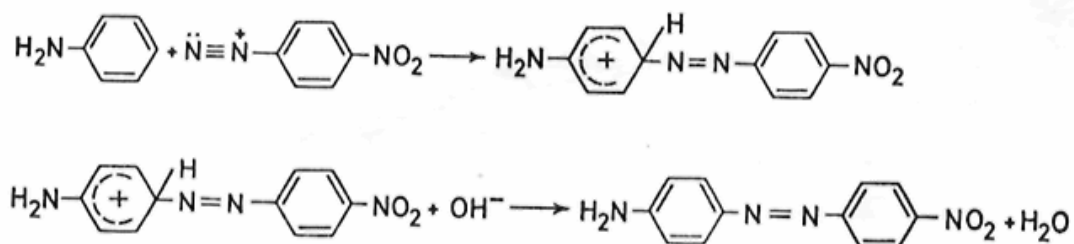
Рис. 5.7. Спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина в отсутствие (1) и в присутствии Na_2CO_3 (2), Na_2CO_3 и ЦТМА (3).

$c_{\text{ан}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $c_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \text{ M}$ (2,3); $c_{\text{ЦТМА}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (3).

Несмотря на то, что реакция азосочетания описана еще в первых работах Грисса, в литературе до настоящего времени не существует единого мнения о составе образующегося продукта. В большинстве литературных источников [61, 62, 388, 389] утверждается, что азосочетание солей диазония с анилином всегда происходит как N-азосочетание, в результате которого образуется диазоаминосоединение (триазен):

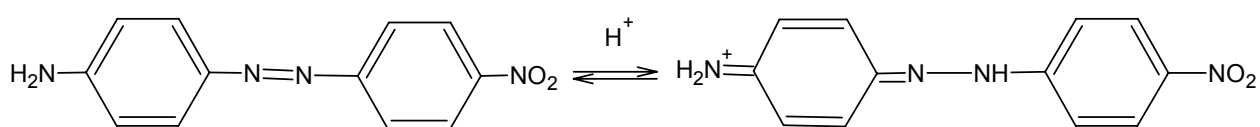


Наряду с этим, есть сведения [90], что азосочетание происходит как C-азосочетание с образованием аминоазосоединений:



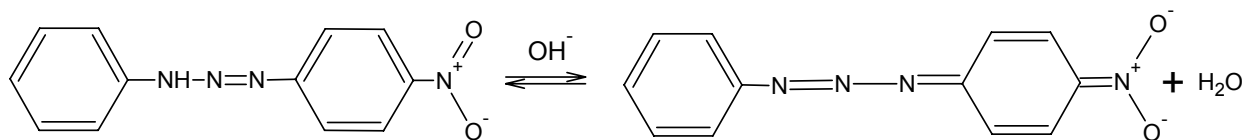
Для выяснения состава продукта взаимодействия анилина с НФД нами проведено систематическое исследование его спектральных и химических свойств.

Известно, что азосоединения способны участвовать в кислотно-основных равновесиях, которые сопровождаются таутомерным азо-гидразонным превращением и изменением окраски [389]. Между двумя таутомерными формами азосоединений – хиноидной и азоидной – устанавливается равновесие, которое смещается в ту или иную сторону в зависимости от природы азосоединения, pH раствора и других факторов [390]. В спектрах поглощения растворов, содержащих смесь таутомерных форм наблюдаются два максимума, значения оптических плотностей в которых зависят от кислотности среды. Для аминоазосоединений таутомерный переход азоформы в хинонгидразонную наблюдается в кислых растворах и может быть изображен схемой:



В этом случае фактором, определяющим появление и стабилизацию хиноидной формы, является протонирование аминогруппы. Согласно литературным данным [136], коротковолновый максимум поглощения (~ 320 нм) относят к поглощению азо-таутомера, а длинноволновый, в районе 520 нм, – к хинонгидразонному таутомеру.

Напротив, таутомерный переход азоформы диазоаминосоединения в хиноидную наблюдается только в щелочных растворах [389]:



В растворах, содержащих смесь таутомеров диазоаминосоединения, также наблюдается два максимума. Максимум поглощения при 400–420 нм относят к азо-форме диазоаминосоединения, а при 500–520 нм – к хиноидной форме [61].

Аминоазосоединения и диазоаминосоединения отличаются и по химическим свойствам. В молекуле аминоазосоединения присутствует первичная аминогруппа, способная диазотироваться и вступать в последующее сочетание с азосоставляющими. В результате такой реакции окраска соединения углубляется. Напротив, молекула диазоаминосоединения неспособна к таким превращениям. Кроме того, в отличие от аминоазосоединений, диазоаминосоединения неустойчивы в кислых растворах и разлагаются до амина и катиона диазония

В нашей работе изучено влияние природы и концентрации основания, катионных ПАВ и ряда других факторов на спектральные характеристики продуктов взаимодействия анилина с НФД. На рис. 5.8а приведены спектры поглощения этих продуктов в присутствии различных оснований. Видно, что при рН 5 – 6 в спектре присутствует только одна полоса поглощения при 390 нм. Наличие в системе основания способствует появлению в спектре новой полосы поглощения в районе 480 нм, причем ее интенсивность сильно зависит не только от природы и концентрации выбранного основания (рис. 5.8а, спектры 2, 3 и 5), но также и от природы противоиона при фиксированной концентрации основания, что видно из сравнения спектров 4–7. Последний факт может быть связан с различной стабилизацией таутомерной формы НФД-производного анилина, поглощающей в длинноволновой области, в присутствии разных противоионов.

В присутствии 0,4 М растворов щелочей в спектрах поглощения наблюдается только одна полоса с $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм, амплитуда которой мало изменяется с изменением природы катиона, что, по-видимому, говорит о практически полном смещении в этих условиях таутомерного равновесия в сторону соответствующей формы соединения.

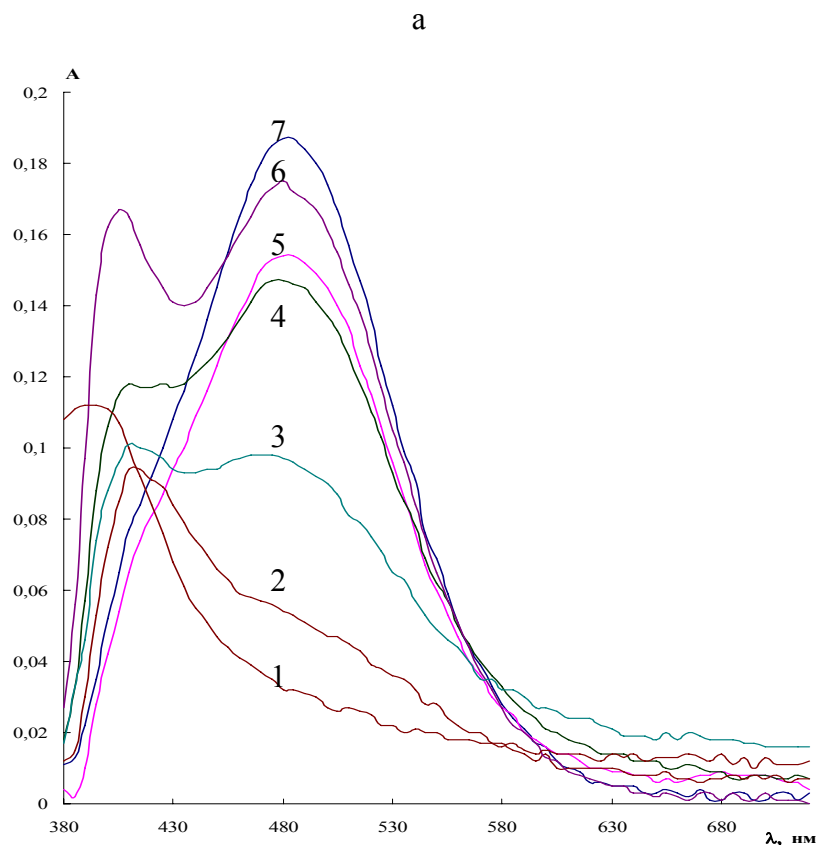


Рис. 5.8. Спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина в присутствии оснований (а) и оснований и ЦТМА (б). $c_{\text{ан}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{НФД}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; рН = 5–6 (1); 11,8–12 (2 – 7); 1 – вода; 2 – 2,3 М раствор аммиака; 3 – 0,2 М Na_2CO_3 ; 4 – 0,01 М LiOH ; 5 – 0,01 М NaOH ; 6 – 0,01 М раствор гидроксида тетрабутиламмония; 7 – 0,01 М раствор KOH .

Известно, что введение в систему крупных и гидрофобных катионов, например катионных ПАВ, также может оказывать влияние на таутомерное равновесие за счет стабилизации отрицательно заряженной хиноидной формы. В связи с этим изучено влияние ЦТМА на спектры поглощения продуктов взаимодействия анилина с НФД в присутствии различных оснований. Из данных, приведенных на рис. 5.8б, видно, что в присутствии ЦТМА наблюдается bathochromное смещение полосы поглощения, сопровождающееся во всех случаях гиперхромным эффектом.

Все описанные выше наблюдения указывают на существование НФД-производного анилина в щелочной среде в виде аниона, что характерно, как было сказано выше, для диазоаминосоединений. Дополнительным подтверждением образования диазоаминосоединения могут служить результаты изучения поведения продукта взаимодействия анилина с НФД в кислой среде и сравнение их с аналогичными данными для N,N-диметиланилина, неспособного образовывать триазены (рис. 5.9).

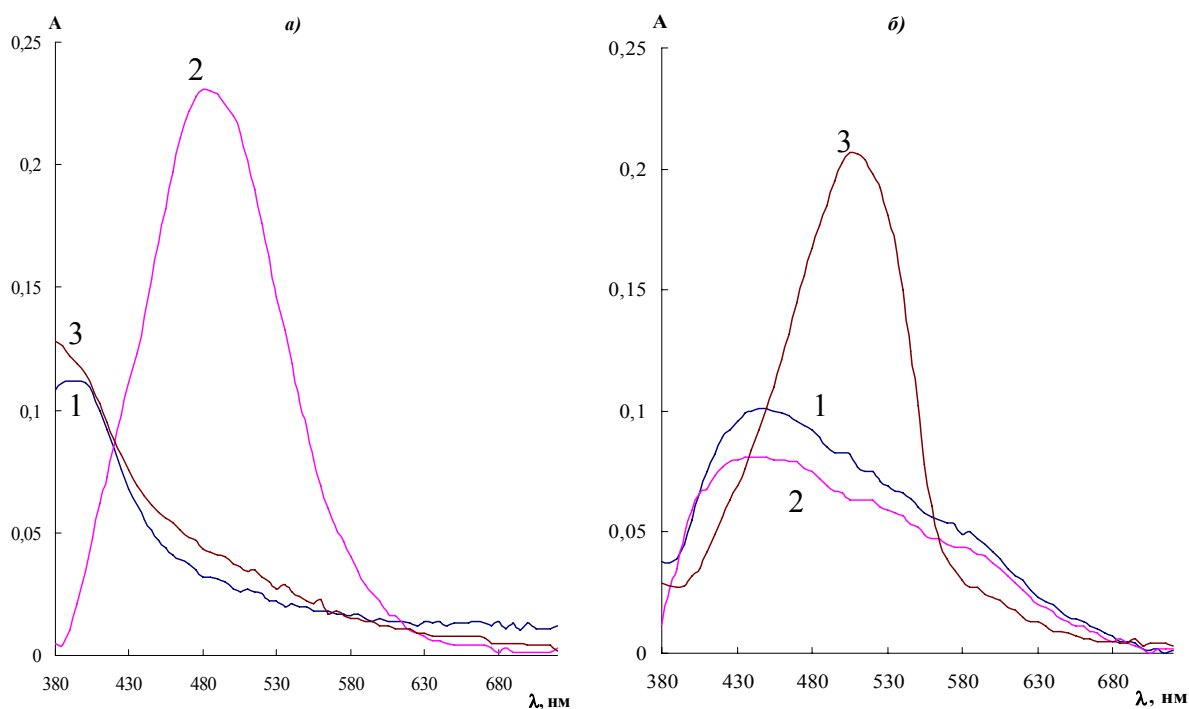
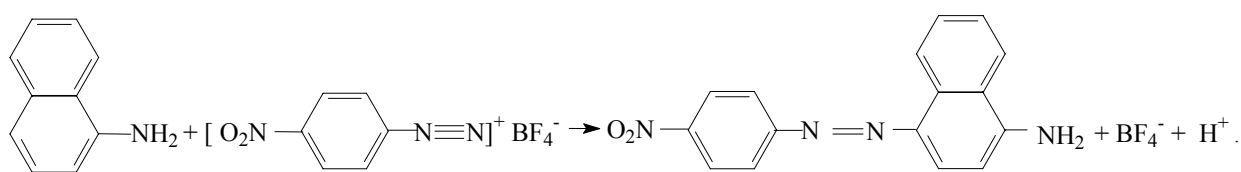


Рис. 5.9. Спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводных анилина (а) и N,N-диметиланилина (б). $C_{\text{АН}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (а); $c_{\text{диметилАН}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М (б); $c_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; 1 – вода; 2 – 0,1 М КОН; 3 – 0,1 М НСl.

Установлено, что при введении в систему соляной кислоты в спектрах поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина наблюдаются изменения, проявляющиеся в уменьшении поглощения при 400 нм (рис. 5.9а). Напротив, для N,N-диметиланилина, азосочетание которого однозначно протекает по С-типу и приводит к образованию аминокзосоединения, в 0,1 М растворе соляной кислоты появляется интенсивная полоса с $\lambda_{\max} = 505$ нм, принадлежащая хиноидной таутомерной форме аминокзосоединения (рис. 5.9б). Таким образом, данные по влиянию концентрации соляной кислоты на спектры поглощения подтверждают, что продуктом азосочетания анилина с НФД является диазосоединение.

Взаимодействие 1-нафтиламина с НФД. В отличие от анилина, растворимое азопроизводное 1-нафтиламина, окрашенное в красно-лиловый цвет, образуется в кислой среде: к раствору 1-нафтиламина сначала добавляли HCl до нужной концентрации, а затем свежеприготовленный раствор тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония. При увеличении pH образуется малорастворимое соединение. Согласно литературным данным [95, 390, 391] 1-нафтиламин в слабокислой среде вступает во взаимодействие с НФД с образованием азосоединения (азосочетание идет по С-типу). Предполагаемая схема реакции азосочетания 1-нафтиламина с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония приведена ниже:



Максимальный выход 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина достигается в течение 5 – 10 мин при концентрации HCl равной $5 \cdot 10^{-3}$ М и концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония $1 \cdot 10^{-4}$ М. Добавление в реакционную смесь поверхностно-активных веществ, в частности бромида цетилтриметиламмония, не влияет на спектральные характеристики азопроизводного 1-нафтиламина.

На рис. 5.10 приведены спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина. Из сравнения спектров видно, что при увеличении концентрации 1-нафтиламина до 1,0 мкг/мл оптическая плотность возрастает, что свидетельствует об увеличении степени образования азопроизводного 1-нафтиламина. Положение максимума поглощения в спектре при этом сохраняется неизменным – 520 нм.

Таким образом, по результатам проведенного исследования установлено различие в механизме взаимодействия ароматических аминов с НФД и структуре образующихся производных. Продуктом азосочетания анилина с НФД является диазоаминосоединение (N-азосочетание), которое в зависимости от рН находится в растворе в виде двух таутомерных форм – азоидной (таутомер 1) и хиноидной (таутомер 2), в то время как 1-нафтиламин образует с НФД аминокзосоединение (С-азосочетание).

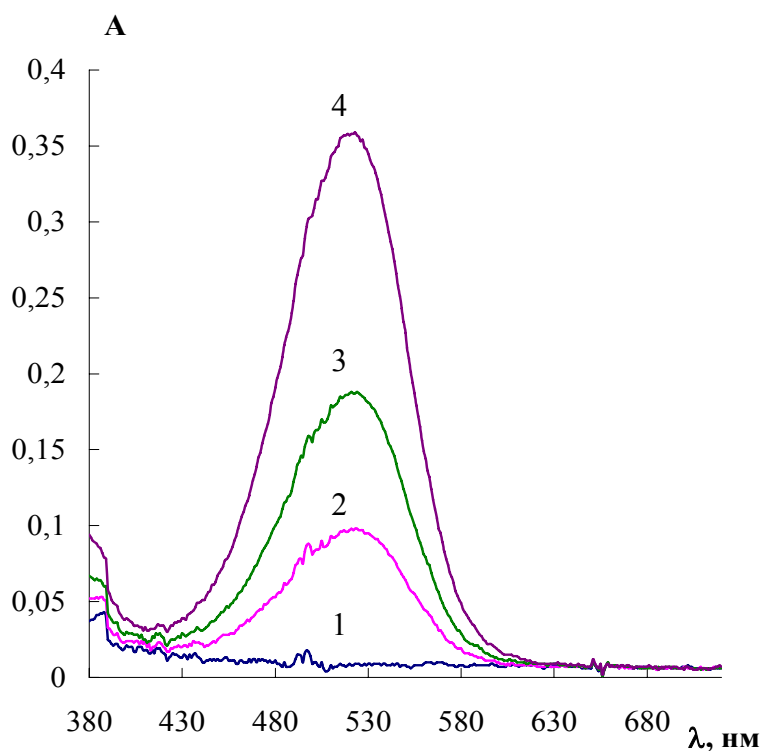


Рис. 5.10. Спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина.
 $c_{\text{HCl}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{НФД}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $l = 2 \text{ см}$; $c_{1\text{-НА}}$, 10^{-6} M : 0,0 (1), 1,8 (2), 3,5 (3), 7,0 (4).

Сорбция 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина на ППУ. Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводного анилина на ППУ. Поскольку в интервале рН 5 – 7 катион 4-нитрофенилдиазония вступает в гетерогенную химическую реакцию с концевыми толуидиновыми группами ППУ с образованием интенсивно окрашенного азосоединения в фазе полимера, оптимизацию условий сорбции проводили для щелочной среды (0,2 М Na₂CO₃). Присутствие карбоната натрия в сорбционной системе позволяет не только устанавливать необходимое значение рН водного раствора, но и обеспечивает одновременное введение в систему больших количеств соли, которые, как известно, могут оказывать на сорбцию высаливающее действие.

Показано, что максимальная сорбция 4-нитрофенилазопроизводного анилина на ППУ наблюдается в интервале концентраций Na₂CO₃ от 0,1 до 0,25 М, НФД от $4 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ М и составляет $(84 \pm 5)\%$ (n=3), сорбционное равновесие устанавливается в течение 40 мин.

Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводного анилина из 0,4 М LiOH, NaOH, KOH и гидроксида тетрабутиламмония. Значения степени извлечения и функции Кубелки-Мунка приведены в табл. 5.8. Следует отметить, что, несмотря на то, что азопроизводное анилина сорбируется в присутствии разных оснований примерно одинаково (89 – 94%), значения функции Кубелки-Мунка сорбатов при этом существенно различаются. Можно предположить, что это связано с различной способностью катионов, входящих в состав оснований, стабилизировать хиноидную форму диазоаминосоединения анилина.

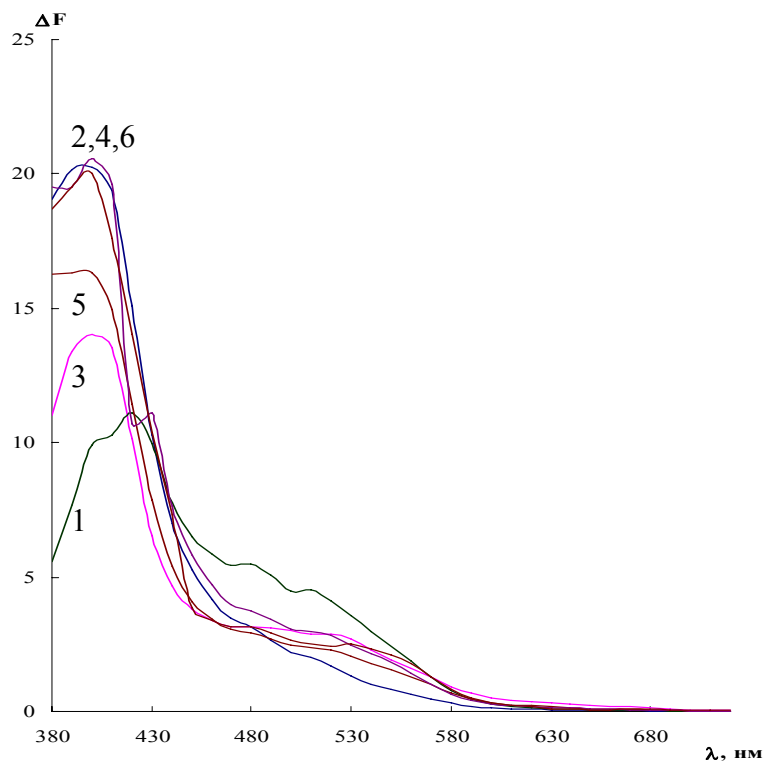
В присутствии ЦТМА ($2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ М) степень извлечения возрастает до $(95 \pm 4)\%$ (n=3). Коэффициенты концентрирования составляют 1200 – 8700. Увеличение степени извлечения 4-нитрофенилазопроизводного анилина в этом случае связано, по-видимому, с увеличением гидрофобности сорбата за счет образования ассоциата с катионом ЦТМА.

Таблица 5.8. Степени извлечения 4-нитрофенилазопроизводного анилина и значения функции Кубелки-Мунка сорбатов при сорбции из 0,4 М растворов щелочей и гидроксида тетрабутиламмония. $c_{АН} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{НФД} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; $V = 25$ мл; $m_{ППУ} \sim 0,03$ г.

Основание	R, %	F ₅₃₀
LiOH	89	12
NaOH	91	21
KOH	94	20
ТБА	90	30

Присутствие катионного ПАВ оказывает большое влияние не только на степень извлечения НФД-производного анилина, но и на спектральные характеристики сорбатов. На рис. 5.11 приведены спектры диффузного отражения сорбатов после сорбции из растворов различных оснований в отсутствие и в присутствии ЦТМА. В спектрах диффузного отражения сорбатов в отсутствие ЦТМА наблюдаются интенсивные полосы в области 400 – 420 нм, а также плечо или небольшие полосы при 530 нм. Напротив, в спектрах диффузного отражения сорбатов, полученных в присутствии ЦТМА, наблюдается перераспределение интенсивности полос: наряду с полосами при 420 нм появляются интенсивные полосы при 530 нм. Эти данные указывают на то, что в отсутствие ЦТМА в фазе ППУ находится преимущественно азо-форма диазоаминосоединения анилина, тогда как в присутствии ЦТМА – смесь азо- и хиноидной форм, что, вероятно, связано со стабилизацией последней. В то же время представленные данные говорят о немаловажной роли природы основания в формировании в фазе ППУ сорбатов, обладающих более или менее интенсивным поглощением, что важно с точки зрения аналитической химии, поскольку величина функции Кубелки-Мунка связана с чувствительностью определения.

а



б

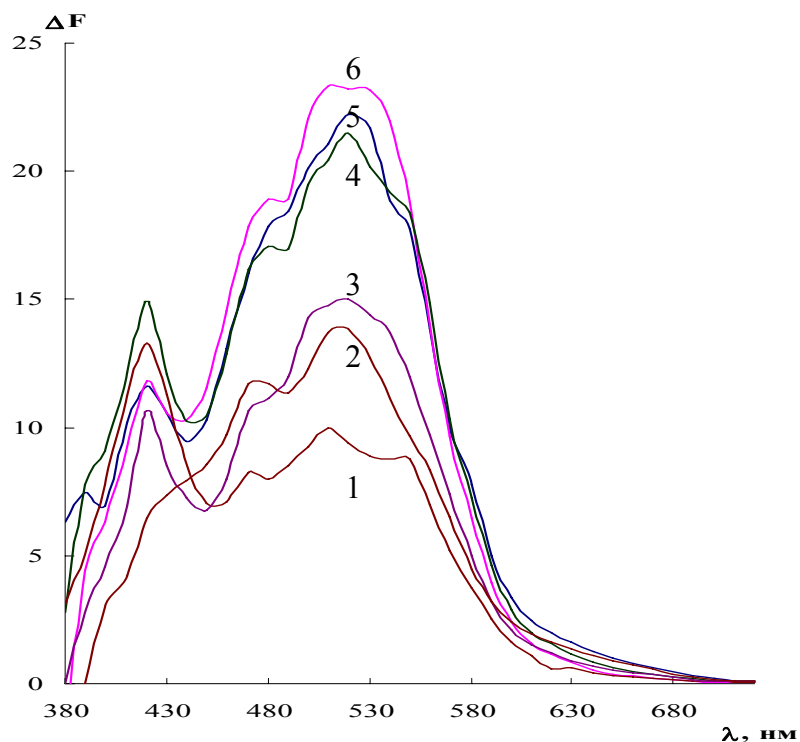


Рис. 5.11. Спектры диффузного отражения НФД-производного анилина, сорбированного на ППУ в отсутствие (а) и в присутствии ЦТМА (б). $c_{\text{ан}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{НФД}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{ЦТМА}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $t_{\text{сорб}} = 60$ мин; $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г; 1 – 2,3 М NH_3 ; 2 – 0,2 М Na_2CO_3 ; 3 – 0,01 М гидроксид тетрабутиламмония; 4 – 0,01 М LiOH ; 5 – 0,01 М KOH ; 6 – 0,01 М NaOH .

Максимальная сорбция 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина на ППУ – $(95 \pm 5)\%$ ($n=3$) – наблюдается в интервале рН 2 – 2,5 при концентрации НФД $1 \cdot 10^{-4}$ М, сорбционное равновесие устанавливается в течение 60 мин. Коэффициенты концентрирования лежат на уровне 1000 – 5400.

Важное влияние на сорбцию НФД-производного 1-нафтиламина и спектральные характеристики сорбатов оказывает концентрация HCl. На рис. 5.12 приведены спектры диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина, сорбированного на ППУ из растворов с различной концентрацией HCl. Оптимальная концентрация HCl, при которой интенсивность окраски сорбата максимальна, совпадает с концентрацией максимального выхода 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина, и с концентрацией, при которой сорбция этого соединения максимальна.

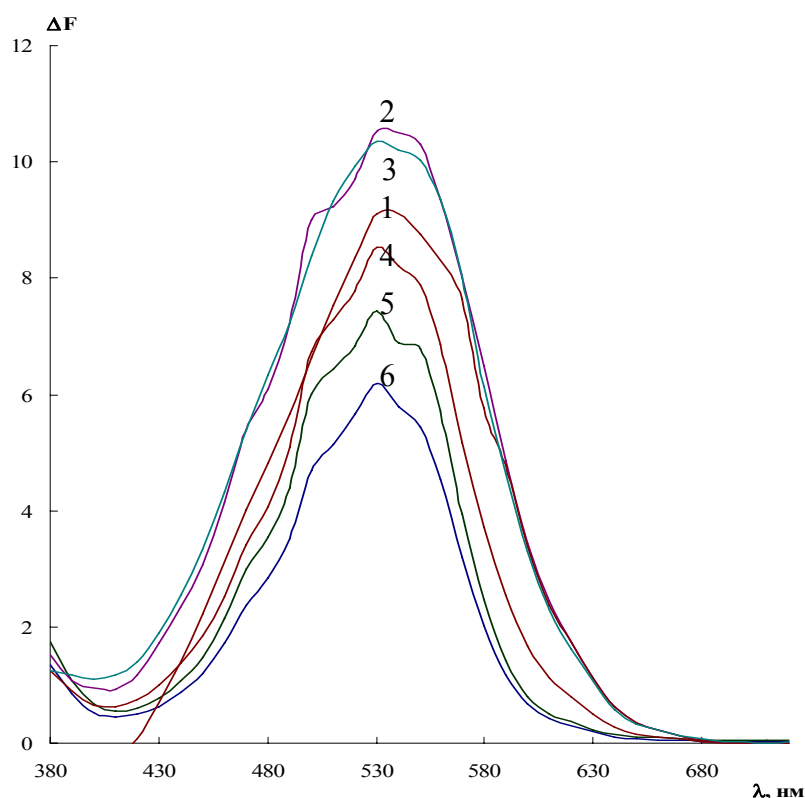


Рис. 5.12. Спектры диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина в растворе в зависимости от концентрации HCl. $c_{\text{НА}} = 2,8 \cdot 10^{-6}$ М; $c_{\text{НФД}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; c_{HCl} , М: 0,0004 (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,05 (4); 0,5 (5); 1,0 (6).

Применение ППУ для концентрирования и определения анилина и 1-нафтиламина в виде производных с НФД методом СДО. Наличие линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка сорбатов НФД-производных анилина и нафтиламина и концентрацией этих аминов в растворе положено в основу их сорбционно-спектроскопического определения.

Сорбционное концентрирование анилина и 1-нафтиламина из водных условий проводили в статическом режиме по следующей методике. В сосуд с притертой пробкой, содержащий определенный объем водного раствора соответствующего соединения, помещали таблетку ППУ и прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха. Сосуд встряхивали на механическом вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления равновесия.

Сорбционное концентрирование анилина в виде 4-нитрофенилазопроизводного на пенополиуретане проводили в оптимальных условиях его образования: $\text{pH} \sim 11,8$, ($0,2 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$), концентрация тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и бромиды цетилтриметиламмония $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($V = 25 \text{ мл}$, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,02 \text{ г}$). В этих условиях степень извлечения азопроизводного анилина составляет 95%. Сорбционное концентрирование 1-нафтиламина проводили в оптимальных условиях образования его 4-нитрофенилазопроизводного: $\text{pH} \sim 2,3$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$), концентрация тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($V = 25 \text{ мл}$, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025 \text{ г}$). В этих условиях степень извлечения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина составляет 94%.

С целью повышения эффективности концентрирования изучена зависимость степени извлечения (R) и коэффициента концентрирования (K) 4-нитрофенилазопроизводных от объема анализируемого раствора. Предварительно показано, что время установления сорбционного равновесия зависит от объема анализируемой пробы и составляет для анилина: 40, 60, 70 и 80 мин при объеме анализируемой пробы, равной 25, 50, 100 и 250 мл соответственно; для 1-нафтиламина: 40, 60, 70, 75 и 80 мин при объеме анализируемой пробы равной 25, 50, 75, 100 и 250 мл соответственно. Степень извлечения 4-нитрофенилазопроизводного анилина не изменяется при увеличении объема

водной фазы от 25 до 50 мл. При дальнейшем увеличении объема водной фазы до 100 и 250 мл наблюдается уменьшение степени извлечения, но и в этом случае абсолютное содержание анилина в таблетке ППУ и коэффициенты концентрирования больше, чем при сорбции из объема 25 или 50 мл, что позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования (табл. 5.9). Увеличение объема водной фазы приводит к значительному уменьшению степени извлечения, однако абсолютное содержание 1-нафтиламина в таблетке пенополиуретана и коэффициент концентрирования увеличивается с ростом объема анализируемого раствора (табл. 5.9).

Таблица 5.9. Степень извлечения (R , %), коэффициент концентрирования (K) и концентрация ароматического амина в фазе сорбента (C_{AA}^f) при сорбции анилина и 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводных ($C_{ан} = 1,0$ мкг/мл; $C_{1-НА} = 0,25$ мкг/мл)

$V, \text{мл}$	R	$K \cdot 10^{-3}$	$C_{AA}^f, \text{мкг/г}$
Анилин			
25	95	1,16	950
50	94	2,30	1180
100	88	4,31	3520
250	71	8,70	7100
1-Нафтиламин			
25	94	1,02	235
50	84	1,65	420
75	79	1,96	593
100	69	2,32	690
250	41	5,42	1025

С применением СДО разработаны способы сорбционно-спектроскопического определения анилина и 1-нафтиламина [391]. В случае анилина предложено три варианта определения, отличающиеся условиями проведения аналитической процедуры. Два первых варианта основаны на сорбции пенополиуретаном 4-нитрофенилазопроизводного анилина из растворов, не содержащих бромида цетилтриметиламмония, с последующей обработкой сорбатов раствором гидроксида тетрабутиламмония (вариант 1) или без нее (вариант 2). В третьем варианте сорбцию 4-нитрофенилазопроизводного анилина пенополиуретаном проводили из растворов, содержащих катион цетилтриметиламмония без обработки сорбатов раствором ТБА-ОН.

Для построения градуировочных графиков в сосуды с притертыми пробками вводили от 0,5 до 40 мкг анилина, затем последовательно добавляли по 1 мл $1,3 \cdot 10^{-2}$ М тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония, 5 мл 1 М Na_2CO_3 , 2 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТМА (вариант 3) и воду до общего объема 25 мл. В растворы помещали таблетки ППУ ($m \sim 0,025$ г), прожимали их стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 40 мин на механическом виброреснителе. Таблетки вынимали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, обрабатывали 0,5 мл 30% раствором ТБА-ОН (вариант 2), измеряли диффузное отражение при 530 нм на колориметре «Спектротон» и строили градуировочный график.

Сравнение характеристик разработанных методик (табл. 5.10) показывает, что они различаются по чувствительности, что связано с различными спектральными характеристиками сорбатов. Пределы обнаружения лежат в пределах 0,005 – 0,02 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,07.

Селективность определения оценили на примере III варианта методики. Определению 0,4 мкг/мл анилина не мешают, по крайней мере, 1000-кратные количества K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- и гуминовых кислот, 500-кратные – Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , равные количества 1- и 2-нафтола. Определению мешает фенол.

Таблица 5.10. Характеристики определения анилина в виде 4-нитрофенилазопроизводного с применением спектроскопии диффузного отражения ($V = 25$ мл, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г, $n = 3$, $P = 0,95$)

Вариант методики	Особенности определения	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл	S_{Γ}^*
I	ППУ обработали 0,5 мл 30% раствора ТБА	$y = 25,873c$	0,02 – 1,6	0,005	0,05
II	Без обработки ТБА	$y = 2,0104c$	0,10 – 1,60	0,030	0,04
III	$c_{\text{ЦТМА}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; без обработки ТБА	$y = 10,955c$	0,06 – 1,00	0,02	0,07

*для концентрации анилина 0,5 мкг/мл

На примере III варианта методики показано, что предел обнаружения анилина можно снизить за счет увеличения объема анализируемой пробы. Пределы обнаружения анилина снижаются от 0,02 до 0,01, 0,008 и 0,006 мкг/мл при увеличении объема анализируемой пробы от 25 до 50, 100 и 250 мл соответственно. Методика применена для анализа модельных растворов, приготовленных на основе вод разных типов (табл. 5.11).

Для построения градуировочных графиков в случае 1-нафтиламина в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 40 мкг соединения, затем последовательно добавляли по 2,5 мл $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора HCl, 1 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония и воду до общего объема 25 мл. В растворы помещали таблетки ППУ ($m \sim 0,025$ г), прожимали их стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 60 мин на механическом вибросмесителе. Таблетки вынимали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, измеряли диффузное отражение при 530 нм на колориметре «Спектротон» и строили градуировочный график.

Характеристики разработанной методики приведены в табл. 5.12. Из данных, приведенных в таблице, видно, что при изменении объема раствора от 25 мл до 250 мл предел обнаружения 1-нафтиламина уменьшается в 3 раза (с 2 до 0,7 нг/мл).

Таблица 5.11. Результаты определения анилина в модельных растворах, приготовленных на основе вод разных типов (III вариант методики; $V = 25$ мл, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г, $n = 3$, $P = 0,95$)

Объект	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
Дистиллированная вода	1,0	0,98±0,04	0,02
Минеральная вода «Воп Аква»	1,0	0,97±0,05	0,02
Водопроводная вода	1,0	0,95±0,04	0,02
Речная вода (р. Волга)	1,0	1,00±0,06	0,02
Морская вода (Азовское море)	1,0	0,92±0,09	0,04

Таблица 5.12. Аналитические характеристики определения 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводного с применением спектроскопии диффузного отражения ($n = 3$, $P = 0,95$)

Объем анализируемой пробы, мл	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл
25	$y = 17,4 c$	0,007 – 0,75	0,002
50	$y = 30,9 c$	0,004 – 0,4	0,001
100	$y = 47,5 c$	0,003 – 0,3	0,0009
250	$y = 56,3 c$	0,002 – 0,25	0,0007

Селективность определения 1-нафтиламина изучали на примере некоторых соединений, способных вступать в реакцию азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. Определению 0,25 мкг/мл 1-нафтиламина не мешают, по крайней мере, 1000-кратные количества фенола, 20-кратные – резорцина, 2-нафтола, 10-кратные – анилина и 1-нафтола. Методика применена для анализа модельных растворов, приготовленных на основе вод разных типов (табл. 5.13).

Применение ППУ для концентрирования и определения анилина и 1-нафтиламина в виде производных с НФД методом компьютерной цветометрии и тест-методом. Образцы ППУ после сорбции азопроизводных анилина и 1-нафтиламина интенсивно окрашены (рис. 5.13), что открывает возможность использования для определения этих соединений метода компьютерной цветометрии или проводить анализ в тест-варианте без использования какого-либо аналитического оборудования.

Полученные с помощью сканера файлы изображения элементов цветовых шкал ППУ для определения анилина и 1-нафтиламина были проанализированы по яркости в координатах R, G, B с помощью программы Adobe Photoshop 7.0.

Таблица 5.13. Результаты определения 1-нафтиламина в модельных растворах, приготовленных на основе вод разных типов ($V = 25$ мл, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г, $n = 3$, $P = 0,95$)

Объект	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
Дистиллированная вода	0,25	0,25±0,02	0,03
Водопроводная вода	0,25	0,22±0,04	0,07
Минеральная вода «Кармадон»	0,25	0,20±0,04	0,08
Речная вода (р.Волга)	0,25	0,26±0,03	0,05



Рис. 5.13. Цветовые шкалы для определения анилина (а) в отсутствие (1) и в присутствии ЦТМА (2), и 1-нафтиламина (б).

С увеличением концентрации 4-нитрофенилазопроизводного анилина и 1-нафтиламина, сопровождающегося увеличением интенсивности окраски таблетки, наблюдается уменьшение яркостей R, G, B-каналов. Полученные концентрационные зависимости описываются экспоненциальным уравнением первого порядка и могут быть использованы в качестве градуировочных.

В табл. 5.14 приведены аналитические характеристики определения анилина, 1-нафтиламина и суммарного содержания анилина и фенола с применением сканера. Результаты говорят о высокой чувствительности определения с использованием сканера и компьютерных программ обработки изображений.

Таблица 5.14. Цветовые каналы, параметры градуировочной зависимости и аналитические характеристики определения анилина и 1-нафтиламина с применением сканера и компьютерной обработки данных

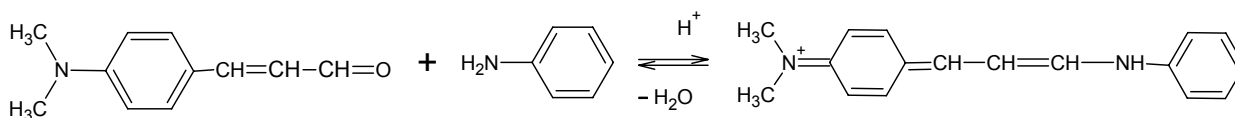
Амин	Цветовой канал	Параметры градуировочной зависимости вида $Y=Y_0+A \times \exp(-c/t)$			R^2	ДОС, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл
		Y_0	A	t			
Анилин (в отсутствие ЦТМА)	B	59	112	0,7	0,973	0,12 – 2	0,04
Анилин (в присутствии ЦТМА)	R	146	92	0,4	0,998	0,06 – 1	0,02
1-Нафтил-амин	G	70	131	0,3	0,991	0,06 – 2	0,02

Взаимодействие анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом.

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 [45, 47, 48, 50]. Представляло интерес изучить возможность использования *n*-диметиламинокоричного альдегида в качестве дериватирующего агента в сочетании с сорбционным концентрированием на пенополиуретанах. В рамках настоящей работы исследована возможность определения анилина по реакции конденсации с применением спектроскопии диффузного отражения после сорбционного концентрирования анилина в виде основания Шиффа на ППУ.

Основание Шиффа анилина, окрашенное в красный цвет, получали по реакции конденсации с *n*-диметиламинокоричным альдегидом в среде цитратного

буферного раствора (рН ~ 4), по методике, описанной в работах [45, 47]. Согласно этим работам, продукт конденсации анилина с ДМАКА образуется в соответствии со следующей схемой:



Спектр поглощения продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом приведен на рис. 5.13 (спектр 1). Он характеризуется наличием полосы поглощения при 400 нм. На основании литературных данных [45, 47] известно, что интенсивность окраски продукта реакции первичных ароматических аминов усиливается в присутствии ионов и мицелл ПАВ. Поэтому в настоящей работе изучено влияние додецилсульфата натрия (ДДС) на спектральные и сорбционные характеристики основания Шиффа анилина. Показано, что в присутствии ДДС наблюдается появление новой полосы поглощения в области 530 нм и ее увеличение по мере возрастания концентрации ДДС в растворе (рис. 5.14, спектры 2–8).

Сорбция иминопроизводных анилина на ППУ. Установлено, что продукт конденсации анилина с ДМАКА сорбируется на ППУ. При выборе условий сорбции основания Шиффа на ППУ учитывали тот факт, что ДМАКА, как было описано ранее (глава 2.4), вступает во взаимодействие с концевыми толуидиновыми группами ППУ в результате чего таблетка ППУ приобретает красную окраску. Последний факт может привести к осложнению интерпретации результатов исследований, а также повлиять на чувствительность определения анилина сорбционно спектроскопическим методом за счет увеличения величины контрольного опыта.

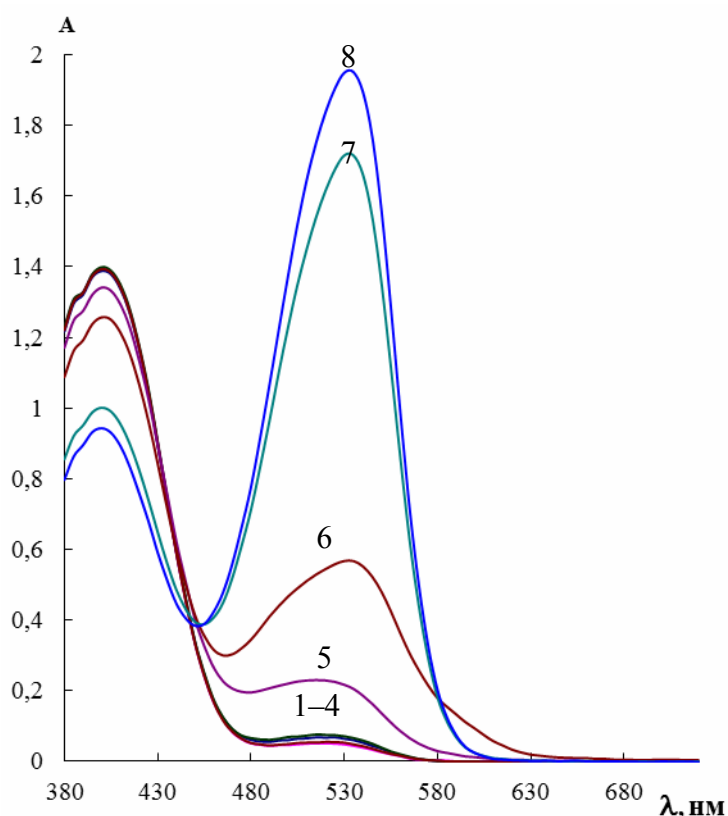


Рис. 5.14. Спектры поглощения водных растворов продукта конденсации анилина с ДМАКА в зависимости от концентрации ДДС. $c_{\text{ан}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; pH 4; $c_{\text{ДДС}} 10^3$, М: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), 1,0 (6), 2,5 (7), 5,0 (8).

Изучено влияние на сорбцию времени контакта фаз, pH, концентрации ДМАКА, анионного ПАВ. Результаты исследований приведены на рис. 5.15. Из представленных данных видно, что сорбционное равновесие устанавливается за 15 мин. Степень извлечения продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом в отсутствие ДДС не превышает 15%. Введение в сорбционную систему приводит к увеличению степени извлечения до $83 \pm 5\%$ ($n = 3$).

В то же время показано, что величина аналитического сигнала ($\Delta F = F_{\text{ан.}} - F_{\text{контр.}}$) достигает своего максимального значения через 5 мин после начала сорбции, а затем начинает уменьшаться. Это связано с протеканием в сорбционной системе конкурирующей гетерогенной химической реакции между ДМАКА и ППУ, в результате которой увеличивается величина $F_{\text{контр.}}$.

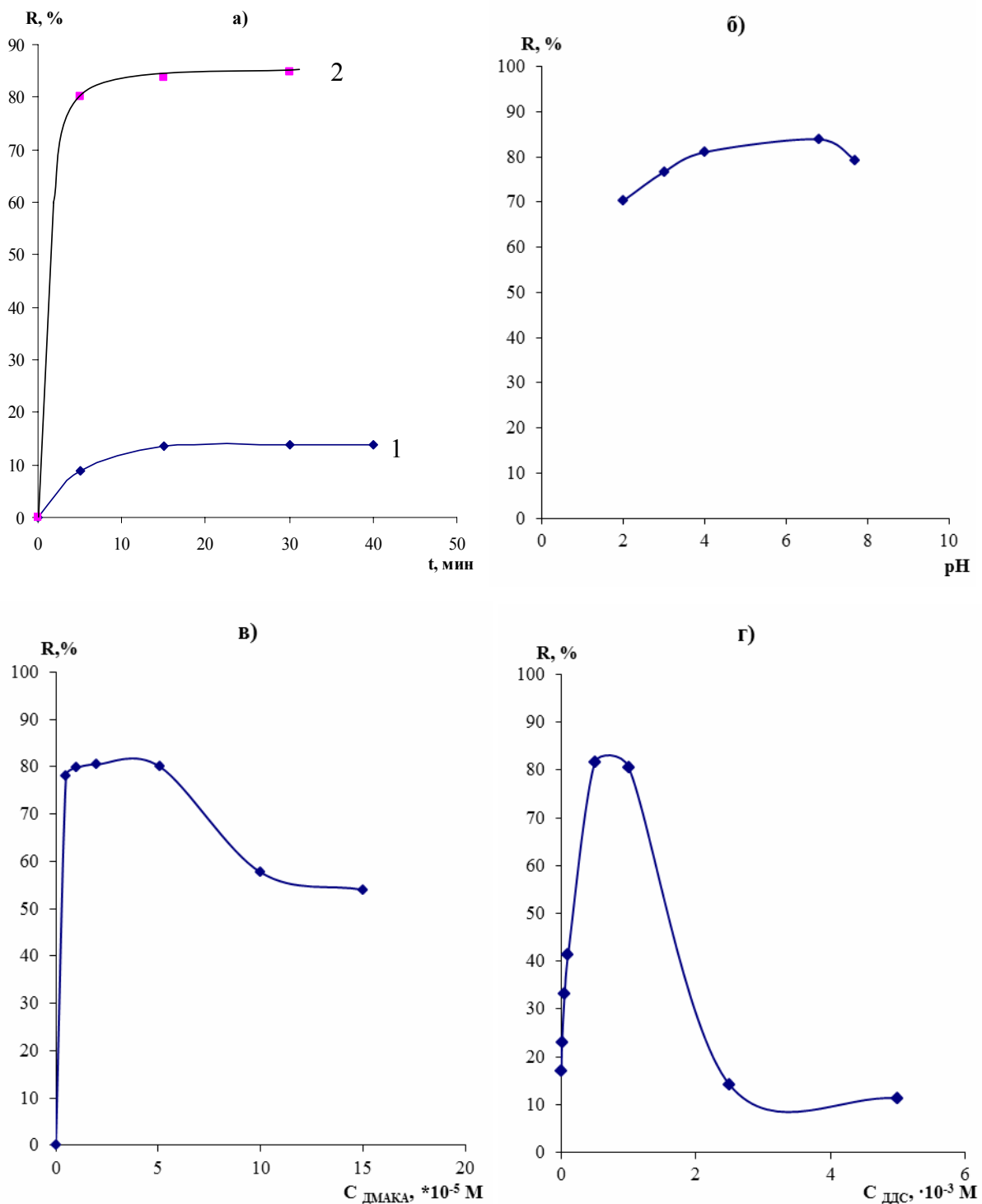


Рис. 5.15. Зависимость степени извлечения продукта конденсации анилина с ДМАКА на ППУ от времени контакта фаз (а): в отсутствие (1) и в присутствии ДДС (2); pH (б); концентрации ДМАКА (в) и концентрации ДДС (г). $c_{\text{ан}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М (а – г); $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М (а – б, г); $c_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М (а – в); pH 4 (а, в – г); $t = 5$ мин (б – г); $V = 25$ мл; $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г.

За счет разницы в скоростях протекания этих двух процессов (гетерогенная химическая реакция протекает медленней, чем сорбция на ППУ основания Шиффа) было установлено, что для достижения максимальной величины ΔF время контакта фаз не должно превышать 5 мин. При этом основание Шиффа сорбируется на 80%.

Исследовано влияние кислотности среды на сорбцию продукта реакции анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (рис. 5.15б). Сорбция максимальна в интервале рН от 4 до 7. Влияние концентрации *n*-диметиламинокоричного альдегида на сорбцию показано на рис. 5.15в. Как видно из рисунка, степень извлечения основания Шиффа увеличивается с увеличением концентрации *n*-диметиламинокоричного альдегида от 0 до $5 \cdot 10^{-6}$ М, остается неизменной до $2 \cdot 10^{-5}$ М, а затем уменьшается. Введение ДДС в систему приводит к увеличению степени извлечения продукта реакции анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (рис. 5.15г), которая достигает своего максимального значения ($80 \pm 5\%$) ($n = 3$) при концентрации ДДС $0,5 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ М ($t_{\text{сорб.}} = 5$ мин). Увеличение степени извлечения в присутствии ДДС связано, по-видимому, с увеличением гидрофобности сорбируемого соединения – хиноидной формы протонированного основания Шиффа после взаимодействия ее с анионом ДДС. При увеличении концентрации ДДС выше критической концентрации мицеллообразования наблюдается резкое снижение степени извлечения основания Шиффа, что, по-видимому, связано с протеканием в системе конкурирующего процесса солубилизации соединения мицеллами ПАВ.

Показано, что с помощью ДДС удастся эффективно влиять как на степень извлечения иминопроводного анилина, так и на его спектральные характеристики в фазе ППУ. Интенсивность окраски сорбатов сначала возрастает по мере увеличения концентрации ДДС, достигает своего максимального значения при концентрации ДДС равной $0,5 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}$ М, а затем начинает уменьшаться. На рис. 5.16 приведены спектры диффузного отражения сорбатов в отсутствие и в присутствии ДДС. Видно, что спектры различаются по амплитудам полос при 380 и 530 нм: в присутствии ДДС длинноволновая полоса поглощения увеличивается примерно в 3 раза.

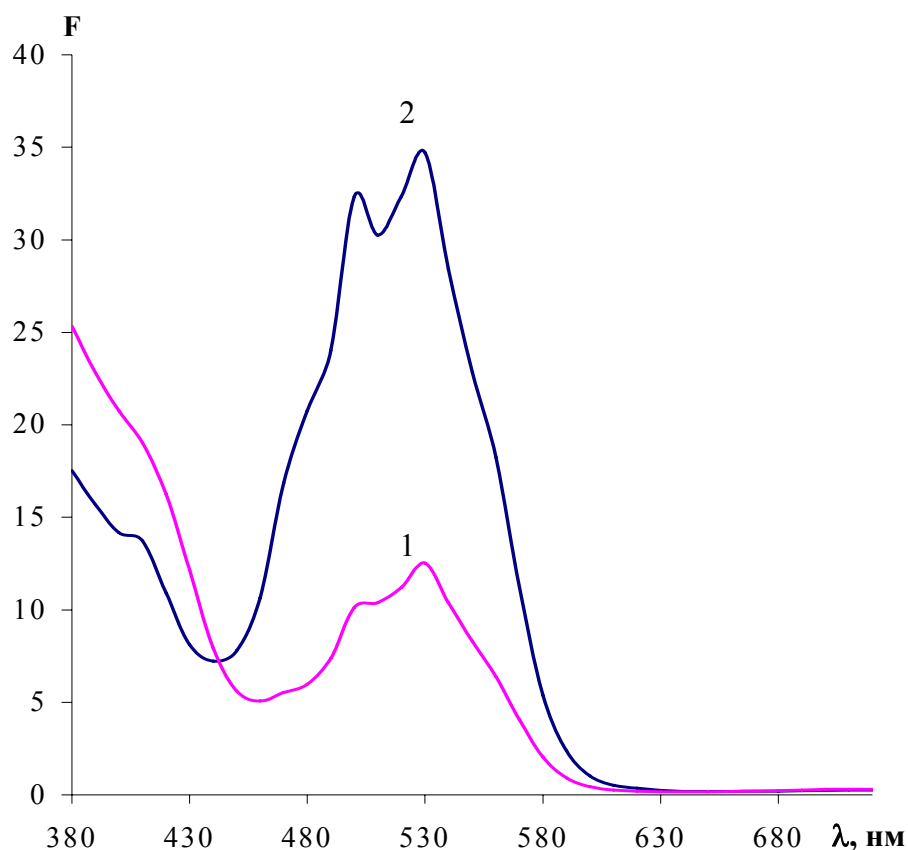


Рис. 5.16. Спектры диффузного отражения продукта конденсации анилина с ДМАКА в отсутствие (1) и в присутствии (2) ДДС. $c_{\text{ан}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М; рН 4; $t_{\text{сорб.}} = 5$ мин; $V = 25$ мл; $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г.

Применение ППУ для концентрирования и определения анилина в виде иминопроводного с ДМАКА. Полученные экспериментальные данные говорят о наличии возможности определения анилина в виде иминопроводного производного с ДМАКА непосредственно в фазе ППУ методом спектроскопии диффузного отражения.

Для построения градуировочных графиков в сосуды с притертыми пробками вводили от 0 до 62,5 мкг анилина, затем последовательно добавляли по 3 мл универсальной буферной смеси рН ~ 4, 5,2 мл $2,4 \cdot 10^{-4}$ М *n*-диметиламинокоричного альдегида и 2,0 мл $1,25 \cdot 10^{-2}$ М додецилсульфата натрия и воду до общего объема 25 мл. В растворы помещали таблетки пенополиуретана ($m \sim 0,025$ г), прожимали их стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали в течение 60 мин на механическом вибростмесителе. Таблетки вынимали, отжимали между

листами фильтровальной бумаги и измеряли диффузное отражение при 530 нм на колориметре «Спектротон». Характеристики разработанного способа определения приведены в табл. 5.15.

Из приведенных в таблице данных видно, что при увеличении объема раствора от 25 мл до 250 мл предел обнаружения анилина уменьшается с 0,1 до 0,03 мкг/мл. В отличие от способа определения анилина в виде 4-нитрофенилазопризводного, описанного ранее, эта методика позволяет определять анилин в присутствии по крайней мере 100-кратных количеств фенола, который не вступает в реакцию конденсации с ДМАКА. При анализе модельного раствора, содержащего 0,5 мкг/мл анилина и 50 мкг/мл фенола, найдено $0,46 \pm 0,05$ мкг/мл анилина ($n = 3, P = 0,95, s_r = 0,04$).

Таблица 5.15. Характеристики определения анилина в виде основания Шиффа с применением ППУ и спектроскопии диффузного отражения ($m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г, $n = 3, P = 0,95$)

Объем анализируемой пробы, мл	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл
25	$y = 6,952 \cdot c$	0,30 — 1,1	0,1
50	$y = 13,746 \cdot c$	0,15 — 1,0	0,05
100	$y = 20,194 \cdot c$	0,12 — 0,8	0,04
250	$y = 25,328 \cdot c$	0,09 — 0,6	0,03

5.3. 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. Интегральные показатели, и в частности, суммарное содержание родственных соединений, используют при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов, медицинских и сельскохозяйственных объектов. При контроле объектов окружающей среды используют такие показатели как химическое (ХПК) и биохимическое (БПК) потребление кислорода, общий органический углерод,

общее содержание летучих органических веществ, фенольный индекс, суммарное содержание тяжелых металлов и др.

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. Также изучены возможности спектрофотометрического определения суммарного содержания представителей класса сульфаниламидов с использованием в роли сорбента сверхсшитого полистирола (ССПС) и ССПС, модифицированного магнитными наночастицами Fe_3O_4 . Рассмотрим эти варианты детально.

Оценка суммарного содержания анилина и фенола. Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония, выбранный нами в качестве одного из дериватизирующих агентов для определения ароматических аминов, о чем говорилось в главе 5.2, не является селективным реагентом. Кроме ароматических аминов он может вступать в реакцию азосочетания с другими органическими соединениями и, в частности, с фенолом. Ранее в нашей лаборатории было показано, что 4-нитрофенилазопроизводное фенола сорбируется на ППУ [386].

Условия образования и сорбции 4-нитрофенилазопроизводных фенола [386] и анилина (настоящая работа) близки. Кроме того, из сравнения спектров диффузного отражения сорбированных 4-нитрофенилазопроизводных фенола и анилина (рис. 5.17) видно, что положения максимумов в спектрах различаются незначительно. С учетом этих данных мы предложили способ, позволяющий проводить скрининг вод на содержание указанных веществ. Способ основан на одновременном извлечении 4-нитрофенилазопроизводных из растворов, содержащих 0,4 М NaOH и $2 \cdot 10^{-4}$ М ЦТМА, и измерении диффузного отражения сорбатов при 530 нм.

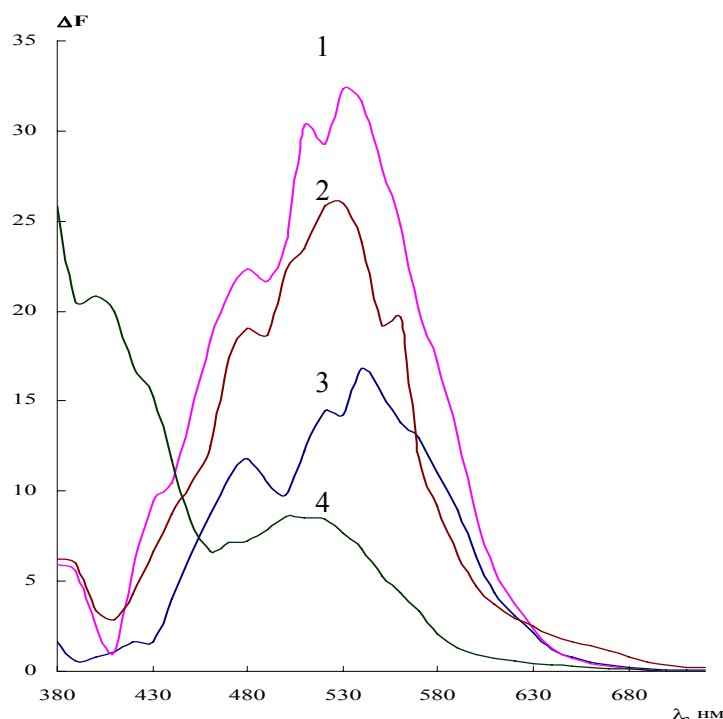


Рис. 5.17. Спектры диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводных фенола (1,3) и анилина (2,4) после сорбции на ППУ в присутствии ЦТМА из растворов NaOH (1, 2) и Na₂CO₃ (3, 4). $c_{\text{Ан}} = c_{\text{Ф}} = 1$ мкг/мл; $c_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М; $c_{\text{NaOH}} = 0,4$ М; $c_{\text{ЦТМА}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М (1, 2).

Для построения градуировочных графиков в сосуды с притертыми пробками вводили 1,25; 2,5; 5; 6,25; 7,5 мкг анилина (1 серия), 1,25; 2,5; 5; 6,25; 7,5 мкг фенола (2 серия) или 1,25; 2,5; 5; 6,25; 7,5 мкг анилина и 1,25; 2,5; 5; 6,25; 7,5 мкг фенола (3 серия). Затем последовательно в каждый сосуд добавляли по 2 мл $6,3 \cdot 10^{-3}$ М раствора тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония, 5 мл 1 М NaOH, 2 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТМА и воду до общего объема 25 мл. В растворы помещали таблетки ППУ ($m \sim 0,025$ г), удаляли пузырьки воздуха и проводили сорбцию в течение 60 мин на электромеханическом виброресителе. Таблетки вынимали, отжимали между листами фильтровальной бумаги. Диффузное отражение измеряли при 530 нм на колориметре «Спектротон». Характеристики определения анилина, фенола и суммарного содержания анилина и фенола в виде 4-нитрофенилазопроизводных приведены в табл. 5.16. Результаты анализа модельных смесей, содержащих одновременно анилин и фенол, в пересчете на анилин и фенол приведены в табл. 5.17.

Таблица 5.16. Характеристики определения анилина, фенола и суммарного содержания анилина и фенола в виде 4-нитрофенилазопроизводных с применением спектроскопии диффузного отражения ($V = 25$ мл, $n = 3$, $P = 0,95$)

Определяемый компонент	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции	ДОС, мкг/мл	c_{\min} , мкг/мл	s_r^*
Анилин	$y = 25,873 \cdot c$	0,9715	0,02 – 1,6	0,005	0,05
Фенол	$y = 39,096 \cdot c$	0,9894	0,01 – 0,8	0,003	0,05
Сумма анилина и фенола (1:1)	$y = 37 \cdot c$	0,9912	0,01 – 0,6	0,003	0,07

* Концентрации анилина и фенола 0,5 и 0,5 мкг/мл соответственно или суммарная концентрация анилина и фенола 0,5 мкг/мл ($c_{\text{Ан}} : c_{\text{Ф}} = 1:1$)

Таблица 5.17. Результаты определения анилина и фенола в модельных смесях ($V = 25$ мл, $n = 3$, $P = 0,95$)

Соотношение анилин : фенол	Введено, мкг/мл			Найдено, мкг/мл			
	Анилин	Фенол	Сумма	Анилин	s_r	Фенол	s_r
1:1	0,10	0,10	0,20	$0,29 \pm 0,01$	0,02	$0,19 \pm 0,008$	0,02
1:1	0,25	0,25	0,50	$0,74 \pm 0,09$	0,05	$0,49 \pm 0,07$	0,06
1:2	0,17	0,34	0,51	$0,69 \pm 0,01$	0,01	$0,45 \pm 0,01$	0,01
1:10	0,02	0,2	0,22	$0,37 \pm 0,01$	0,01	$0,25 \pm 0,04$	0,03
2:1	0,34	0,17	0,51	$0,73 \pm 0,03$	0,02	$0,48 \pm 0,02$	0,02
5:1	0,4	0,08	0,48	$0,76 \pm 0,03$	0,02	$0,50 \pm 0,02$	0,02
10:1	0,5	0,05	0,55	$0,66 \pm 0,07$	0,04	$0,44 \pm 0,05$	0,05
10:1	0,2	0,02	0,22	$0,27 \pm 0,04$	0,06	$0,18 \pm 0,03$	0,07

Из представленных данных видно, что в большинстве случаев (за исключением сильного превышения содержания анилина, когда соотношение массовых концентраций анилин : фенол составляет 10 : 1) наиболее адекватно суммарное содержание двух этих соединений выражается в терминах массовой концентрации фенола. Способ позволяет осуществлять быстрый скрининг вод на наличие этих нормируемых компонентов.

Оценка суммарного содержания сульфаниламидов с использованием ССПС и ССПС, модифицированного магнитными наночастицами Fe_3O_4 . В рамках второго направления исследований в роли перспективных сорбентов для группового извлечения ряда органических соединений в сочетании с последующим определением методом спектрофотометрии рассмотрены немодифицированный сверхсшитый полистирол (ССПС) и ССПС, модифицированный магнитными наночастицами Fe_3O_4 , как сорбент для магнитной твердофазной экстракции.

Сверхсшитый полистирол выгодно отличается от многих других полимерных сорбентов своей развитой поверхностью, высокой механической стабильностью, сочетанием гидрофобности и смачиваемости водой, прочностью полимерной сетки, высоким сродством к полярным органическим соединениям, развитой нанопористой структурой, которая позволяет считать его сорбентом ограниченного доступа, и другими уникальными свойствами [392 – 398]. Высокие степени извлечения, достигаемые на этом сорбенте для представителей различных классов органических соединений, отличающихся полярностью, природой и числом заместителей, делают его крайне привлекательным с точки зрения группового извлечения широкого спектра веществ с целью определения суммарного содержания отдельных групп [399 – 403].

В качестве определяемых соединений в нашей работе выбраны представители широко известного класса антибактериальных препаратов – сульфаниламиды. Высокая эффективность сульфаниламидных препаратов и относительно низкая стоимость стимулировала их повсеместное распространение в ветеринарной практике. Сульфаниламиды используют в ветеринарии не только для борьбы с инфекционными заболеваниями, их часто добавляют в корма животных в

качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных животных для повышения продуктивности животноводства и птицеводства.

Систематическое поступление в организм человека сульфаниламидов с продуктами питания крайне вредно, поскольку они могут оказывать нежелательные эффекты, чаще всего в виде возникновения аллергических реакций, дисбактериозов, подавлять активность некоторых ферментов, изменять микрофлору кишечника, способствовать распространению устойчивых форм патогенных микроорганизмов. Кроме того, имеются сведения о гемотоксичности и канцерогенных свойствах некоторых сульфаниламидных препаратов, в частности, сульфаметазина [404]. Широкое, а зачастую и неконтролируемое применение сульфаниламидов в ветеринарной практике обуславливает потенциальную возможность присутствия остаточных количеств этих препаратов в животноводческой продукции и представляет потенциальную угрозу здоровью людей. В большинстве стран утверждены предельно допустимые концентрации (ПДК) сульфаниламидов в продуктах питания, которые составляют 100 мкг/кг мяса, меда и 100 мкг/л молока [404].

В связи с этим существует проблема определения сульфаниламидов и в объектах окружающей среды: сточных водах фармацевтических и сельскохозяйственных производств, поверхностных и подземных водах, почвах. Систематизированы данные по определению сульфаниламидов в продуктах питания [405 – 409], лекарственных препаратах и биологических жидкостях [410] с применением различных вариантов иммунохимических методов [405 – 407], капиллярного электрофореза [408] и ВЭЖХ [409, 410].

Пробоподготовка является ключевой стадией, предшествующей определению сульфаниламидов в различных объектах [411]. Ее проводят с целью извлечения СА из различных матриц, для устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов и снижения пределов обнаружения. Важная проблема, с которой часто сталкиваются исследователи при выделении и концентрировании сульфаниламидов, связана с их невысокой гидрофобностью и заключается в том, что степени извлечения этих соединений в большинстве случаев низки. Кроме того, очень важно выделять СА из различных матриц без

изменения их природы, что в свою очередь предъявляет жесткие требования к выбору и соблюдению условий концентрирования.

Ранее в результате изучения сорбции сульфаниламидов на ССПС из водных растворов в работах нашей научной группы было установлено, что данный полимерный сорбент характеризуется высоким сродством к соединениям этого класса (логарифмы коэффициентов распределения $\lg D = 2,6 \div 4,1$; константы сорбционного равновесия $K = (1,1 \div 4,9) \times 10^4$ л/моль) [412, 413]. Сорбционное равновесие устанавливается быстро – не более 20 мин, а максимальные степени извлечения соединений достигаются в широкой области рН 3 – 10. Представляло интерес изучить влияние матрицы реального объекта, на примере молока, на извлечение сульфаниламидов ССПС и оценить возможность применения этого сорбента для прямой сорбции сульфаниламидов из молочной продукции без существенной пробоподготовки.

В настоящей работе изучена сорбция ряда сульфаниламидов на немодифицированном ССПС из цельного молока и смесей молока с водой [414]. Для проведения исследований выбраны сульфаниламид (САМ), сульфаметазин (СМТ), сульфаметоксазол (СМЗ), сульфаметоксипиридазин (СМП) и сульфаклорпиридазин (СХП) – представители класса сульфаниламидов, отличающиеся природой заместителя и полярностью. Их формулы приведены в табл. 1.4.

Пробоподготовка молока включала охлаждение до 2 – 3 °С и центрифугирование при 4000 об/мин в течение 10 мин, которое приводило к формированию тонкого верхнего жирового слоя, среднего водного и небольшого количества нижнего осадочного слоя. Средний слой использовали непосредственно для осуществления сорбции. После промывания сорбентов водой, элюирование сульфаниламидов осуществляли ацетонитрилом.

На примере СМЗ показано, что степени извлечения сульфаниламидов из разбавленного водой молока (1:1) возрастают с увеличением массы сорбента – степень извлечения СМЗ возросла с 84 до 94 % при увеличении массы ССПС с 0,01 до 0,02 г; при дальнейшем увеличении массы сорбента до 0,03 г эта величина менялась слабо. При увеличении объема анализируемого раствора процент

сорбции уменьшается. Степени извлечения на ССПС из разбавленного и цельного молока практически не отличаются и в случае СМЗ составляют 94 ± 8 и 92 ± 9 % соответственно (табл. 5.18).

Сорбцию других сульфаниламидов из цельного молока изучали в аналогичных условиях ($m_{\text{СПС}} = 0,02$ г, $V = 10$ мл, $t = 30$ мин). Как видно из результатов, представленных в табл. 5.19, степени извлечения составляют 89 – 93 % для всех изученных соединений за исключением наиболее гидрофильного (параметр Ханша $\log P = -0,72$) сульфаниламида, для которого эта величина составила 46 %. Здесь, однако, стоит сразу сказать, что величина сорбции сульфаниламида может быть повышена путем увеличения массы сорбента, как это было продемонстрировано на примере СМЗ в табл. 5.18.

Таблица 5.18. Степени извлечения (R, %) для 5 мкг СМЗ на ССПС из разбавленного (1:1) молока ($n=3$, $P=0,95$)

$m_{\text{СПС}}$, г ($V = 10$ мл)	R, %	V , мл ($m_{\text{СПС}} = 0,02$ г)	R, %
0,01	84 ± 9	5	95 ± 7
0,02	94 ± 8	10	94 ± 8
		10*	92 ± 9
0,03	96 ± 7	20	82 ± 6

* Сорбционное извлечение из 10 мл цельного (неразбавленного) молока

Таблица 5.19. Степени извлечения (R, %) сульфаниламидов на ССПС из цельного молока ($m_{\text{СПС}} = 0,02$ г, $n=3$, $P=0,95$)

Соединение	$c = 0.5$ мкг/мл, $V = 10$ мл		$c = 0.1$ мкг/мл, $V = 25$ мл	
	R, %	s_r	R, %	s_r
Сульфаниламид	46 ± 5	0,04	31 ± 3	0,04
Сульфаметоксипиридазин	89 ± 8	0,04	81 ± 9	0,04
Сульфаметазин	91 ± 7	0,03	85 ± 8	0,04
Сульфаметоксазол	92 ± 9	0,04	85 ± 8	0,03
Сульфаклорпиридазин	93 ± 6	0,03	88 ± 7	0,04

Таким образом, полученные данные указывают на хорошие перспективы использования ССПС для группового извлечения сульфаниламидов как перед определением их суммарного содержания, так и перед определением индивидуальных соединений такими методами, как, например, ВЭЖХ.

Помимо выбора способа концентрирования, обеспечивающего наиболее полное и представительное извлечение соединений из пробы, экологически безопасного и простого в исполнении, важным вопросом при решении задач суммарного определения веществ является выбор подходящего метода их определения. Основными характеристиками этого метода, по возможности, должны быть простота в исполнении, экологическая безопасность, доступность и невысокая стоимость, что является залогом его успешного внедрения в практику химического анализа. Кроме того, важным моментом является адекватная корреляция аналитического сигнала в этом методе с суммарным содержанием определяемых компонентов. Одним из перспективных в этом отношении методов химического анализа является спектрофотометрия.

В рамках данной работы для спектрофотометрического определения сульфаниламидов после элюирования с ССПС выбран способ, основанный на их взаимодействии с ДМАКА в среде ацетонитрила, приводящем к образованию интенсивно окрашенных оснований Шиффа. Реакцию проводили в следующих условиях: $c_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ M}$, $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, содержание воды в ацетонитриле – 5 % об., $t = 10 \text{ мин}$. На рис. 5.18 приведены спектры поглощения образующихся в этих условиях красно-фиолетовых продуктов взаимодействия. Из рисунка видно, что спектральные характеристики оснований Шиффа близки ($\lambda = 540 \text{ нм}$, $\epsilon = (5 \div 7) \cdot 10^4$), что создает хорошую основу для их использования в роли аналитической формы при определении суммарного содержания сульфаниламидов.

Градуировочные графики строили как для индивидуальных сульфаниламидов, так и для их смеси. Некоторые аналитические характеристики определения приведены в табл. 5.20. Как видно из представленных данных, пределы обнаружения сульфаниламидов не превосходят 0,05 мкг/мл, что свидетельствует о высокой чувствительности определения. Пределы обнаружения, рассчитанные с учетом концентрирования на ССПС, лежат ниже ПДК сульфаниламидов в молоке, которая составляет 100 мкг/л, что говорит о применимости предлагаемой процедуры для осуществления контроля качества этой продукции.

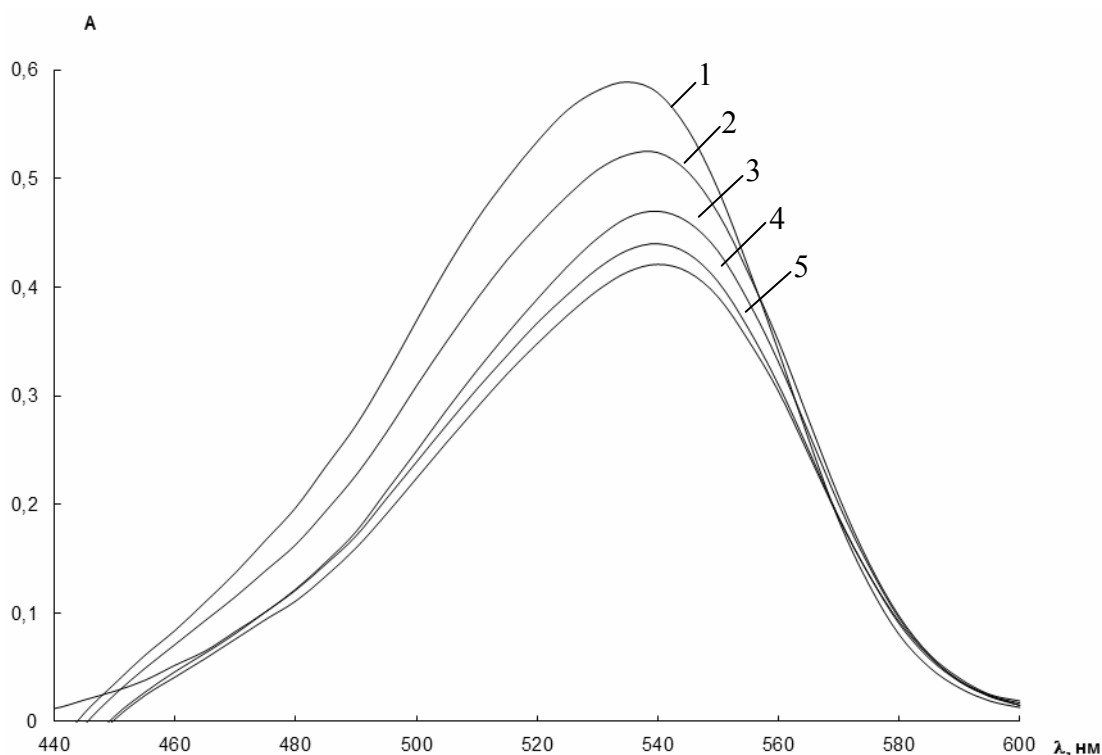


Рис. 5.18. Спектры поглощения продуктов конденсации в ацетонитриле ДМАКА с САМ (1), СМЗ (2), СМП (3), СХП (4) и СМТ (5). $c = 8 \cdot 10^{-6}$ М, $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{НСИ}} = 0,02$ М, содержание воды в ацетонитриле – 5 % об.

Таблица 5.20. Уравнения градуировочных зависимостей, диапазоны определяемых содержаний и пределы обнаружения сульфаниламидов и их смеси при спектрофотометрическом определении с помощью ДМАКА

Соединение	Уравнение градуировочной зависимости (с, мкг/мл)	R^2	ДОС, мкг/мл	c_{min} , мкг/мл	c_{min}^* , мкг/мл
Сульфаниламид	$y = 0,430 c$	0,9904	0,07–2	0,02	0,02
Сульфаметоксазол	$y = 0,229 c$	0,9995	0,1–3	0,04	0,02
Сульфаметоксипиридазин	$y = 0,223 c$	0,9875	0,1–3	0,03	0,02
Сульфаклорпиридазин	$y = 0,222 c$	0,9909	0,1–3	0,04	0,02
Сульфаметазин	$y = 0,200 c$	0,9985	0,2–3	0,05	0,03
СХП, СМЗ, СМТ (1:1:1)	$y = 0,215 c$	0,9984	0,2–3	0,05	0,03

* рассчитаны с учетом концентрирования на ССПС ($V = 10$ мл, $m_{\text{ССПС}} = 0,02$ г)

Следует отметить, что даже сульфаниламид, который характеризуется наименьшей степенью извлечения на ССПС, показывает предел обнаружения, сравнимый с другими представителями рассматриваемого класса соединений, что является следствием его более высокого млярного коэффициента поглощения и меньшей молярной массы.

Когда речь идет об определении суммарного содержания компонентов, всегда встает вопрос, в терминах каких единиц следует его выразить. Особенно насущным становится этот вопрос, если градуировочные графики, отвечающие разным анализируемым соединениям в пределах исследуемой группы, отличаются. Чтобы попытаться ответить на этот вопрос в рамках рассматриваемой темы, было проведено исследование с модельными смесями на основе СХП, СМЗ и СМТ. Выбор именно этих сульфаниламидов был связан с тем, что эти соединения, как правило, наиболее часто детектируют в молоке. Исследование проводили без предварительного концентрирования на ССПС. С целью выбора «стандартной системы», обеспечивающей оценку суммарного содержания сульфаниламидов с минимальными систематическими ошибками изучали как индивидуальные сульфаниламиды, так и их смеси различного состава. Результаты представлены в табл. 5.21. На основании полученных результатов можно заключить, что наименьшими относительными погрешностями (-2.7 – 7.8%) характеризуется случай, когда в роли «стандартной системы», в терминах которой выражается суммарное содержание компонентов, выступает смесь сульфаниламидов состава 1:1:1.

Возможности использования предлагаемого способа при анализе цельного молока продемонстрированы на примере определения СМЗ и суммы СМЗ, СХП и СМТ в образце молока «Домик в деревне» (массовая доля жира 3,5 %) методом «введено-найдено». Результаты представлены в табл. 5.22. Они свидетельствуют о хорошей правильности и воспроизводимости определения.

Таблица 5.21. Спектрофотометрическое определение суммарного содержания сульфаниламидов в их модельных смесях на основе СХП, СМЗ и СМТ

№ смеси	Введено, мкг/мл		Найдено в пересчете на указанную «стандартную систему»*, мкг/мл (Относительная погрешность, %)			
	Состав смеси: СМЗ:СХП:СМТ (с, мкг/мл)	Суммарное содержание	a	b	c	d
1	0,033:0,033:0,033	0,10	0,13 (30,0)	0,12 (20,0)	0,13 (30,0)	0,14 (40,0)
2	0:0,30:0,60	0,90	0,90 (0,0)	0,85 (-5,6)	0,87 (-3,3)	0,97 (7,8)
3	0,30:0:0,60	0,90	0,89 (-1,1)	0,84 (-6,7)	0,86 (-4,4)	0,95 (5,6)
4	0,60:0,30:0	0,90	0,97 (7,8)	0,91 (1,1)	0,94 (4,4)	1,04 (15,6)
5	0,30:0,30:0,30	0,90	0,92 (2,2)	0,86 (-4,4)	0,89 (-1,1)	0,98 (8,9)
6	0,60:0,30:0,30	1,20	1,28 (6,7)	1,20 (0,0)	1,24 (3,3)	1,37 (14,2)
7	0,30:0,60:0,30	1,20	1,26 (5,0)	1,18 (-1,7)	1,21 (0,8)	1,35 (12,5)
8	0,30:0,30:0,60	1,20	1,28 (6,7)	1,20 (0,0)	1,24 (3,3)	1,37 (14,2)
9	0,90:0,30:0,30	1,50	1,56 (4,0)	1,46 (-2,7)	1,50 (0,0)	1,67 (11,3)
10	0,30:0,90:0,30	1,50	1,55 (3,3)	1,46 (-2,7)	1,50 (0,0)	1,66 (10,7)
11	0,50:0,50:0,50	1,50	1,46 (-2,7)	1,37 (-8,7)	1,41 (-6,0)	1,56 (4,0)
12	0,30:0,30:1,20	1,80	1,77 (-1,7)	1,67 (-7,2)	1,71 (-5,0)	1,90 (5,6)
13	0,30:0,60:0,90	1,80	1,78 (-1,1)	1,68 (-6,7)	1,72 (-4,4)	1,91 (6,1)

* «Стандартная система»: a – смесь СМЗ:СХП:СМТ (1:1:1); b – СМЗ; c – СХП; d – СМТ.

Таблица 5.22. Проверка правильности спектрофотометрического определения СМЗ и смеси сульфаниламидов в образце молока «Домик в деревне» (массовая доля жира 3,5 %) ($V = 10$ мл, $n = 3$, $P = 0,95$)

Анализируемый образец	Введено, мкг/мл	V , мл	Найдено, мкг/мл	$c_{\text{найд.}}/c_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_r , %
Цельное молоко с добавкой СМЗ	0	25	0	-	-
	0,10	25	$0,10 \pm 0,02$	100	9
	0,20	10	$0,22 \pm 0,05$	110	10
Цельное молоко с добавкой СМЗ, СХП и СМТ	0	25	0	-	-
	0,10	25	$0,08 \pm 0,02$	80	10
	0,20	10	$0,24 \pm 0,08$	120	10

В настоящее время в аналитической практике все более широкое применение находит метод выделения и очистки веществ, известный как магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) [415 – 418]. Суть метода МТФЭ заключается в сорбции целевых аналитов на магнитном сорбенте и отделении сорбента путем наложения магнитного поля и удаления жидкой фазы сливанием. После снятия внешнего магнитного поля сорбент мгновенно теряет свои магнитные свойства и вновь переходит в суспензию. По сравнению с традиционным вариантом ТФЭ, метод МТФЭ обладает рядом преимуществ, таких как простота, экспрессность, уменьшение потерь на стадии пробоподготовки. В ряде случаев с помощью метода МТФЭ удастся проводить выделение аналитов из таких сложных объектов, как почва, молоко, мед или яйца без предварительного отделения компонентов матрицы.

Благодаря этим достоинствам метод МТФЭ находит сегодня применение для выделения и концентрирования соединений различной природы из многих объектов, отличающихся по составу и сложности матрицы [419 – 425]

Удобным магнитным материалом для получения сорбентов с магнитными свойствами являются наноразмерные частицы Fe_3O_4 (НЧ Fe_3O_4), что обусловлено простотой синтеза этих наночастиц и высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками [426]. Магнитные сорбенты на основе Fe_3O_4 получают путем направленной модификации их поверхности [419, 427], в том числе в условиях микроволнового нагрева [428, 429]. Для повышения агрегативной устойчивости магнетита и придания ему гидрофобных свойств поверхность Fe_3O_4

модифицируют поверхностно-активными веществами или органическими кислотами. Распространенным способом является покрытие магнитного ядра слоем силикагеля, оксидов металлов или полимеров, в том числе полимеров с молекулярными отпечатками, в результате чего образуются частицы типа “ядро-оболочка” (core-shell nanoparticles) [430 – 432]. К числу эффективных магнитных сорбентов относятся наноконкомпозиты, в которых наночастицы оксидов железа внедрены в матрицу углеродных [433] или полимерных [434] сорбентов.

В настоящей работе магнитный ССПС (ССПС/ Fe_3O_4) изучен в роли сорбента для МТФЭ сульфаниламидов [435].

Для изучения сорбции сульфаниламидов навески сорбента ССПС/ Fe_3O_4 ($0,020 \pm 0,001$ г) помещали в пробирки с притертыми пробками, добавляли раствор исследуемого вещества и встряхивали на электромеханическом вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора магнитной сепарацией и определяли концентрацию исследуемого соединения в равновесной водной фазе спектрофотометрическим методом по собственному поглощению в УФ области. Перед десорбцией сорбент промывали 5 мл воды. Десорбцию проводили в ультразвуковой ванне в течение 5 мин двумя порциями ацетонитрила, метанола или смеси этих растворителей (1:1) по 1 мл. Сульфаниламиды определяли в ацетонитрильном элюате по реакции с ДМАКА, описанной ранее.

При выборе условий выделения и концентрирования сульфаниламидов варьировали массу сорбента, время установления равновесия, рН раствора, а также состав элюента. Как видно из данных, представленных на рис. 5.19а, степени извлечения монотонно возрастают при увеличении массы магнитного сорбента от 5 до 20 мг и остаются одинаковыми при дальнейшем увеличении массы сорбента до 40 мг. Сорбционное равновесие устанавливается в течение 5–10 мин контакта фаз (рис. 5.19б). Характер зависимости степени извлечения от рН (рис. 5.19в) указывает на то, что сульфаниламиды сорбируются на магнитном ССПС в молекулярной форме – максимальная сорбция наблюдается в области ее доминирования в интервале рН 3 – 6. Изотермы сорбции (рис. 5.19г) свидетельствуют о высоком сродстве магнитного ССПС к этим соединениям. В интервале равновесных концентраций 0,002–0,58 мМ изотермы сорбции описываются уравнением Лэнгмюра. Величины предельной адсорбции варьируют от 0,5 до 0,6 ммоль/г.

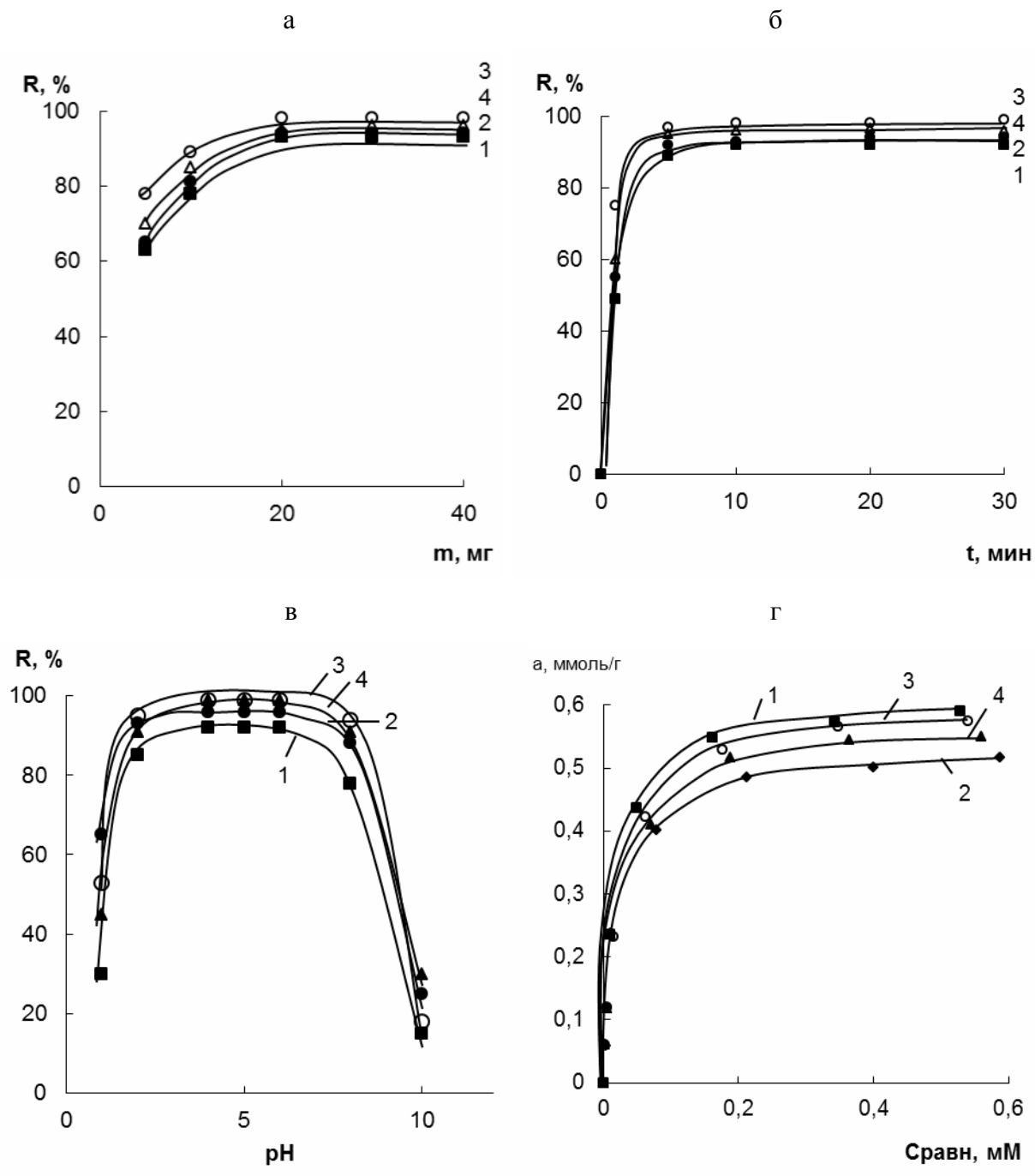


Рис. 5.19. Зависимости степеней извлечения СМП (1), СХП (2), СМЗ (3) и СМТ (4) на ССПС/Fe₃O₄ от массы сорбента (а), времени контакта фаз (б), рН (в); и изотермы сорбции этих сульфаниламидов (г).

$V = 25$ мл, $m_{\text{сорб}} = 20$ мг (б, в, г), $t = 10$ мин (а, в, г), рН ~ 5 (а, в, г).

При выборе условий десорбции в качестве элюентов использовали ацетонитрил, метанол и смесь этих растворителей. Из данных, приведенных в табл. 5.23, видно, что ацетонитрил и смесь ацетонитрила с метанолом (1:1) десорбируют сульфаниламиды количественно (на 95–99%). Для дальнейших исследований в качестве элюента был выбран ацетонитрил.

Проверена применимость ССПС/Fe₃O₄ для извлечения сульфаниламидов из неразбавленного молока [435, 436]. Из данных, приведенных в табл. 5.24, видно, что степени выделения сульфаниламидов из 10 и 25 мл примерно одинаковы и составляют 91 – 98 %, а при увеличении объема до 50 мл наблюдается незначительное их уменьшение до 80 – 86%. Полученные результаты указывают на то, что магнитный ССПС, также как немодифицированный ССПС, можно использовать для группового выделения и концентрирования соединений этого класса из неразбавленного молока. Предложенный способ выгодно отличается от описанных в литературе отсутствием стадии депротеинизации, экспрессностью и возможностью сочетания со спектрофотометрическим определением этих соединений непосредственно в ацетонитрильном элюате, о чем говорилось ранее. Аналитические характеристики определения индивидуальных сульфаниламидов и их суммы после сорбционного концентрирования из 25 мл неразбавленного молока на ССПС/Fe₃O₄ приведены в табл. 5.25.

Таблица 5.23. Степени десорбции (R, %) сульфаниламидов с магнитного сорбента ССПС/Fe₃O₄ различными элюентами ($m_{CA} = 25$ мкг, десорбция: 1 мл×2 раза, $n = 3$, $P = 0,95$)

Сульфаниламид	R, %		
	Ацетонитрил	Метанол	Ацетонитрил : метанол (1:1)
Сульфаметоксипиридазин	97±5	87±6	96±5
Сульфаклорпиридазин	95±6	94±5	95±6
Сульфаметоксазол	98±4	97±5	97±4
Сульфаметазин	99±3	98±3	98±5

Таблица 5.24. Степени выделения (R, %) сульфаниламидов из неразбавленного молока на магнитном сорбенте ССПС/Fe₃O₄ в зависимости от объема пробы ($m_{\text{сорб}} = 0,02$ г, $c_{\text{СА}} = 0,1$ мкг/мл, $t = 10$ мин, элюент – 2 мл ацетонитрила, $n=3$, $P=0,95$)

Сульфаниламид	R, %		
	10 мл	25 мл	50 мл
Сульфаметоксипиридазин	93±7	91±5	80±8
Сульфаклорпиридазин	95±5	93±7	85±6
Сульфаметоксазол	98±3	93±7	81±8
Сульфаметазин	96±5	95±5	86±4

Таблица 5.25. Аналитические характеристики определения индивидуальных сульфаниламидов и их суммы после сорбционного концентрирования из 25 мл неразбавленного молока на магнитном сорбенте ССПС/Fe₃O₄

Сульфаниламид	Уравнение градуировочного графика (мкг/мл)	R ²	ДОС, мкг/мл	c _{min} , мкг/мл
Сульфаметоксипиридазин	$y=1,194x$	0,9895	0,03–2	0,01
Сульфаклорпиридазин	$y=1,027x$	0,9928	0,03–2	0,01
Сульфаметоксазол	$y=1,193x$	0,9663	0,03–2	0,01
Сульфаметазин	$y=0,936x$	0,9977	0,03–2	0,01
Смесь СМП:СХП:СМЗ:СМТ=1:1:1:1	$y=1,095x$	0,9985	0,03–2	0,01

* * *

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. При этом встают задачи как отдельного определения соединений, так и определения суммарного содержания родственных соединений или 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.

В настоящей работе предложены новые варианты гетерогенных аналитических систем, сочетающие концентрирование органических соединений на сорбентах различной природы, таких как пенополиуретан, сверхсшитый полистирол, магнитный сверхсшитый полистирол, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия, с последующим определением методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, направленные на решение конкретных задач. Основными критериями выбора того или иного сочетания при решении конкретной задачи являются эффективность сорбции аналитов, близость или отличие спектральных характеристик аналитических форм, простота десорбции сконцентрированных аналитов или возможность регистрации аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента, удобство реализации анализа, экологическая безопасность и невысокая стоимость.

Разработаны способы сорбционно-спектроскопического определения флавоноидов, пищевых красителей, ароматических аминов и сульфаниламидов, в том числе способы определения суммарного содержания соединений.

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 спектроскопии диффузного отражения 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.

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 спектрометру диффузного отражения. Помимо сканера, предложено использовать для этих целей цифровой фотоаппарат и мини-спектрофотометр – калибратор мониторов [140, 437 – 440]. Важными достоинствами этих устройств, определяющими перспективы их применения в химическом анализе, являются доступность, невысокая стоимость, экспрессность, компактность, легкость адаптации к измерениям в полевых условиях, возможность регистрации сигнала маленьких образцов.

6.1. Общие сведения об использовании устройств цифровой регистрации изображений в аналитической химии

С распространением цифровой фотографии, настольных сканеров и программ цифровой обработки изображений появился быстрый, объективный и автоматизированный способ оценки цветометрических характеристик окрашенных образцов [441 – 443]. Полученный в результате сканирования или

фотографирования файл изображения может быть автоматически с использованием стандартных программ, прилагаемых к сканеру, проанализирован по характеристикам цветности.

Согласно основному закону учения о цвете [441, 443 – 445], любой цвет может быть представлен в виде суммы трех линейно независимых компонентов. В зависимости от выбора базисных компонентов выделяют различные цветиметрические системы – RGB, CMY(K), XYZ, Lab, HSB и другие. Современные цифровые устройства в качестве основных цветов используют чаще всего красный (R), зеленый (G) и синий (B), отвечающие трем монохроматическим излучениям с длинами волн 700,0; 546,1 и 435,8 нм соответственно [446]. Цвет определенного оттенка и интенсивности можно получить, варьируя относительные количества (интенсивности, яркости) этих трех составляющих. В данном случае говорят о представлении цвета в цветовой системе RGB.

Математически это можно выразить следующей формулой:

$$A(\text{RGB}) = r \cdot R + g \cdot G + b \cdot B$$

где **A(RGB)** — итоговый цвет, получаемый смешением красного, зеленого и синего излучений; **R**, **G**, **B** — соответствующие основные цвета; *r*, *g*, *b* — их интенсивности [443].

А графически трехкоординатное цветовое пространство RGB может быть представлено в виде куба, грани которого образованы базисными векторами **R**, **G**, **B**, а вершины соответствуют положению чистых цветов: красного, зеленого, синего и образуемых в результате их смешения желтого (**Y**), пурпурного (**M**) и голубого (**C**). Точка начала координат соответствует положению черного цвета (**K**). На другом конце диагонали куба, представляющей собой ось нейтральных цветов, располагается белый цвет (**W**) (рис. 6.1).

Другие цветиметрические системы, упомянутые выше, связаны с цветиметрической системой RGB и друг с другом путем преобразования координат. Например, переход от основных цветов к условным цветам XYZ может быть осуществлен с помощью матричного уравнения [443]:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,49000 & 0,31000 & 0,20000 \\ 0,17697 & 0,81240 & 0,01063 \\ 0,00000 & 0,01000 & 0,99000 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix},$$

координаты Lab в свою очередь связаны с координатами XYZ следующим образом:

$$L = 116 \cdot f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - 16$$

$$a = 500 \cdot \left[f\left(\frac{X}{X_0}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) \right], \text{ где } f(t) = \begin{cases} t^{1/3}, & t > 216/24389 \\ \frac{24389/27 \cdot t + 16}{116}, & t \leq 216/24389 \end{cases}$$

$$b = 200 \cdot \left[f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_0}\right) \right]$$

В современных программах для работы с изображениями (графических редакторах), позволяющих осуществлять различные операции разложения цвета на составляющие и синтеза цвета из составляющих, информация о цвете пикселя (элемента изображения) может быть представлена в виде чисел, например из интервала 0 – 255, характеризующих вклад того или иного основного цвета – R, G и B. Иногда в этом случае говорят о яркости того или иного цветового канала.

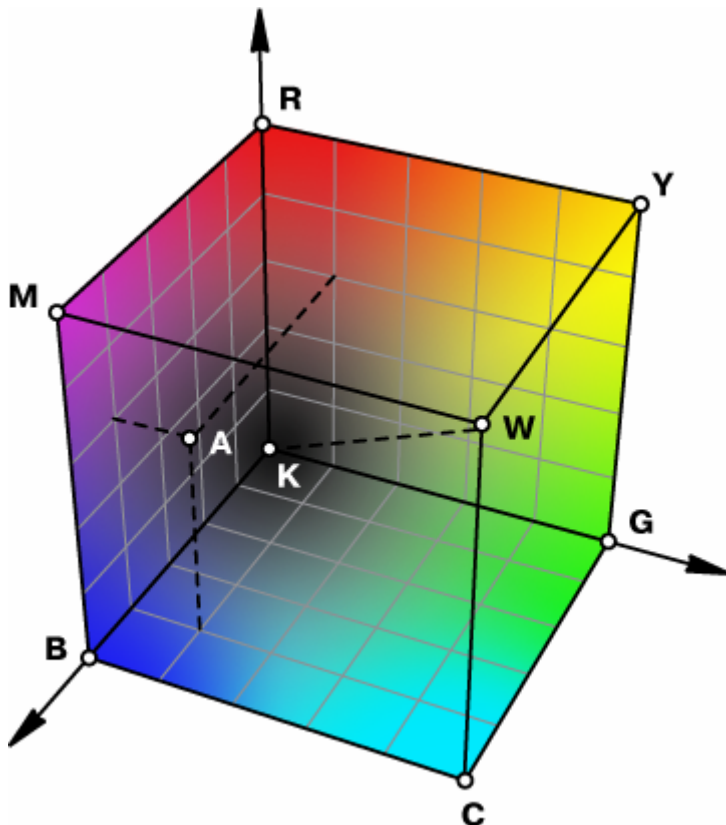


Рис. 6.1. Графическое представление трехкоординатного цветового пространства RGB в виде куба [443].

При этом число 0 отвечает нулевой яркости данного цветового канала, а число 255 – максимальной. Тогда, по правилам аддитивного цветосинтеза, комбинация 0, 0, 0 отвечает черному цвету, комбинация 255, 255, 255 – белому цвету максимальной яркости в данной системе цветометрических координат, комбинация из одинаковых чисел в интервале 0 – 255 – серому цвету промежуточной яркости, сочетания из разных значений цифр – оттенкам того или иного цвета.

С точки зрения аналитической химии важно то, что координаты цвета функционально связаны со спектром диффузно отраженного от исследуемого объекта излучения. Например, в случае цветометрической системы XYZ эта связь может быть выражена следующим образом [443]:

$$\begin{aligned}
 X &= k \sum_{\lambda=380 \text{ нм}}^{\lambda=730 \text{ нм}} [\Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda)] \Delta\lambda \\
 Y &= k \sum_{\lambda=380 \text{ нм}}^{\lambda=730 \text{ нм}} [\Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda)] \Delta\lambda \\
 Z &= k \sum_{\lambda=380 \text{ нм}}^{\lambda=730 \text{ нм}} [\Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda)] \Delta\lambda
 \end{aligned}$$

Здесь $\Phi(\lambda)$ – поток излучения, отраженного от образца, равный произведению коэффициента диффузного отражения на относительное спектральное распределение энергии осветителя: $\Phi(\lambda) = R(\lambda) \cdot S(\lambda)$, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ – значения функций так называемых кривых сложения, определяющих вклад излучения той или иной длины волны в данную координату цвета, $\Delta\lambda$ – шаг регистрации излучения (обычно 10 нм), k – нормировочный коэффициент, определяемый при регистрации излучения идеального рассеивателя в ходе калибровки регистрирующего оборудования.

Поскольку при протекании аналитической реакции происходит изменение спектральных характеристик и цвета образца, наблюдается соответствующее изменение координат цвета его цифрового изображения. Зависимость яркости одного или нескольких цветовых каналов, усредненной по всем пикселям изучаемой области изображения исследуемого объекта, от концентрации

окрашенного вещества может быть рассмотрена в роли градуировочной зависимости и использована в дальнейшем для нахождения содержания определяемого компонента в анализируемом образце [441].

С начала 2000-х происходит активное увеличение числа научных публикаций, посвященных использованию для целей химического анализа сканеров, с 2005 года наблюдается активный рост доли работ, где в качестве регистрирующего устройства используется цифровой фотоаппарат или вэб-камера, а в 2007 году отмечается появление первых упоминаний об использовании в этой роли сотовых телефонов и смартфонов, которые в настоящий момент занимают лидирующую позицию по числу публикаций [447].

В России эффективность цифровой цветометрии была продемонстрирована при интерпретации тонкослойных хроматограмм [448 – 450], а также при определении соединений, образующих окрашенную аналитическую форму, с использованием в роли аналитического устройства офисного сканера [140, 437 – 440, 451] и видеокамеры (в сочетании со специально сконструированной системой освещения образцов) [452]. Впоследствии для аналитических целей был также применен цифровой фотоаппарат [438 – 440].

На сегодняшний день принципы использования цифровых цветометрических устройств в аналитической химии получили развитие в большом числе работ как в России [453 – 463], так и за рубежом [447, 464 – 490]. Примеры таких работ систематизированы в табл. 6.1 – 6.3.

Предлагаемые процедуры анализа методом цифровой цветометрии весьма разнообразны, но в целом включают следующие основные этапы: приборная фиксация характеристик окраски отраженного, поглощенного или эмитированного образцом излучения с помощью цифровой аналитической системы, включающей цифровое регистрирующее устройство, систему освещения образца (встроенную, как в случае сканера и цифрового фотоаппарата при съемке со вспышкой, или внешнюю, как в случае вэб-камеры и мобильного телефона), и обработку цифрового изображения с помощью определенного алгоритма, входящего в состав коммерчески доступных графических редакторов либо разработанного специально для данной задачи и данного регистрирующего устройства.

Таблица 6.1. Примеры определения соединений и ионов с помощью сканера

Определяемое соединение	Цветометрическая система	Аналитический параметр	ДОС	C_{\min}	Объект анализа	Лит-ра
Неорганические соединения и ионы						
Раств. CO_2 ; раств. NH_3	RGB	R, G, B	17–1700 ppm; 14,7–147 ppm	17 ppm; 14,7 ppm	–	[466]
Галогениды	СМЯК	d^2K/dV^2	–	–	–	[467]
Анионы (10)	RGB	E	–	0,36–880 мкМ	Вода	[468]
Cl_2	RGB	G	0,05–0,7 мг/л	0,004 мг/л	–	[456]
Cu(II)	RGB	E	0,16–1,6 мкМ	0,16 мкМ	–	[469]
Cu(II) ; Fe(III) ; Ni(II)	RGB	GS после инверсии цветов	1,5–10; 1–17 и 1–15 мкг	1,5; 1 и 1 мкг	Металлические частицы в аэрозоле	[470]
Ni(II) ; Pb(II)	RGB	Отношения $\Delta R, \Delta G, \Delta B$	< 2,5 мкМ; < 10 мкМ	94 нМ; 3 мкМ	Вода	[471]
Hg(II)	HSL	Нормир. H	0,1–0,6 мкг	70 нг	Рыба	[472]
K(I)	HSV	H	$4,5 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ М	$4,5 \cdot 10^{-6}$	Вода	[473]
Na(I) , K(I)	HSV	H	10^{-4} – 10^{-1} М	–	Вода	[474], [475]
Mn(II)	RGB	A_G	1–70 мкг/л	0,314 мкг/л	Проволока, вода	[476]
Mn(II) , Zn(II) , Ni(II)	RGB	R, B	10^{-6} – 10^{-4} М	0,06–2,2 мкг/мл	–	[457]
Катионы (9)	RGB	R, G, B	0,01–10 мМ	–	–	[477]
Катионы	HSV	H	10^{-3} – 10^{-7} М	–	Вода	[478]
Катионы (7), анионы (5) и органические соединения	Lab	L	0,01–500 мг/л	–	Вода	[459]
NH_4^+ ; PO_4^{3-} ; NO_3^- ; Br^-	RGB	A_R ; A_R ; A_R ; A_G	1–20; 0,1–1; 1–20 и 0,05– 0,25 мг/л	–	Вода	[479]
NO_2^-	RGB	G, B, L	0,003–3,5 мг/л	0,001 мг/л	Вода	[140]
NO_2^-	СМЯК	M	5–250 мкМ	0,5 мкМ	Слюна	[480]
NO_2^-	RGB	R, G, B	0–5 мг/л	–	Моча	[453]
NO_2^- ; NO_3^-	RGB	A	10–150 мкМ; 50–1000 мкМ	1 мкМ; 19 мкМ	–	[481]
N_2H_4	RGB	A_R, A_G, A_B	10–300 мкг/л	0,1 мкг/л	Вода	[482]
H_2O_2	RGB	ΔR	14–1000 мкМ	14 мкМ	Раствор для очистки линз	[483]
H_2S	RGB	$\Delta R, \Delta G, \Delta B$	0,05–50 ppm	50 ppb	–	[484]

Органические соединения						
Амины	RGB	R/(R+G+B)	10–100 ppm	–	–	[485]
Аминокислоты	RGB, Lab	R+G+B; R, G, B; L, a, b	0–20; 0–16 и 0–20 г/л	–	Вода	[453]
Антоциановые пигменты	RGB	R, G, B	1–45 г/л	–	Вода, водно-этанольные растворы	[453]
Повидон-I ₂	RGB	A	0–10 %	–	Фармпрепараты	[486]
ДНК	–	–	–	0,04 пмоль	–	[487]
Глюкоза	RGB	B	0,5–100 мМ	0,5 мМ	Сыворотка крови	[488]
Глюкоза	RGB	CI	0,5–2 г/л	0,5 г/л	Кровь	[489]
Глюкоза	RGB	CI	0,1–10 г/л	0,1 г/л	–	[490]
Глюкоза; БСА	RGB	CI	0,5–10 мМ; < 0,75 мкМ	2,5 мкМ; –	Искусственная моча	[491]
Глюкоза; кетоны	RGB; CMYK	GS; M	3–50 мМ; 5–16 мМ	2,8 мМ; 0,5 мМ	Моча; Слюна	[480]
Гемоглобин	RGB	G	25–250 г/л	10 г/л	Кровь	[492]
Цистеин; гомоцистеин; глутатион	RGB	E	10–200 мкМ	1,3 мкМ; 1,6 мкМ; 5,9 мкМ	Сыворотка бычьей крови	[493]
Допамин	RGB	A _R , A _G	2–20 мг/л	0,5 мг/л	Сыворотка бычьей крови	[494]
Зеленый прочный FCF	RGB	A _R	0,03–1 мг/л	0,022 мг/л	–	[495]
Протеин	RGB	G	50–130 мг/г	–	Рис	[496]
Протеин; глюкоза	Lab	a; b	0,46–46 мкМ; 2,8–28 мМ	–	Моча	[497]
Кислотный красный 151	RGB	ΔR, ΔG, ΔB	0,5–19 мг/л	0,32 мг/л	Вода	[498]
Аскорбиновая кислота	RGB	A _G , A _B	2–20 мг/л	1 мг/л	Фармпрепараты	[499]
Летучие орг. соединения	RGB	E	–	0,1–16 ppm	–	[500]
N-Метиланилин	RGB	R	0,014–0,35 об. %	0,006 об. %	Газолин	[458]
1-Нафтиламин	RGB	R, G, B, L	0,02–2,8 мг/л	0,01 мг/л	–	[437]

A_{R(G, B)} – эффективное поглощение (оптическая плотность) по тому или иному цветовому каналу; CI – интенсивность цвета; E – евклидово расстояние в выбранном цветовом пространстве; GS – интенсивность по шкале серого.

Таблица 6.2. Примеры определения соединений и ионов с помощью цифрового фотоаппарата или вэб-камеры

Определяемое соединение	Цветометрическая система	Аналитический параметр	ДОС	C_{\min}	Объект анализа	Лит-ра
Неорганические соединения и ионы						
Li(I); Na(I); Ca(II)	RGB	E	6–30; 1,8–9 и 10–50 мг/л	0,9; 0,4 и 1,0 мг/л	Фармпрепараты, вода	[501]
Ca(II)	RGB	R, G, B, R+G+B	0,2–2 мг/л	0,07 мг/л	Вода	[502]
MnO ₄ ⁻	RGB	GS	0,01–4,4 мМ	–	–	[503]
Fe(III); Cl ₂	Lab	Δb	<2 мг/л; <1 мг/л	0,2 мг/л; –	Вода	[504]
H ₂ O ₂	RGB	R/(R+G+B)	10–80 мкМ	6,2 мкМ	–	[505]
Катионы (8)	RGB	E	0,5–50 мкМ	0,5 мкМ	Вода	[506]
Катионы (13)	HSV	H	10 ⁻³ –10 ⁻⁷ М	–	Вода	[507]
Ni	RGB	GS	2–18 мг/л	–	Метеоритная порода	[508]
O ₂ газ	RGB	G/R	0–100 %	–	–	[509]
O ₂ раств.	RGB	R/B, G/B	0–760 мм.рт.ст.	–	–	[510]
O ₂ раств.	RGB	(R-G)/G	0–100 %	–	Вода, осадки	[511]
S ²⁻	HSV	H	0,1–145 мкМ	0,1 мкМ	Вода	[512]
Ti(IV)	RGB	R, G, B, R+G+B	2–30 мг/л	0,6 мг/л	Пластмассы	[513]
Органические соединения						
Аминокислоты	RGB	GS	10–90 мкг/мл	–	Чай	[514]
Амфетамин; Метиламфетамин	RGB	R, G, B, A _R , A _G , A _B	0,1–1 мг/л; 0,25–1 мг/л	0,14 мг/л; 0,15 мг/л	–	[515]
Ароматические amino- и гидроксисоединения	RGB	R, G, B	0,01–10 мкг/мл	0,004–0,06 мкг/мл	–	[440]
Глюкоза	RGB	CI	0–6 мМ	–	Сыворотка крови	[516]
Хлорофилл	RGB	G/B; (R+G)/B; GS	10–60 мкг/см ²	–	Листья	[517]
Полифенолы; антоцианы	RGB	–	0,5–3 г/л; 0,1–0,3 г/л	–	Красное вино	[518]
Таннины	RGB	E	2,7–100 мг/л	2,7 мг/л	Зеленый чай	[519]
Тринитротолуол	RGB	A	2–50 мг/л	1,8 мг/л	Почва	[520]
Тромбин	RGB	G	69–108 мкМ	–	Плазма крови	[521]

$A_{R(G, B)}$ – эффективное поглощение (оптическая плотность) по тому или иному цветовому каналу; CR – цветное отношение; E – евклидово расстояние в выбранном цветовом пространстве; GS – интенсивность по шкале серого.

Таблица 6.3. Примеры определения соединений и ионов с помощью мобильных телефонов и смартфонов

Определяемое соединение	Цветометрическая система	Аналитический параметр	ДОС	C_{min}	Объект анализа	Лит-ра
Неорганические соединения и ионы						
Cl ₂	RGB	CR	0,3–1 мг/л	–	Вода	[522]
Hg(II)	RGB	Нормир. G/R	0–5 мкМ	3,5 мкг/л	Воды	[523]
Hg(II)	RGB	R, G, B	$2 \cdot 10^{-9}$ – 10^{-3} М	$2 \cdot 10^{-9}$ М	Вода	[524]
K(I)	HSV	H	$3,1 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-1} М	$3,1 \cdot 10^{-5}$ М	Вода	[525]
Na(I)	RGB	E	20–160 мг/л	6 мг/л	Воды	[526]
NO ₂ ⁻	HSV	1/S	0,52–100 мг/л	0,52 мг/л	–	[527]
O ₂ газ	RGB	R/R ₀	0–100 %	0,75 %	–	[528]
Органические соединения						
Аллергены	RGB	A	1–25 мг/л	<1 мг/л	Продукты питания	[529]
Взрывчатые вещества (5)	RGB	E	> 0,2 мкг	0,2 мкг–0,1 мг	–	[530]
Витамин D	HSB	ΔH	0–110 нМ	–	Кровь	[531]
Кортизол	HSV	V	0,01–10 нг/мл	0,01 нг/мл	Слюна	[532]
Пищевые красители	RGB	GS	2–10 мг/л	–	Напитки	[533]
Холестерин	HSV	S	1,4–4 г/л	–	Кровь	[534]
2-(Дибутиламино)этанол; L-пролин	RGB	R	0,1–5 мМ; 0,1–10 мМ	0,1 мМ; 0,1 мМ	–	[535]
В-D-Галактозидаза	RGB	Медиана G	0,7–12 нМ	0,7 нМ	–	[536]
Глюкоза	RGB	R, G, B	0,7–20 мМ	0,7 мМ	Сыворотка крови	[537]
Нейропептид Y	RGB	E	0,01–10 мкМ	0,01 мкМ	Слюна	[538]

$A_{R(G, B)}$ – эффективное поглощение (оптическая плотность) по тому или иному цветовому каналу; CR – цветное отношение; E – евклидово расстояние в выбранном цветовом пространстве; GS – интенсивность по шкале серого.

В ходе математической обработки цифрового изображения, как правило, необходимо осуществить выбор области анализа (например, иммобилизованный окрашенный продукт аналитической реакции или окрашенный раствор). Эта область может быть выделена вручную или программными способами, позволяющими отличить ее от фона. Далее, на основании полученной информации о цвете области анализа рассчитывается аналитический параметр, связанный со спектральными характеристиками и концентрацией определяемого соединения. На основании значения аналитического параметра методом градуировочного графика, распознавания образов или множественного регрессионного анализа получают качественную или количественную информацию о составе образца.

Среди аналитических эффектов, используемых в сочетании с цифровыми цветометрическими технологиями, можно отметить поглощение и отражение излучения, флуоресценцию, фосфоресценцию, хими- и электрохемилюминесценцию, эмиссию. Примеры такого использования обобщены в нескольких обзорах [447, 464, 465, 539, 540].

Наиболее часто применяемыми устройствами для цифровой цветометрии являются сканеры, цифровые фотоаппараты, вэб-камеры и, в последние годы, мобильные телефоны и смартфоны. Каждый из этих типов устройств характеризуется своими особенностями, определяющими его возможности и перспективы использования в химическом анализе. Так, сканеры идеально подходят для осуществления измерений в лабораторных условиях, поскольку легко позволяют стандартизировать условия освещения образцов без существенного влияния внешнего излучения, однако требуют наличия постоянной связи с персональным компьютером как для управления, так и для передачи и анализа полученной цифровой информации. Цифровые фотоаппараты и вэб-камеры являются намного более компактными и мобильными устройствами, что обуславливает перспективы их использования в полевых условиях, однако эти устройства зачастую сталкиваются с проблемой влияния внешнего излучения на результаты измерения, кроме того, они, также как и сканеры, нуждаются в связи с компьютером для осуществления управления (вэб-камера) и анализа информации (вэб-камера, цифровой фотоаппарат). Универсальными в отношении последней проблемы устройствами, особенно активно предлагаемыми для целей

аналитической химии в последние 5 лет, являются мобильные телефоны и смартфоны, которые полностью автономны как с точки зрения управления, так и в плане хранения и анализа полученной цифровой информации. С помощью специально разработанных программ, они могут сразу же выдавать готовый результат в виде концентрации определяемого соединения. Стоит, однако, сказать, что на данном этапе развития встроенные камеры мобильных телефонов и смартфонов все-таки проигрывают цифровым фотоаппаратам в разрешении и чувствительности, что не позволяет получить изображение высокого качества. Кроме того, в случае этих камер зачастую отсутствует возможность варьирования параметров съемки, с помощью настройки которых можно существенно улучшить аналитические характеристики методики.

Отдельно стоит сказать о таких цифровых устройствах, как мини-спектрофотометры – калибраторы мониторов, которые, по-видимому, только начинают находить сферы своего применения в аналитической химии [541 – 546]. Важным их достоинством является возможность регистрировать не только три координаты цвета, но и полный спектр диффузного отражения в видимом диапазоне длин волн, что делает анализ с их использованием намного более информативным. В то же время, по сравнению с профессиональными лабораторными спектрометрами диффузного отражения и спектрофотометрами, эти устройства отличаются компактностью и невысокой стоимостью.

Измерения сигналов аналитических форм с помощью цифровых устройств регистрации производятся как непосредственно [440, 451, 457, 542], так и с использованием специально сконструированных держателей, боксов и кювет, задача которых состоит в уменьшении погрешностей измерения путем фиксации расстояния до измеряемого объекта и условий его освещения [453, 455, 529, 547 – 549]. Использование подобных приспособлений повышает точность и чувствительность определения, однако при этом усложняет конструкцию аналитической установки в целом и делает ее менее мобильной. Примеры предлагаемых конструкций и схем регистрации цифрового сигнала приведены на рис. 6.2, 6.3.

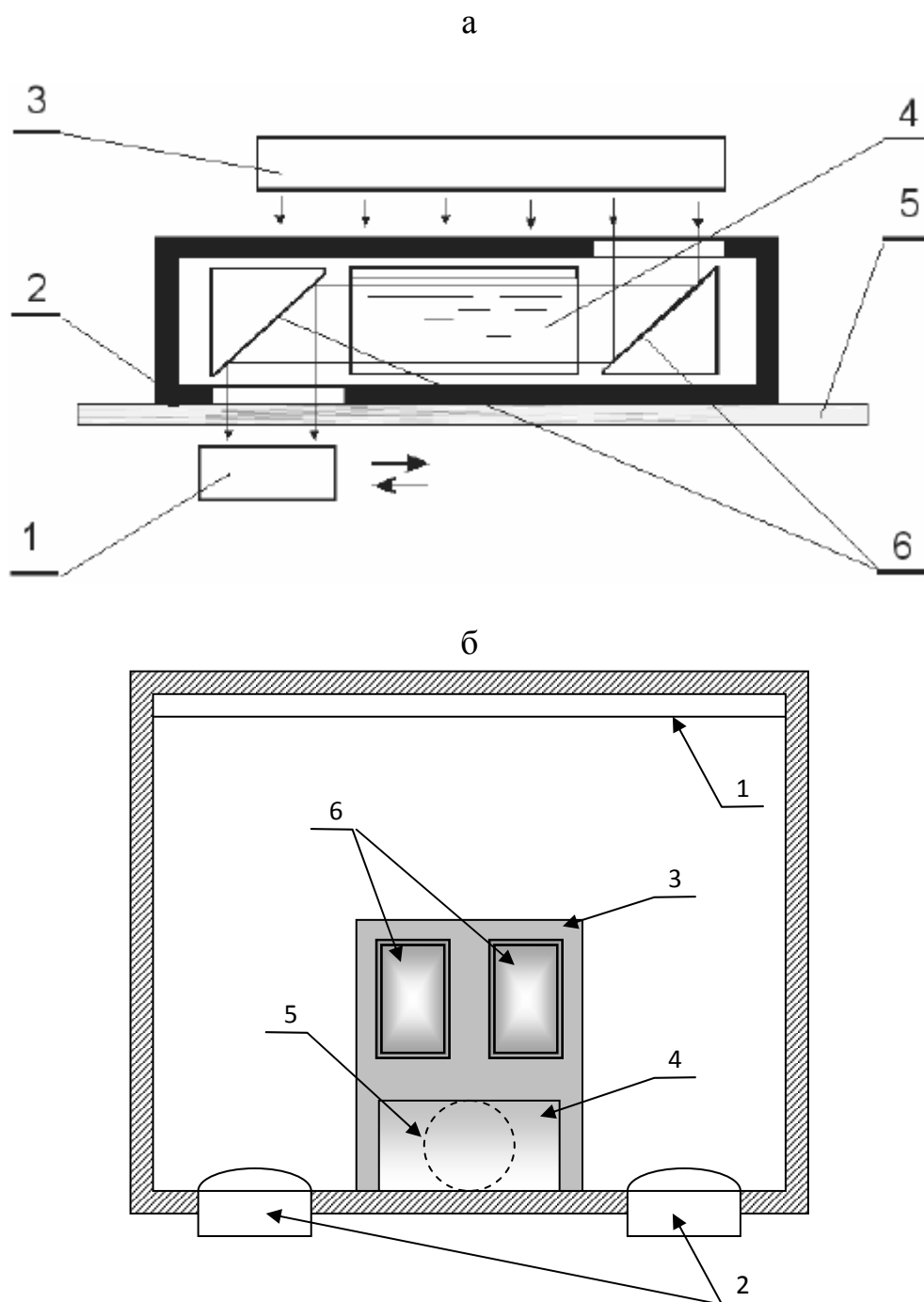


Рис. 6.2. Предлагаемые конструкции измерительных боксов и схемы регистрации цифрового цветометрического сигнала поглощения растворов с помощью сканера (а) [453], цифрового фотоаппарата (б) [453]:

а) 1 – движущийся сенсор сканера; 2 – корпус; 3 – осветитель слайд-адаптера; 4 – кювета с анализируемым раствором; 5 – стекло сканера; 6 – оборачивающие зеркала;

б) 1 – сменный экран-диффузор; 2 – источники излучения; 3 – кюветодержатель; 4 – оборачивающее зеркало, расположенное под углом к плоскости кюветодержателя; 5 – окно наблюдения; 6 – кюветы для анализируемого раствора и раствора сравнения.

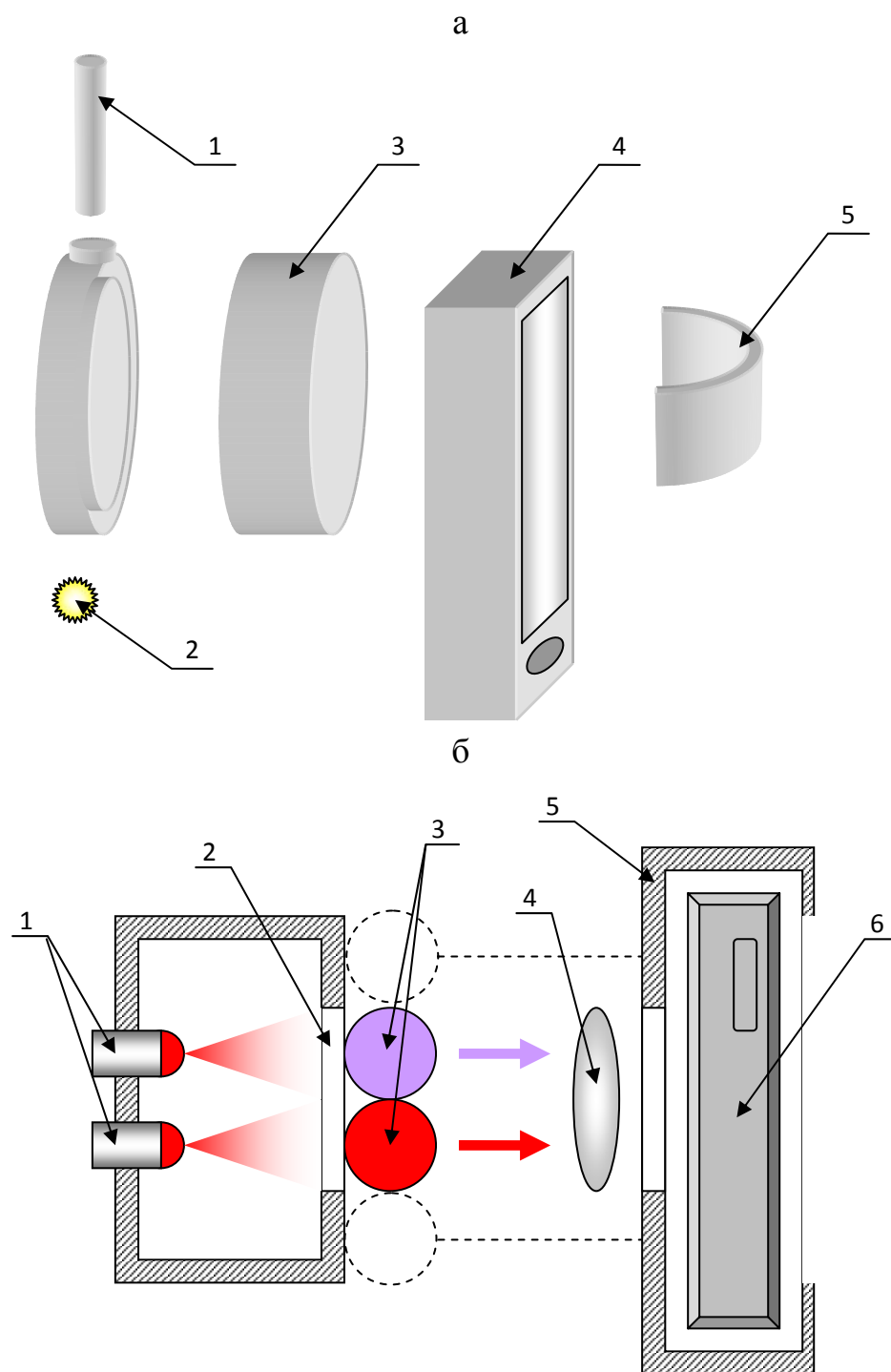


Рис. 6.3. Схема цифровой регистрации люминесцентного сигнала с помощью мобильного телефона [548] (а) и поглощения с помощью специальной конструкции, устанавливаемой на смартфон [529] (б):

а) 1 – пробирка с анализируемым образцом; 2 – источник излучения; 3 – светофильтр и окно наблюдения; 4 – мобильный телефон; 5 – ремень-держатель мобильного телефона;

б) 1 – источники излучения; 2 – диффузор; 3 – пробирки с анализируемым образцом и раствором сравнения; 4 – дополнительные линзы; 5 – держатель смартфона; 6 – смартфон.

Помимо освещения объекта, важную роль при регистрации его изображения играют характеристики используемого оборудования и настройки его параметров. К числу важных характеристик относят глубину цвета (то есть, число бит, используемое для представления цвета пикселя, обычно 24 или 48 бит, что соответствует 8 и 16 бит на цветовой канал), разрешение (число пикселей на дюйм, dpi), а также динамический диапазон (то есть способность различать оттенки светлого и темного) [447]. Что касается настроек параметров цифрового оборудования, то в наибольшей степени позволяет их изменять цифровой фотоаппарат. Влияние параметров фотографирования на чувствительность определения с применением цифрового фотоаппарата изучено в нашей работе [440]. Показано, что для каждой цветовой шкалы существуют оптимальные настройки системы фотоаппарата, обеспечивающие при прочих равных условиях достижение максимального коэффициента чувствительности.

После выбора условий регистрации и осуществления измерений встает задача анализа полученного изображения. В настоящий момент она успешно решается средствами современных программ для работы с оцифрованными изображениями, такими как Adobe Photoshop, Matlab, ImageJ, GIMP и др. В процессе анализа изображения и интерпретации полученной колориметрической информации необходимо произвести выбор аналитического параметра, то есть величины, связанной с концентрацией анализируемого соединения либо составом анализируемого объекта. В роли такого параметра может выступать как среднее по анализируемой области изображения значение той или иной координаты цвета в выбранной системе цветковых координат, например, R, G, или B, так и величина, вычисляемая на основании этих значений. В табл. 6.1 – 6.3 приведены предлагаемые варианты представления аналитического параметра. Рассмотрим отдельные примеры более детально.

Часто в роли аналитического параметра предлагают использовать величину эффективного поглощения, называемую также эффективной интенсивностью. Эта величина вычисляется по аналогии с оптической плотностью в спектрофотометрии:

$$A_R = -\lg(R_s / R_b)$$

$$A_G = -\lg(G_s / G_b)$$

$$A_B = -\lg(B_s / B_b)$$

где A_R , A_G и A_B – эффективное поглощения по красному, зеленому и синему цветовому каналу; R_s , G_s и B_s – соответствующие координаты цвета анализируемого образца; R_b , G_b и B_b – координаты цвета образца в контрольном опыте [447].

Также используют величину общего поглощения $A_T = A_R + A_G + A_B$ или цветовое отношение:

$$CR = \frac{R_s / R_r + G_s / G_r + B_s / B_r}{3}$$

здесь индекс "r" относится к образцу сравнения.

В отдельных случаях в качестве аналитического параметра выбирают величину интенсивности по шкале серого. При этом преобразование изображения из цветного в черно-белое может быть осуществлено с использованием различных алгоритмов, например, алгоритма светлоты: $(\max(R,G,B) + \min(R,G,B))/2$; алгоритма усреднения: $(R + G + B)/3$ или алгоритма яркости: $0,3R + 0,59G + 0,11B$. В случае шкалы серого довольно распространенным приемом учета сигнала контрольного опыта является вычисление оптического коэффициента потемнения (ODR):

$$ODR = \frac{I_b - I_s}{I_b}$$

где I_b и I_s – интенсивности по шкале серого для образца контрольного опыта и анализируемого образца соответственно [447].

6.2. Использование офисного сканера и цифрового фотоаппарата для цветометрических измерений в целях химического анализа

В настоящей работе показаны перспективы использования офисного сканера для регистрации цветометрического сигнала ковалентно-закрепленных соединений в фазе ППУ, расширены возможности сканерметрических технологий при определении различных органических соединений и нитрит-ионов.

Предложено использовать цифровой фотоаппарат в качестве компактного, экспрессного и недорогого регистрирующего устройства для определения соединений с помощью диазотированного ППУ и цифровой цветометрии. Предложен подход к выбору оптимальных параметров настройки фотоаппарата. Проведено изучение влияния условий съемки на чувствительность определения.

Применение офисного сканера для определения соединений с использованием диазотированного пенополиуретана. Изучение возможностей сканера проведено на примере цветowych шкал азосоединений, полученных по реакции азосочетания диазотированного ППУ с различными соединениями-азосоставляющими. Они приведены на рис. 6.4. Полученные с помощью сканера файлы изображений цветowych шкал были проанализированы в координатах RGB с помощью программы Adobe Photoshop 7.0. Для этого на изображении образца выделяли овальную область, по которой нужно произвести усреднение значений координат цвета. Затем выбирали команду меню Image – Histogram. В появившемся окне выбирали необходимый цветовой канал и на появившейся вкладке считывали среднее значение яркости этого канала (рис. 6.5).

Установлено, что с увеличением концентрации определяемого компонента, сопровождающимся увеличением интенсивности окраски сорбента, наблюдается уменьшение яркостей R, G, B-каналов изображения, вызванное уменьшением доли белого в цвете образца. В качестве примера на рис. 6.6 приведены зависимости яркостей R, G, B-каналов от концентрации 1-нафтиламина и 4-аминофенола, из сравнения которых видно, что они имеют экспоненциальный вид. Для 4-аминосалициловой кислоты, 1- и 2-нафтолов зависимости носят аналогичный характер.

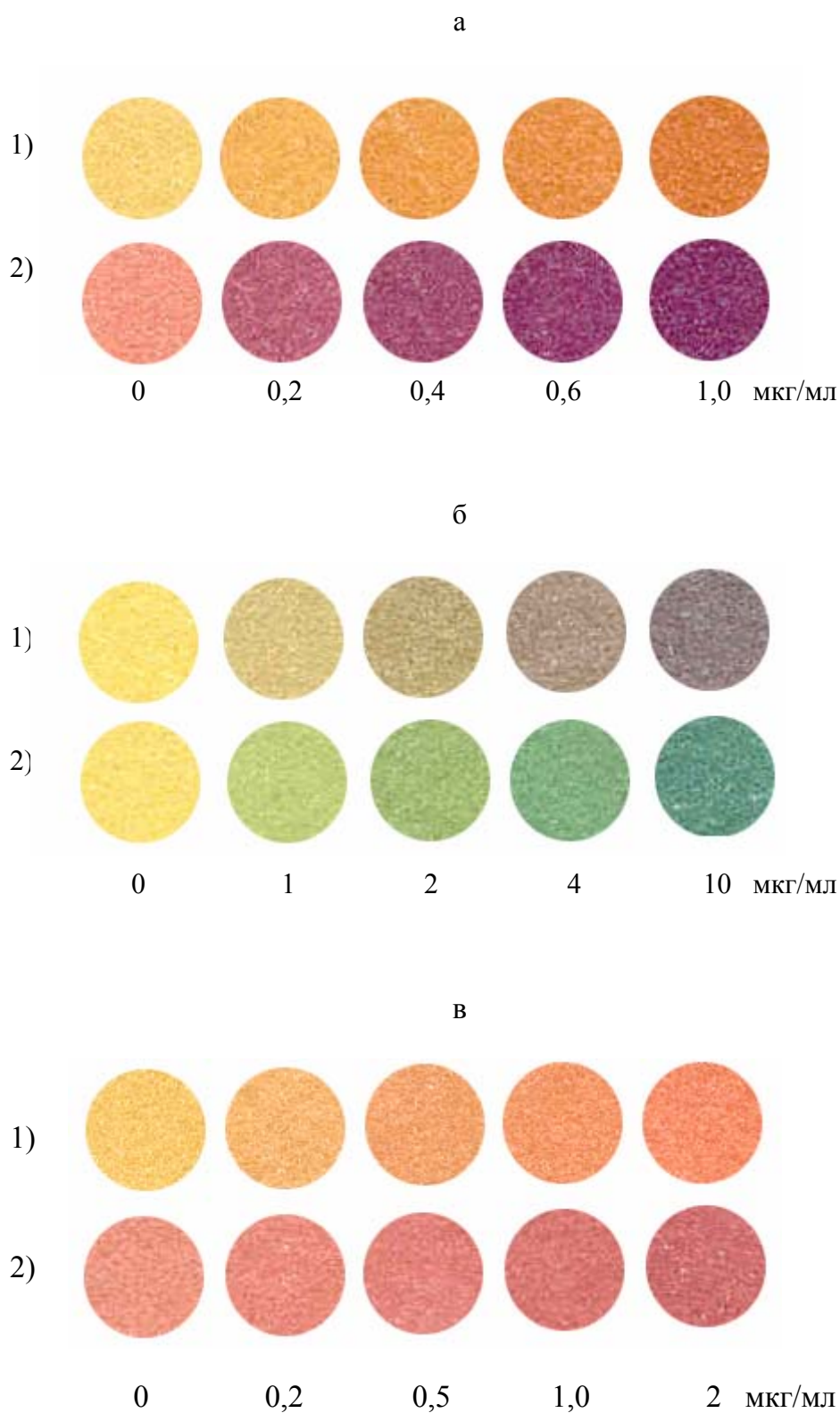


Рис. 6.4. Сканер-изображения цветowych шкал для определения 1-нафтиламина (а), 4-аминофенола (б) и 1-нафтола (в) по реакции азосочетания с диазотированным ППУ без (1) и с (2) обработкой образцов 5 М НСl (а, в) и концентрированным раствором аммиака (б).

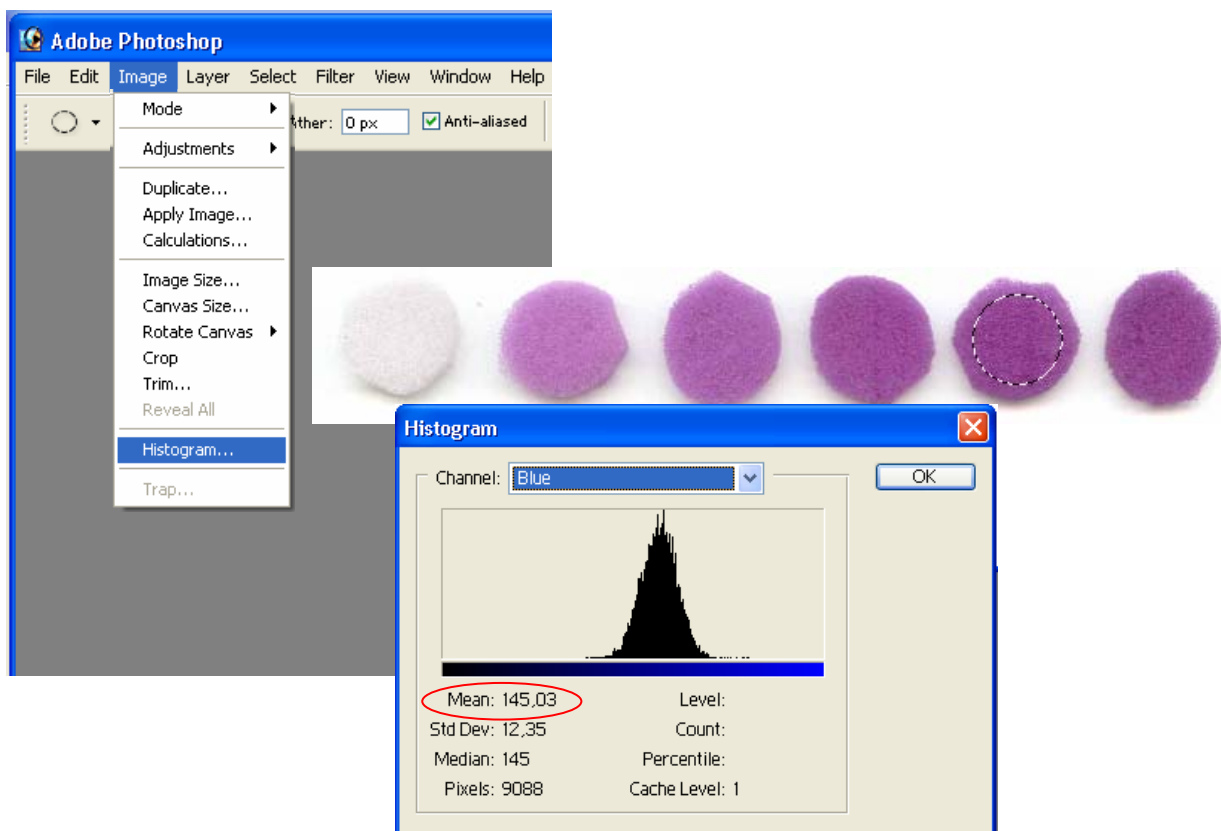


Рис. 6.5. Иллюстрация техники работы с изображениями градуировочных шкал в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0.

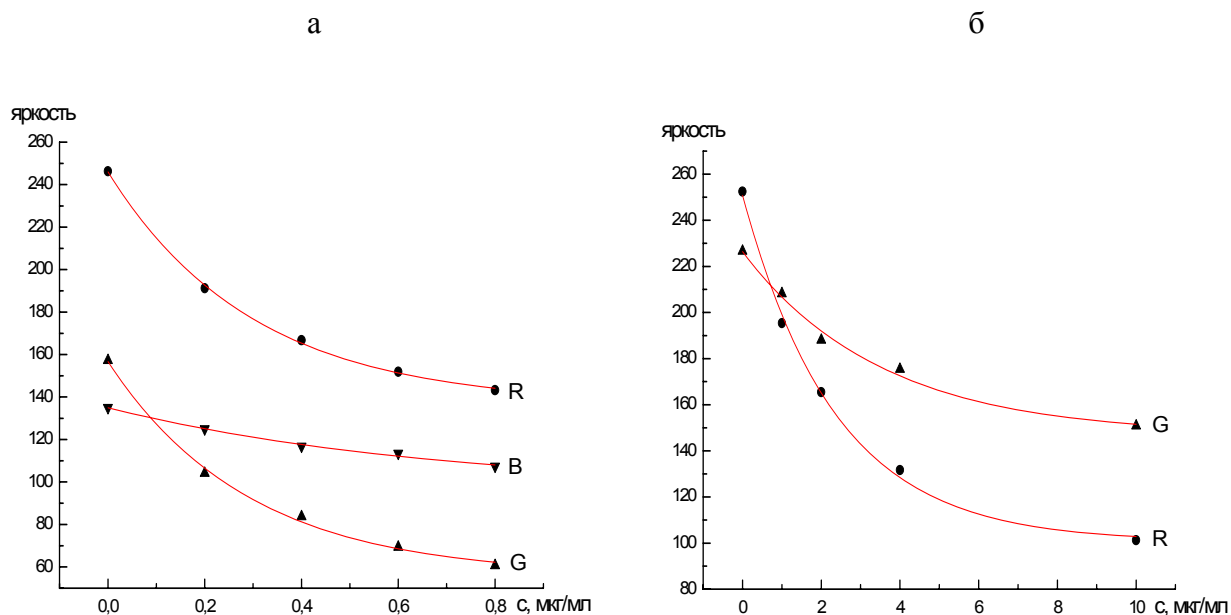


Рис. 6.6. Зависимости R, G, B-составляющих окраски продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтиламином (а) и 4-аминофенолом (б) от концентрации соединений в растворе (образцы обрабатывали 5 М HCl (а) и конц. NH₃ (б)).

Для каждой из цветовых шкал можно выделить как наименее, так и наиболее яркие каналы, которые изменяются с изменением окраски цветовых шкал. Как и следовало ожидать, для окрашенных в желтый цвет образцов цветовых шкал для определения 4-аминосалициловой кислоты, имеющих максимум поглощения в синей области спектра, наименее ярким каналом оказался синий (B) канал. Напротив, для образцов, окрашенных в оранжево-красный цвет (1- и 2-нафтолы), наименее ярким каналом оказался зеленый (G) канал, а для окрашенных в зеленый цвет азосоединений 4-аминафенола – красный (R).

Обработка полученных результатов в математическом редакторе подтвердила, что зависимости яркость канала – концентрация определяемого компонента адекватно описываются убывающей экспонентой 1-го порядка:

$$y = y_0 + Ae^{-\frac{c}{t}}$$

где y_0 , A , t – параметры регрессионного уравнения, описывающие расположение и форму кривой, y – яркость того или иного цветового канала, изменяющаяся в интервале от 0 до 255, c – концентрация определяемого компонента, мкг/мл.

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:

$c_{\min} = 3s_c(0) = \frac{3s_y}{A/t}$. Из последнего выражения видно, что предел обнаружения тем

меньше, чем больше отношение A/t , поэтому критерием выбора оптимального цветового канала и оптимальных условий сканирования цветовых шкал является максимальное значение отношения A/t . Это отношение численно равно модулю тангенса угла наклона касательной, проведенной к начальному участку графика экспоненциальной зависимости, и является коэффициентом чувствительности при малых концентрациях определяемого вещества. Для удобства экспоненциальные

зависимости в координатах яркость цветового канала – концентрация могут быть переведены в линейные вида: $\ln(A/(y-y_0)) = c/t$.

Второй вопрос связан с теоретическим рассмотрением вида зависимости относительного стандартного отклонения определяемого значения концентрации от концентрации аналита (скедастической кривой). Относительное стандартное отклонение может быть оценено следующим образом: $s_r(c) = \frac{s_c(c)}{c} = \frac{(A/t)^{-1} e^{c/t} s_y}{c}$.

Математический анализ этой формулы показывает, что зависимость относительного стандартного отклонения от концентрации аналита должна иметь вид кривой с минимумом, достигающимся при некоторой величине концентрации c_m , которая может быть вычислена исходя из соображений равенства нулю

значения производной в этой точке: $\frac{ds_r}{dc} = 0$ при $c = c_m$. Можно показать, что

значение c_m задается трансцендентным уравнением, вида: $c_m = t(1 - A \frac{d \ln s_y}{dy} \cdot e^{-c_m/t})^{-1}$

при $y = y_m$, которое при условии постоянства s_y сводится к равенству $c_m = t$. То есть, относительная ошибка минимальна при определении концентраций, близких к параметру t градуировочной кривой.

Поскольку количественный анализ возможен при условии, что относительное стандартное отклонение не превышает 0,33, становится очевидным, что вид зависимости s_r от c , описанный выше, накладывает естественные ограничения не только на нижнюю, но и на верхнюю границу и диапазон определяемых содержаний веществ. При постоянстве отношения A/t и, следовательно, предела обнаружения, диапазон определяемых содержаний тем шире, чем больше A и t . Это становится понятным, если учесть, что параметр A определяет «амплитуду» изменения аналитического сигнала, то есть разность между ординатой точки пересечения графика экспоненциальной зависимости с осью y и ординатой его горизонтальной асимптоты, а величина $1/t$ при условии постоянства отношения A/t пропорциональна второй производной яркости цветового канала при концентрации, равной нулю, и определяет поэтому «изогнутость» графика. Каждый из этих параметров, таким образом, характеризует «скорость» выхода зависимости на плато, в области которого проведение вычислений результатов определения невозможно.

В табл. 6.4 приведены цветовые каналы, выбранные для определения соединений по реакции с диазотированным ППУ, параметры экспоненциальной градуировочной зависимости и коэффициенты детерминации, диапазоны определяемых содержаний и рассчитанные пределы обнаружения веществ с помощью офисного сканера и цифровой цветометрии.

Как было сказано ранее, реакции диазотирования–азосочетания с участием ППУ могут быть использованы для определения не только соединений-азосоставляющих, но и нитрит-ионов, участвующих в диазотировании ППУ. Изучена возможность применения цифровой цветометрии с использованием сканера для определения нитритов. В табл. 6.5 приведены параметры экспоненциальных градуировочных зависимостей, диапазоны определяемых содержаний и пределы обнаружения нитрит-ионов при использовании различных цветовых каналов, а также светлоты L и различных азосоставляющих. Из таблицы видно, что предел обнаружения сильно зависит от выбора цветового канала, в отдельных случаях вариации достигают порядка величины.

Таблица 6.4. Аналитические характеристики определения различных азосоставляющих в реакции с диазотированным пенополиуретаном с помощью офисного сканера

Определяемое вещество	Обработка азосоединений	Цветовой канал	Параметры уравнения $y=y_0+A \cdot \exp(-c/t)$			R^2	ДОС, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл
			y_0	A	t			
4-Аминосалициловая кислота	-	B	106,1	23,8	0,58	0,9996	0,2 – 1	0,05
	5 М HCl	B	106,8	28,7	0,92	0,9906	0,2 – 1	0,06
1-Нафтиламин	-	G	113,7	99,7	0,57	0,9997	0,03 – 1	0,01
	5 М HCl	R	136,6	109,3	0,30	0,9992	0,02 – 1	0,005
4-Аминофенол	-	R	143,4	108,2	2,85	0,9919	0,2 – 10	0,05
	NH ₃ конц.	R	100,6	150,1	2,37	0,9978	0,09 – 10	0,03
1-Нафтол	-	G	123,9	55,9	0,72	0,9919	0,06 – 2	0,02
	5 М HCl	G	110,1	42,2	0,80	0,9997	0,1 – 2	0,04
2-Нафтол	-	G	153,7	56,9	0,62	0,9933	0,06 – 2	0,02
	5 М HCl	G	122,4	39,8	0,51	0,9974	0,06 – 2	0,02

Таблица 6.5. Характеристики определения нитрит-ионов с применением различных азосоставляющих и офисного сканера

Компоненты цвета	Параметры уравнения кривой вида $y=y_0+A\exp(-c/t)$			R^2	ДОС, мкг/мл	C_{min} , мкг/мл
	y_0	A	t			
8-Оксихинолин						
G	6	176	1,75	0,9992	0,03-3,5	0,01
B	0	103	0,19	0,9817	0,003-0,4	0,001
L	59	126	1,38	0,9934	0,025-3	0,008
1-Нафтол						
G	93	113	1,05	0,9956	0,019-2	0,006
B	86	102	0,53	0,9900	0,009-1	0,003
L	125	87	1,14	0,9949	0,021-2,3	0,007
2-Нафтол						
G	86	121	1,13	0,9962	0,021-2,3	0,007
B	77	116	0,52	0,9966	0,009-1	0,003
L	122	89	1,09	0,9954	0,021-2,2	0,007
1-Нафтиламин						
G	102	150	0,62	0,9999	0,02-1,2	0,007
B	54	202	0,20	0,9855	0,02-0,4	0,006
L	128	121	0,63	0,9994	0,02-1,3	0,007

Применение цифрового фотоаппарата для определения окрашенных соединений в фазе сорбента. Принцип работы цифрового фотоаппарата во многом схож с принципом работы сканера. Он основан на регистрации трансформированного с помощью объектива изображения электронно-оптическим преобразователем, в роли которого чаще всего выступает ПЗС-матрица (матрица прибора с зарядовой связью). Вкратце принцип устройства и функционирования ПЗС-матриц сводится к следующему. В кремниевой подложке p-типа создаются каналы из полупроводника n-типа. Сверху наносится изолирующий слой оксида кремния. Над каналами размещаются электроды из поликристаллического кремния. При подаче электрического потенциала на электрод в обедненной зоне под каналом n-типа образуется потенциальная яма, которая способна удерживать электроны. После попадания фотона на поверхность n-канала последний генерирует электрон, который, попадая в потенциальную яму и оставаясь в ней, создает заряд. Чем больше фотонов попадает на поверхность, тем выше накапливаемый заряд. Чем больше электронов может накопить потенциальная яма, тем больший диапазон освещенности можно зафиксировать.

В нашей работе впервые была изучена возможность применения цифрового фотоаппарата и компьютерных программ обработки изображений для численной оценки интенсивности окраски образцов модифицированных ППУ. Способ

основан на фотографировании окрашенных образцов с помощью цифрового фотоаппарата, обработке цветных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop и построении градуировочных зависимостей в координатах «яркость одного из выбранных каналов (R, G или B) - концентрация определяемого компонента» с использованием математического редактора Origin.

Возможности использования цифрового фотоаппарата в качестве аналитического прибора проиллюстрированы на примере определения 4-аминосалициловой кислоты, 1-нафтиламина, 4-аминофенола, 1- и 2-нафтолов и нитрит-ионов в виде полимерных азосоединений. Установлено, что также как и в случае сканера, с увеличением концентрации определяемого компонента наблюдается уменьшение яркостей R, G, B-каналов изображения. В качестве примера на рис. 6.7 приведены зависимости яркостей R, G, B-каналов изображения от концентрации 4-аминосалициловой кислоты, 1-нафтиламина и 4-аминофенола в растворе. Полученные результаты, указывают на то, что в роли аналитического сигнала можно использовать яркость одного из цветовых каналов.

Выявлена корреляция между положением максимума в спектре диффузного отражения сорбатов и наименее ярким цветовым каналом в системе RGB. Установлено, что если максимум поглощения окрашенных соединений расположен в интервале 400–500 нм, то наименее ярким каналом оказывается B-канал, если положение максимума находится при 500–600 нм, то наименее ярким каналом является G-канал, а если максимум расположен при 600–700 нм, то наименее ярким будет R-канал.

Отличительной особенностью цифрового фотоаппарата по сравнению со сканером является возможность регулирования различных параметров как оптической системы (времени выдержки, величины диафрагмы), так и электронных устройств (мощности вспышки, чувствительности ПЗС матрицы, определяемой изменяемым при фотографировании параметром ISO), что, на наш взгляд, позволит более точно, чем при использовании сканера, подобрать оптимальные условия регистрации изображения. Оптимизацию условий фотографирования осуществляли путем вычисления отношений A/t для каждого значения оптимизируемого параметра. В качестве примера на рис. 6.8 представлены зависимости отношения A/t от мощности вспышки (в относительных единицах), времени выдержки (в секундах) и чувствительности ISO при определении 1-нафтиламина по реакции азосочетания с диазотированным ППУ.

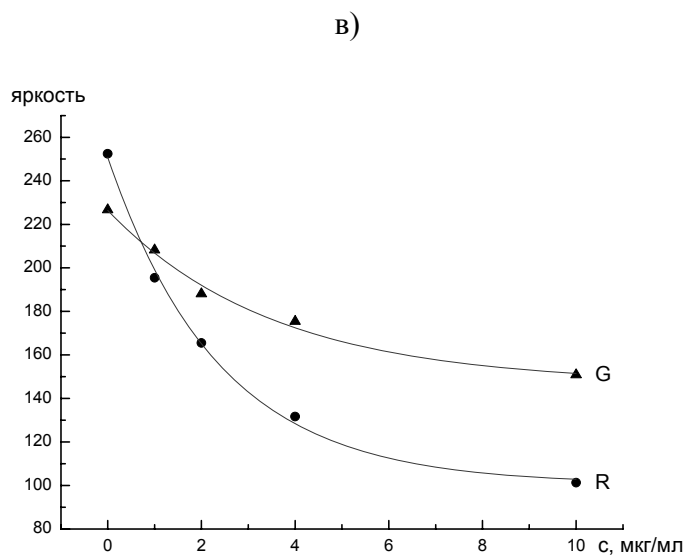
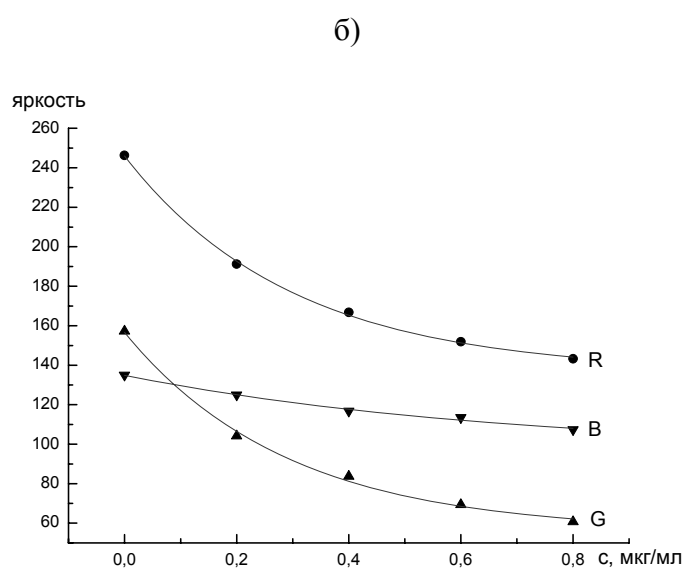
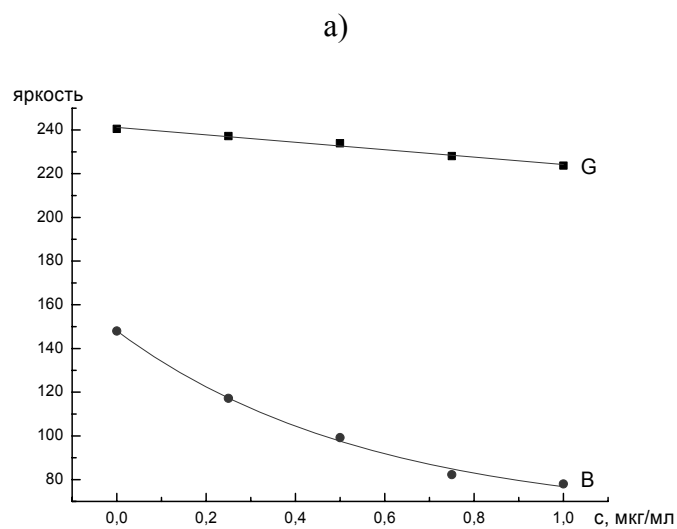


Рис. 6.7. Зависимости яркостей R, G, B-составляющих окраски продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с ПАСК (а), 1-нафтиламином (б) и 4-аминофенолом (в) от концентрации соединения в растворе (образцы обрабатывали 5 М HCl (б) и конц. NH₃ (в)).

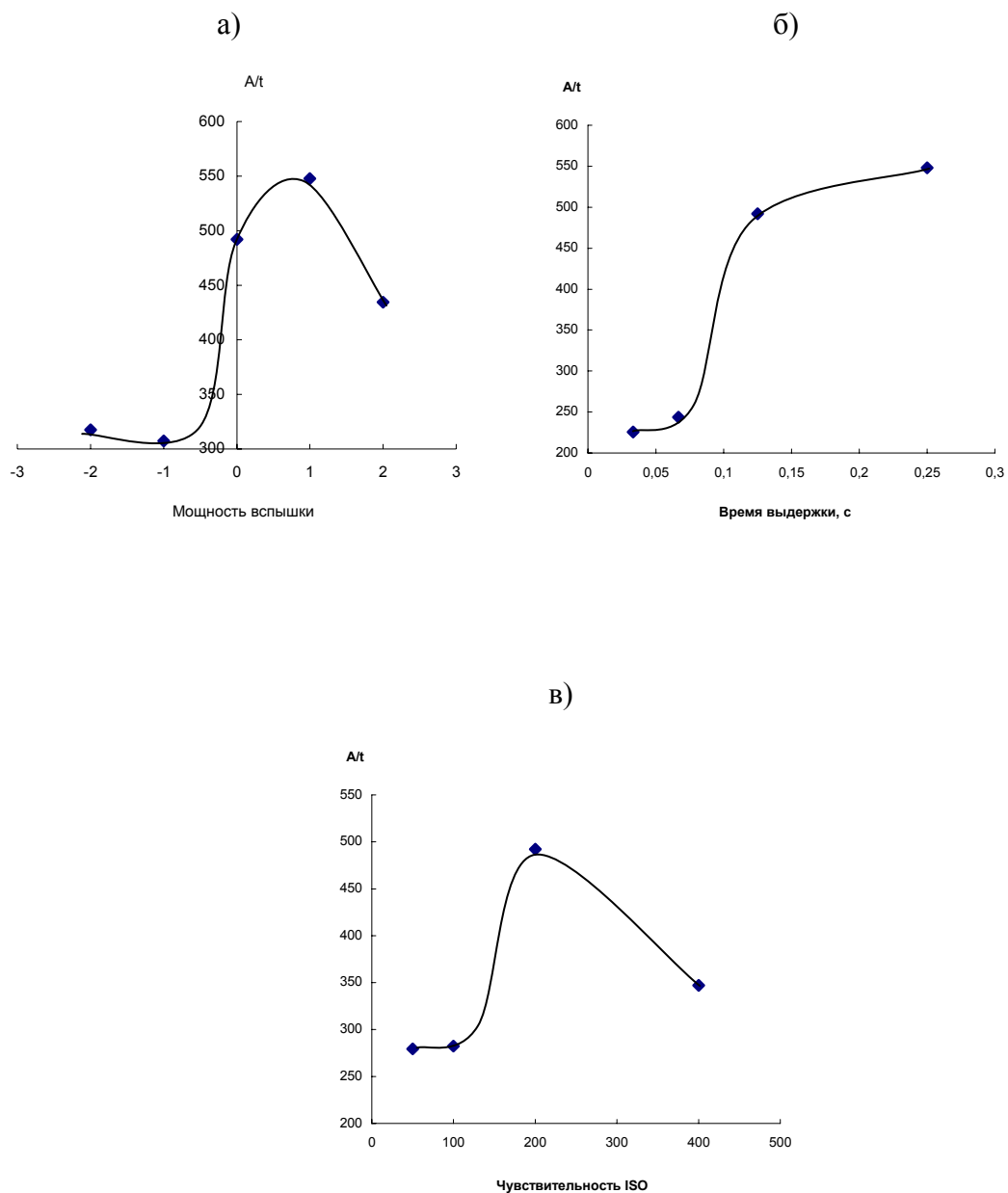


Рис. 6.8. Зависимости отношения A/t от мощности вспышки (в относительных единицах) (а), времени выдержки (в секундах) (б) и чувствительности ISO (в) при определении 1-нафтиламина по реакции азосочетания с диазотированным ППУ.

На рис. 6.9 приведены зависимости отношения A/t от времени выдержки и величины диафрагмы при определении нитрит-ионов по реакции диазотированного ППУ с ГБТГХ. Для остальных азосоставляющих зависимости имеют аналогичный характер. Из рис. 6.8, 6.9 видно, что в ряде случаев они имеют вид кривых с максимумом, соответствующим оптимальному значению варьируемого параметра. Уменьшение значения отношения A/t в области левее максимума обусловлено недостаточным количеством света, попавшего на ПЗС-матрицу и участвовавшего в формировании изображения, в результате чего изображение оказалось темным. Напротив, в области правее максимума количество света, попавшего на ПЗС-матрицу, было чрезмерно велико, в результате изображение оказалось слишком светлым (засвеченным), что также привело к уменьшению значения отношения A/t и, следовательно, чувствительности определения. Поэтому положение максимума сильно зависит от условий освещения образца. Отметим, что в настоящей работе регистрацию изображений проводили при включенной вспышке, излучение которой вносит основной вклад в суммарную освещенность образца, что в значительной степени уменьшает влияние на аналитический сигнал излучения внешних источников.

В табл. 6.6 приведены выбранные цветовые каналы, условия фотографирования и параметры экспоненциальных градуировочных зависимостей при определении 4-аминосалициловой кислоты, 1-нафтиламина, 4-аминофенола, 1- и 2-нафтолов по реакции с диазотированным пенополиуретаном с помощью цифрового фотоаппарата. В табл. 6.7 приведены аналитические характеристики определения этих соединений. Результаты проверки правильности на дистиллированной воде приведены в табл. 6.8. Видно, что способы характеризуются хорошей чувствительностью ($c_{\min} = 0,004\text{--}0,06$ мкг/мл) и воспроизводимостью ($s_r = 0,01\text{--}0,08$), что позволяет рекомендовать цифровой фотоаппарат в сочетании с описанной процедурой для определения органических соединений.

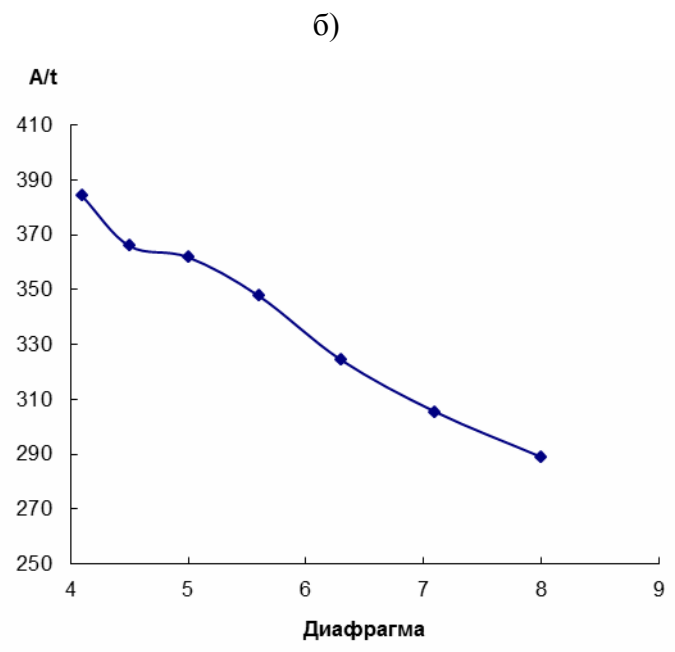
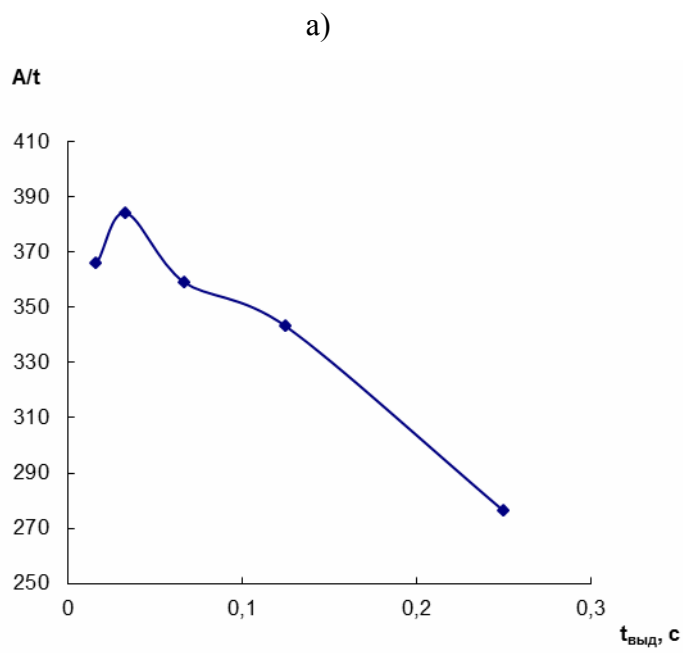


Рис. 6.9. Зависимость отношения A/t от времени выдержки (в секундах) (а) и величины диафрагмы (в относительных единицах) (б) при определении нитрит-ионов по реакции азосочетания диазотированного ППУ с ГБТГХ (образцы обрабатывали 5 М HCl).

Таблица 6.6. Оптимальные условия фотографирования, выбранные цветовые каналы, и параметры градуировочной зависимости при определении азосоставляющих с использованием цифрового фотоаппарата

Определяемое вещество	Обработка азосоединений	Оптимальный цветовой канал, условия фотографирования	Параметры уравнения кривой вида $y=y_0+A \cdot \exp(-c/t)$			R ²
			y ₀	A	t	
4-Аминосалициловая кислота	-	всп. 0, выд. 1/8, ISO 200; B	72,7	87,7	0,63	0,9981
	5 М HCl	всп. 0, выд. 1/8, ISO 200; B	94,6	43,3	0,32	0,9959
1-Нафтиламин	-	всп. 0, выд. 1/8, ISO 200; B	48,7	118,3	0,25	0,9971
	5 М HCl	всп. 0, выд. 1/8, ISO 200; G	64,9	135,6	0,36	0,9971
4-Аминофенол	NH ₃ конц.	всп. -1, выд. 1/8, ISO 200; R	98,8	154,4	3,94	0,9985
1-Нафтол	-	всп. -1, выд. 1/60, ISO 400; G	102,4	77,0	1,23	0,9971
	5 М HCl	всп. 2, выд. 1/30, ISO 400; B	139,5	47,3	1,39	0,9986
2-Нафтол	-	всп. 2, выд. 1/30, ISO 200 B	88,1	68,7	0,36	0,9969
	5 М HCl	всп. 2, выд. 1/8, ISO 200; B	119,4	81,2	0,48	0,9925

Таблица 6.7. Аналитические характеристики определения азосоставляющих с использованием цифрового фотоаппарата (n=3)

Определяемое вещество	Обработка азосоединений	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C _{min} , мкг/мл
4-Аминосалициловая кислота	-	0,03 – 1	0,01
	5 М HCl	0,03 – 1	0,01
1-Нафтиламин	-	0,01 – 0,8	0,004
	5 М HCl	0,02 – 1	0,005
4-Аминофенол	NH ₃ конц.	0,2 – 10	0,05
1-Нафтол	-	0,09 – 2	0,03
	5 М HCl	0,2 – 2	0,06
2-Нафтол	-	0,03 – 1,5	0,01
	5 М HCl	0,03 – 1,5	0,01

Таблица 6.8. Проверка правильности определения органических веществ методом «введено-найдено» (n=3, P=0,95)

Определяемый компонент	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$c_{\text{найд.}}/c_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	s_{Γ}
4-Аминосалициловая кислота	0,4	0,41 ± 0,08	103	0,08
		0,45 ± 0,06	113	0,05*
4-Аминофенол	3,0	3,1 ± 0,3	103	0,04
		2,9 ± 0,2	97	0,03**
1-Нафтиламин	0,4	0,40 ± 0,04	100	0,04
		0,35 ± 0,06	88	0,07*
1-Нафтол	1,0	1,02 ± 0,06	102	0,02
		0,99 ± 0,04	99	0,02*
2-Нафтол	1,0	0,9 ± 0,1	90	0,05
		1,00 ± 0,02	100	0,01*

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

Возможность использования цифрового фотоаппарата при определении нитрит-ионов была нами продемонстрирована на примере азосочетания диазотированного ППУ с ГБТГХ. В табл. 6.9 приведены оптимальные условия фотографирования, выбранные цветовые каналы и аналитические характеристики определения нитрит-ионов. Видно, что чувствительность определения возрастает при увеличении объема анализируемого раствора, а также при переводе полимерного азосоединения в таутомерную форму, обладающую большим светопоглощением. В табл. 6.10 приведены результаты проверки правильности определения на водах различного типа. Они говорят о хорошей правильности и прецизионности в условиях повторяемости, сопоставимой с характеристиками определения с использованием спектрометра диффузного отражения.

Таблица 6.9. Характеристики определения нитрит-ионов с применением цифрового фотоаппарата

Оптимальные условия фотографирования, цветовой канал	V, мл	Параметры уравнения вида $y=y_0+A \cdot \exp(-c/t)$			R ²	ДОС, мкг/мл	C _{min} , мкг/мл
		y ₀	A	t			
Выд. 1/8, F 4,1, ISO 50, В (без обработки 5 М НСl)	5	40,2	200,4	0,46	0,9994	0,02 – 2,4	0,006
	25	54,4	185,0	0,15	0,9980	0,006 – 0,6	0,002
	50	46,5	192,3	0,09	0,9958	0,003 – 0,4	0,001
Выд. 1/30, F 4,1, ISO 50, G (с обработкой 5 М НСl)	5	39,8	171,2	0,51	0,9974	0,01 – 2,1	0,004
	25	50,2	146,6	0,16	0,9992	0,003 – 0,8	0,001
	50	43,0	165,5	0,10	0,9966	0,003 – 0,4	0,001

Таблица 6.10. Проверка правильности определения нитрит-ионов с использованием цифрового фотоаппарата методом “введено-найдено” на дистиллированной, водопроводной, минеральных и речной воде (n=3; p=0,95)

Матрица	Обработка азосоединений	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$C_{\text{найд.}}/C_{\text{введ.}} \cdot 100\%$	S _Г
Дистиллированная вода	-	0,14	0,146 ± 0,007	104	0,02
	5 М НСl	0,14	0,14 ± 0,03	100	0,08
Водопроводная вода*	-	0,14	0,14 ± 0,03	100	0,07
	5 М НСl	0,14	0,14 ± 0,02	100	0,06
Минеральная вода «Бадеровская»*	-	0,14	0,16 ± 0,03	114	0,07
	5 М НСl	0,14	0,154 ± 0,004	110	0,01
Речная вода (р. Москва)*	-	0,14	0,132 ± 0,004	94	0,01
	5 М НСl	0,14	0,121 ± 0,004	86	0,01

*Сигнал холостого опыта не превышал минимально регистрируемого

Сравнение аналитических характеристик определения веществ с использованием спектрометра диффузного отражения, сканера и цифрового фотоаппарата. Осуществлено сравнение аналитических характеристик определения веществ с использованием спектрометра диффузного отражения, цифрового фотоаппарата и сканера на примере определения 4-аминосалициловой кислоты, 1-нафтиламина, 4-аминофенола, 1- и 2-нафтолов и нитрит-ионов в виде азосоединений в фазе ППУ. Результаты представлены в табл. 6.11. Из приведенных данных можно заключить, что по чувствительности сканер сравним со спектрометром диффузного отражения, тогда как фотоаппарат в отдельных случаях позволяет достичь даже меньших пределов обнаружения. Данный факт, по-видимому, объясняется возможностью более "тонкой" настройки параметров цифрового фотоаппарата по сравнению со сканером. Кроме того, следует отметить, что сканер и цифровой фотоаппарат в ряде случаев характеризуются большими диапазонами определяемых содержаний.

Таблица 6.11. Сравнение аналитических характеристик при определении различных соединений с использованием спектрометра диффузного, офисного сканера и цифрового фотоаппарата (n = 3)

Аналит	Спектроскопия диффузного отражения		Сканер		Цифровой фотоаппарат	
	ДОС, мкг/мл	c _{min} , мкг/мл	ДОС, мкг/мл	c _{min} , мкг/мл	ДОС, мкг/мл	c _{min} , мкг/мл
4-Аминосалициловая кислота	0,2 – 0,8	0,05	0,2 – 1	0,05	0,03 – 1	0,01
	0,2 – 0,8*	0,07*	0,2 – 1*	0,06*	0,03 – 1*	0,01*
1-Нафтиламин	0,04 – 0,6	0,01	0,03 – 1	0,01	0,01 – 0,8	0,004
	0,02 – 0,8*	0,007*	0,02 – 1*	0,005*	0,02 – 1*	0,005*
4-Аминофенол	0,06 – 5**	0,02**	0,09 – 10**	0,03**	0,2 – 10**	0,05**
1-Нафтол	0,2 – 2	0,06	0,06 – 2	0,02	0,09 – 2	0,03
	0,06 – 2*	0,02*	0,1 – 2*	0,04*	0,2 – 2*	0,06*
2-Нафтол	0,2 – 2	0,06	0,06 – 2	0,02	0,03 – 1,5	0,01
	0,06 – 2*	0,02*	0,06 – 2*	0,02*	0,03 – 1,5*	0,01*
Нитрит-ионы	0,009 – 1,1	0,003	0,009 – 0,6	0,003	0,006 – 0,6	0,002
	0,003 - 0,7*	0,001*	0,003 – 0,4*	0,001*	0,003 – 0,8*	0,001*

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

6.3. Использование мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов для регистрации спектров диффузного отражения при твердофазно-спектроскопическом определении соединений

Интересными и перспективными с точки зрения аналитической химии представителями современных миниатюрных электронных устройств, которые могут служить удачной альтернативой применению традиционных спектрометров диффузного отражения, являются мини-спектрофотометры – калибраторы мониторов. Некоторые примеры подобных устройств и их характеристики в сопоставлении с лабораторным колориметром приведены в табл. 6.12. Они предназначены для контроля цветопередачи в полиграфии, а также автоматической калибровки мониторов, сканеров и принтеров. Данные приборы представляют собой миниатюрные USB-совместимые устройства с голографической дифракционной решеткой в роли монохроматора и светодиодным массивом в роли детектирующего устройства, имеют встроенный источник излучения типа D50.

С точки зрения аналитической химии важно, что эти приборы позволяют измерять коэффициенты диффузного отражения в интервале от 380 до 730 нм с шагом 10 нм, а также цветометрические характеристики образцов, такие как координаты цвета в системах RGB, CMYK, Lab и другие.

Несмотря на указанные достоинства мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов, как было сказано ранее, сведения об их использовании в химическом анализе практически отсутствуют. Поэтому актуальным представляется изучение возможностей применения этих устройств для целей аналитической химии в роли альтернативы традиционным спектрометрам диффузного отражения, поиск сфер их целесообразного использования и обоснование перспектив их применения для регистрации спектральных характеристик и оптического аналитического сигнала в твердых фазах.

В настоящей работе на примере образцов азосоединений в фазе ППУ, полученных по реакции азосочетания диазотированного ППУ с различными органическими соединениями проведено сопоставление возможностей мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов со спектрометром диффузного отражения Спектротон и сравнение аналитических характеристик способов определения соединений с использованием этих устройств.

Таблица 6.12. Характеристики мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов в сопоставлении со спектрометром диффузного отражения

Параметр	Мини-спектрофотометр (производитель)		
	Eye-One Pro (X-Rite)	ColorMunki Photo (X-Rite)	Лабораторный колориметр «Спектротон» (НПО «Химвтоматика»)
Размеры, см	 15 × 7 × 7	 10 × 4 × 9	 40 × 35 × 14
Диаметр входного отверстия, мм	4	7	15
Тип источника излучения	D50	D50	C
Заявленный диапазон λ , нм (шаг измерения, нм)	380 – 730 (10)	380 – 730 (10)	380 – 720 (10)
Измеряемая спектральная характеристика	Коэффициент отражения (R)	Коэффициент отражения (R)	Коэффициент отражения (R)
Измеряемые цветиметрические характеристики	RGB, CMYK, Lab	RGB, Lab	XYZ, Lab
Ориентировочная стоимость, руб	100 000	50 000	> 300 000 (профессиональные современные спектрометры)

Для проведения измерений мини-спектрофотометр подключали к USB-порту компьютера, в среде Windows запускали прилагающуюся программу управления устройством и обработки данных и осуществляли градуировку устройства по стандарту белого, входящему в стандартный комплект. После этого измеряли окрашенные образцы, а полученные данные в виде массива коэффициентов диффузного отражения для различных длин волн экспортировали в Excel. Так же как и для «Спектротона», для каждого коэффициента диффузного отражения,

полученного с помощью мини-спектрофотометра – калибратора мониторов, рассчитывали соответствующее значение функции Кубелки-Мунка, которая линейно зависит от концентрации окрашенного соединения в фазе ППУ.

Поскольку одним из решающих факторов, который нужно учесть при выяснении возможности использования того или иного устройства для количественных измерений, является приборная воспроизводимость измерения сигнала, необходимо было оценить этот параметр для мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов, что было сделано на примере устройства Eye-One Pro. Оценка была проведена на серии бумажных модельных образцов серого цвета различной насыщенности. Образцы выбрали серыми, поскольку функция Кубелки-Мунка для них имеет примерно одинаковое значение при различных длинах волн (рис. 6.10). Результаты оценки приборной воспроизводимости представлены в табл. 6.13. Из таблицы видно, что при измерении диффузного отражения в диапазоне 440 – 730 нм относительное стандартное отклонение изменяется от 0,001 до 0,01; в интервале 410 – 430 нм $0,01 < s_r < 0,1$; в интервале 380 – 390 нм величины s_r становятся больше 0,1 и возрастают с увеличением F . Таким образом, Eye-One Pro можно использовать для аналитических измерений в интервале длин волн 410 – 730 нм.

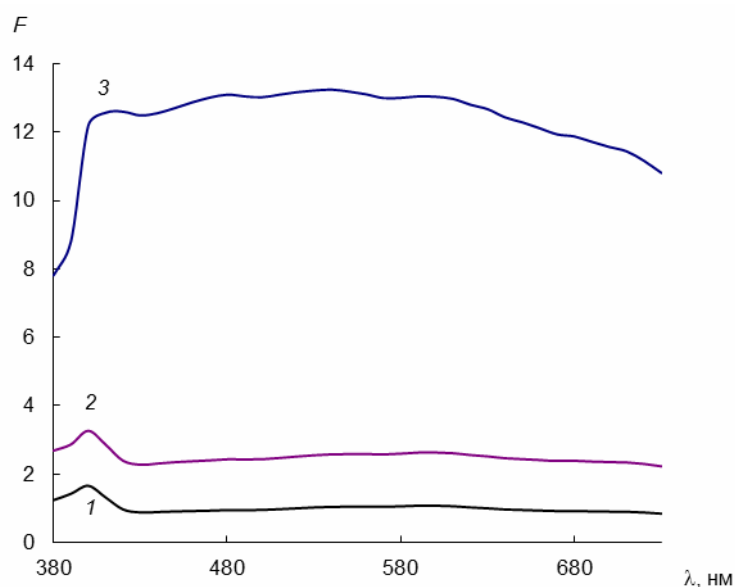


Рис. 6.10. Спектры диффузного отражения модельных серых образцов различной насыщенности, снятые с помощью Eye-One Pro.

Таблица 6.13. Величины s_r функции Кубелки-Мунка для Eye-One Pro в зависимости от длины волны и среднего значения сигнала* в спектрах серых образцов ($n = 10$)

λ , нм	F_{cp}			λ , нм	F_{cp}		
	1,0	2,5	12,6		1,0	2,5	12,6
380	0,35	0,37	0,77	560	0,005	0,004	0,003
390	0,20	0,21	0,38	570	0,005	0,004	0,003
400	0,037	0,038	0,19	580	0,005	0,004	0,002
410	0,019	0,033	0,075	590	0,004	0,003	0,003
420	0,012	0,012	0,043	600	0,004	0,003	0,002
430	0,011	0,008	0,020	610	0,003	0,003	0,002
440	0,010	0,007	0,007	620	0,003	0,002	0,001
450	0,010	0,007	0,005	630	0,003	0,002	0,002
460	0,010	0,007	0,007	640	0,003	0,002	0,002
470	0,009	0,006	0,005	650	0,002	0,002	0,002
480	0,009	0,006	0,006	660	0,002	0,001	0,002
490	0,009	0,007	0,005	670	0,002	0,001	0,003
500	0,009	0,006	0,005	680	0,002	0,001	0,003
510	0,008	0,006	0,005	690	0,002	0,002	0,003
520	0,008	0,006	0,003	700	0,002	0,001	0,003
530	0,007	0,006	0,004	710	0,001	0,002	0,003
540	0,006	0,005	0,003	720	0,001	0,002	0,003
550	0,006	0,004	0,003	730	0,002	0,001	0,004

*Средние значения сигнала оценивали усреднением F по всем значениям длин волн в диапазоне 420–730 нм.

Для ряда азосоединений – твердофазных продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с эстроном, 1-нафтиламином (до и после обработки 5 М HCl) и 4-аминофенолом – с помощью Спектротона и Eye-One Pro были зарегистрированы спектры диффузного отражения. Данный ряд образцов был выбран, исходя из того, что их спектры диффузного отражения отличаются положением максимума и в целом перекрывают практически весь видимый диапазон. Они приведены на рис. 6.11. Видно, что положение максимума и форма спектра совпадают во всех случаях для двух сравниваемых устройств. Амплитуда спектра в случае Eye-One Pro несколько ниже, что говорит о его меньшей чувствительности.

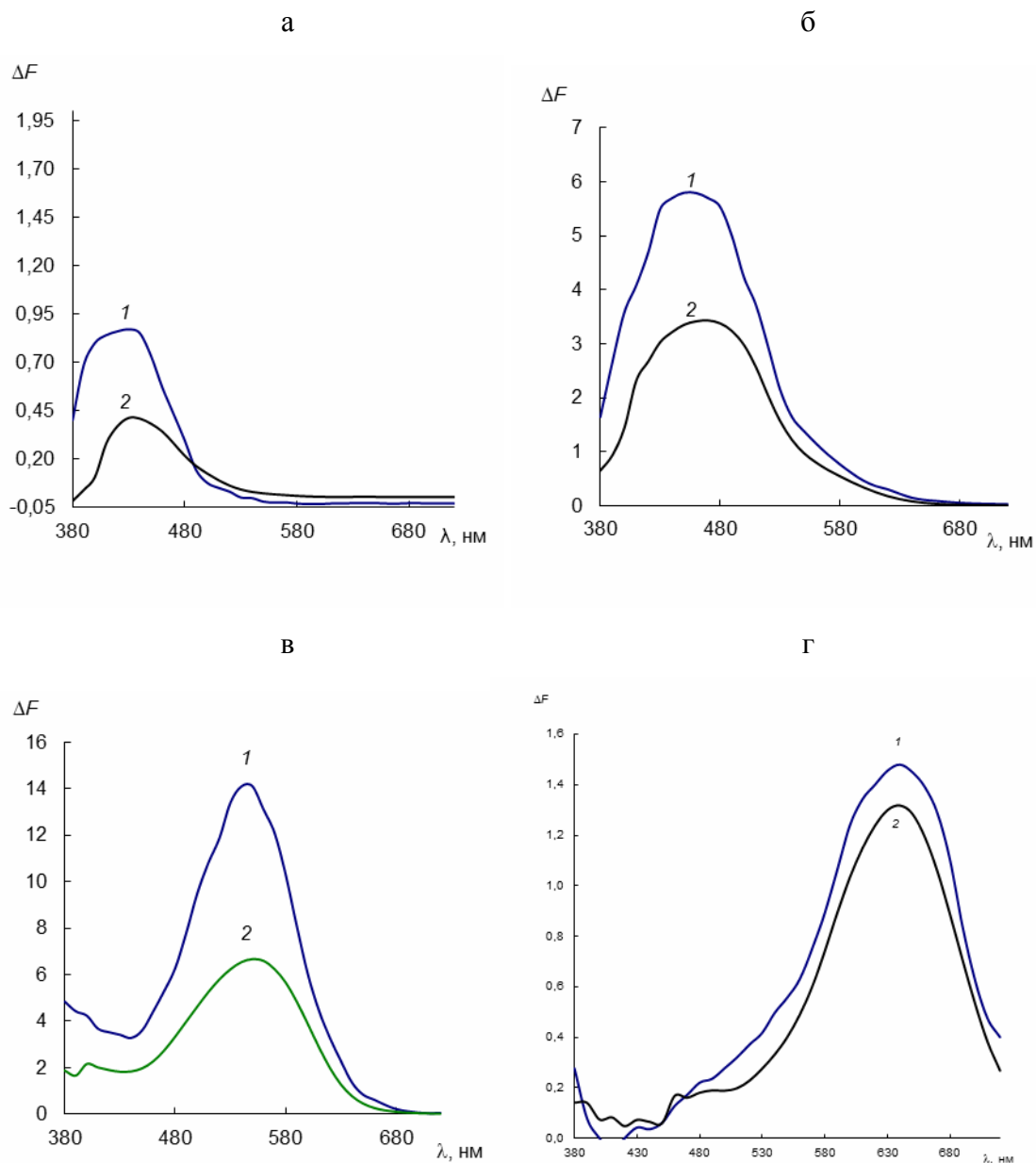


Рис. 6.11. Спектры диффузного отражения диазотированного ППУ после взаимодействия с эстроном (а), 1-нафтиламином до (б) и после (в) обработки образцов 5 М НСl и 4-аминофенолом (г), снятые с помощью Спектротона (1) и Eye-One Pro (2).

При использовании как Спектротона, так и Eye-One Pro амплитуда спектра увеличивается с увеличением концентрации определяемого соединения в водном растворе. В табл. 6.14 приведены градуировочные зависимости, пределы обнаружения органических соединений и относительные стандартные отклонения для обоих приборов. Из представленных данных следует, что пределы обнаружения с использованием Eye-One Pro оказываются несколько выше. В то же время небольшой по сравнению со Спектротоном диаметр входного отверстия Eye-One Pro допускает возможность измерения малых масс анализируемого образца. Это, в свою очередь, может быть использовано для существенного увеличения коэффициента чувствительности и снижения предела обнаружения за счет эффекта концентрирования. В табл. 6.14 приведены результаты, которые на примере 1-нафтиламина показывают, что, уменьшив массы образцов ППУ в 10 раз (с 0,02 г до 0,002 г) и проведя последующую регистрацию аналитического сигнала с помощью Eye-One Pro, можно достичь предела обнаружения на уровне 0,006 мкг/мл, что в 5 раз ниже, чем получено при использовании Спектротона на образцах массой 0,02 г. Применение Eye-One Pro, таким образом, представляется перспективным с точки зрения уменьшения массы сорбента, требуемой для регистрации его спектральных характеристик.

Таблица 6.14. Уравнения градуировочных зависимостей, пределы обнаружения соединений и относительные стандартные отклонения при использовании лабораторного колориметра Спектротон и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов Eye-One Pro.

Соединение	«Спектротон»			Eye-One Pro		
	Уравнение; c , мкг/мл	c_{\min} , мкг/мл	s_r (c , мкг/мл)	Уравнение; c , мкг/мл	c_{\min} , мкг/мл	s_r (c , мкг/мл)
Эстрон*	$y = 0,0818c$	3,7	0,02 (20)	$y = 0,0416c$	9,4	0,02 (20)
1-Нафтиламин*	$y = 9,63c$	0,020	0,03 (0,2)	$y = 5,53c$	0,034	0,05 (0,2)
1-Нафтиламин**	–	–	–	$y = 21,24c$	0,006	0,04 (0,1)
1-Нафтиламин***	$y = 13,90c$	0,019	–	$y = 7,51c$	0,029	–
4-Аминофенол*	$y = 0,518c$	0,033	0,04 (3)	$y = 0,391c$	0,035	0,06 (3)

*Масса образцов ППУ 0,02 г, ** Масса образцов ППУ 0,002 г, *** Протонированная форма азосоединения, масса образцов 0,02 г.

Мини-спектрофотометр – калибратор мониторов Eye-One Pro является далеко не самым дешевым представителем устройств этого типа. Существует довольно большой выбор более дешевых аналогов. С точки зрения малобюджетных лабораторий интересным представляется сопоставить возможности этих устройств с представителями более высокого класса. Поэтому в данной работе проведено сопоставление двух мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов: Eye-One Pro, как более дорогой модели, обладающей лучшими характеристиками, и ColorMunki Photo, как более дешевого представителя оборудования данного типа.

На рис. 6.12 представлены спектры диффузного отражения диазотированного ППУ в растворе с различным содержанием нитрит-ионов после взаимодействия с 1-нафтиламином, снятые с использованием Eye-One Pro и Colormunki Photo. Интенсивность полосы поглощения в спектрах, полученных с помощью Colormunki Photo оказывается несколько ниже. Кроме того, видно, что левее 420 нм в этих спектрах форма полосы искажается, наблюдается плато. Это говорит о невозможности использования мини-спектрофотометра Colormunki Photo в аналитических в этой области спектра. Таким образом, его рабочий диапазон составляет 420 – 730 нм.

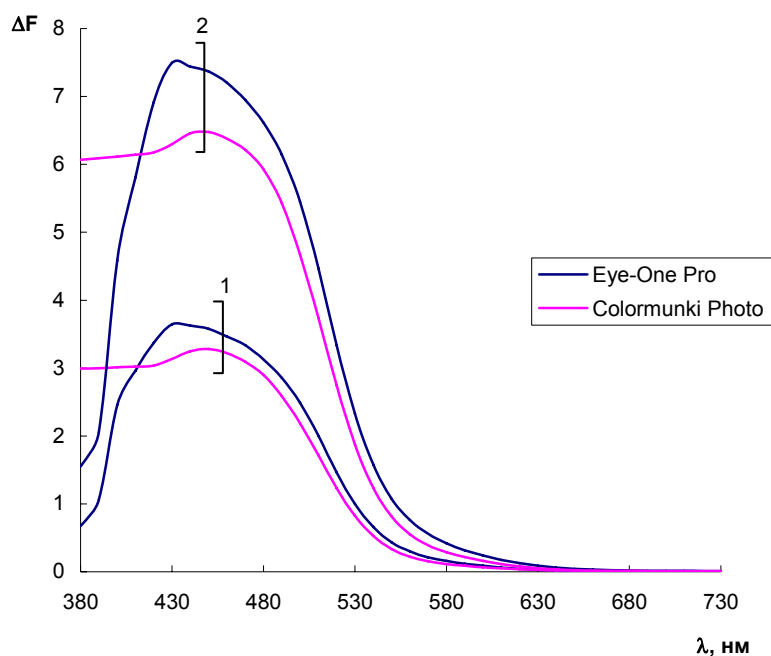


Рис. 6.12. Спектры диффузного отражения продукта взаимодействия диазотированного ППУ, полученного в растворе с концентрацией нитрит-ионов 0,4 (1) и 1,0 мкг/мл (2), с 1-нафтиламином, зарегистрированные с помощью Eye-One Pro и ColorMunki Photo.

В табл. 6.15 сравнены аналитические характеристики определения нитрит-ионов с использованием Спектротона, Eye-One Pro и Colormunki Photo. Пределы обнаружения в этом ряду возрастают, в то время как относительные стандартные отклонения оказываются сравнимы. Полученные данные говорят о меньшей чувствительности Colormunki Photo (предел обнаружения, достигнутый с этим устройством в 4 раза выше, чем при использовании Спектротона и в 1,5 раза выше, чем для Eye-One Pro).

Как упоминалось выше, помимо спектров диффузного отражения, мини-спектрофотометры – калибраторы мониторов позволяют регистрировать координаты цвета в различных системах, что обуславливает перспективы их применения в цветометрии. Проведено сравнение всех трех вышеупомянутых устройств применительно к нахождению координат цвета образцов в системе Lab.

На рис. 6.13 (а–в) приведены корреляции координат L, a и b для Eye-One Pro и Спектротона, Colormunki Photo и Спектротона и между мини-спектрофотометрами. Видно, что во всех случаях наблюдается хорошая корреляция, что говорит о согласованности цветовых координат между устройствами. В то же время значения угловых коэффициентов во многих случаях отличаются от единицы, что является следствием различной чувствительности устройств. Особенностью мини-спектрофотометров по сравнению с колориметром Спектротон является возможность работы в системе координат RGB, которые являются наиболее широко используемыми в современной цифровой цветометрии. Из рис. 6.13 (г) видно, что они также хорошо коррелируют для различных мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов, что роднит эти устройства с устройствами цифровой регистрации изображений, о которых речь шла выше, и говорит о перспективности мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов в качестве альтернативы последним.

Таблица 6.15. Сопоставление характеристик определения нитрит-ионов с использованием лабораторного колориметра «Спектротон» и мини-спектрофотометров – калибраторов мониторов Eye-One Pro и Colormunki Photo

Характеристика	Устройство		
	Спектротон	Eye-One Pro	Colormunki Photo
Уравнение градуировочной зависимости	$y = 9,92 c$	$y = 8,42 c$	$y = 7,52 c$
R^2	0,996	0,995	0,991
c_{\min} , МКГ/МЛ	0,003	0,008	0,011
s_r ($c = 0,1$ МКГ/МЛ)	0,02	0,03	0,02

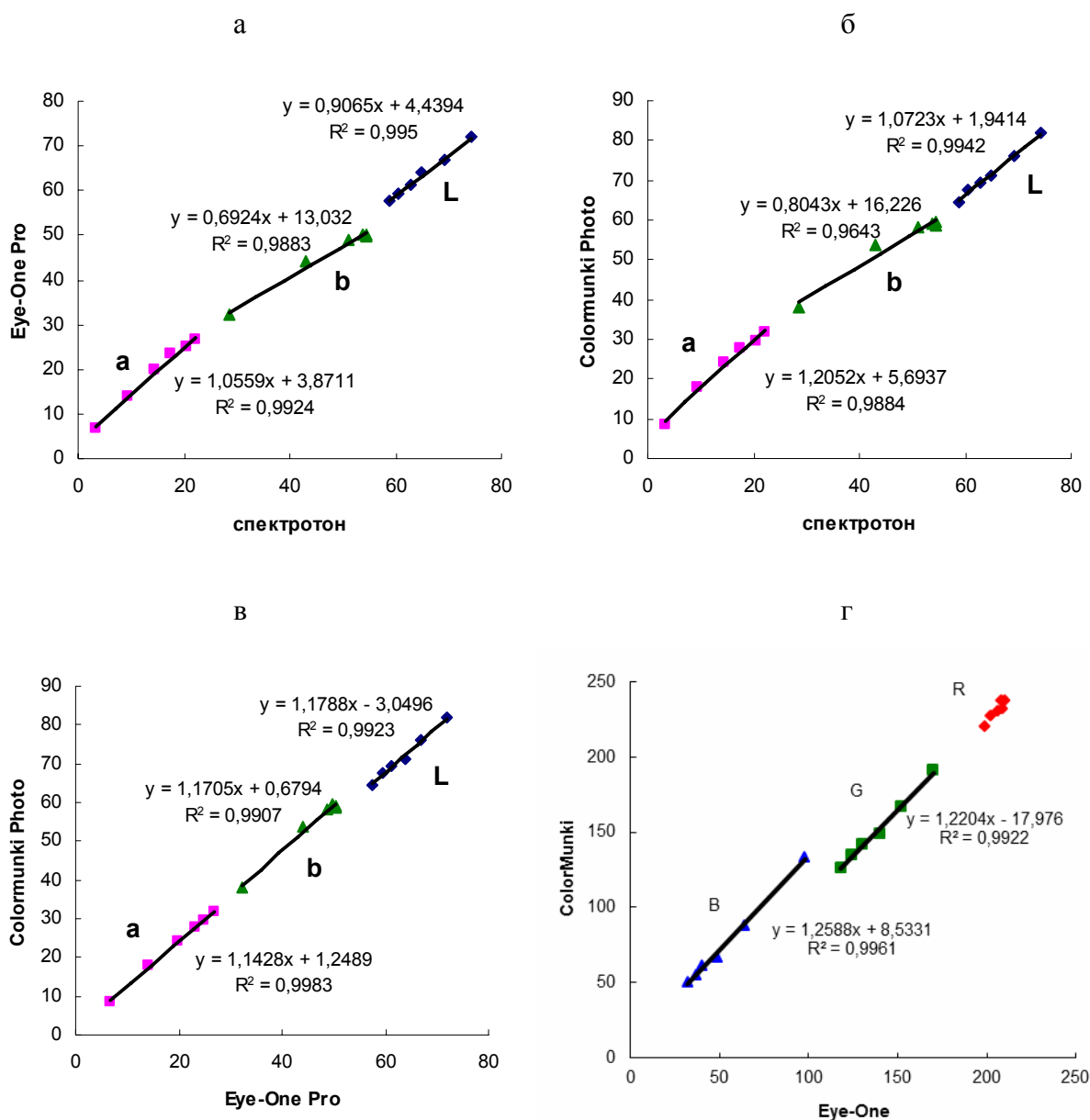


Рис. 6.13. Корреляции координат цвета в системе Lab (а–в) для Eye-One Pro, Colormunki Photo и «Спектротон» и в системе RGB (г) для Eye-One Pro и Colormunki Photo на примере продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтиламином.

Таким образом, установлено, что мини-спектрофотометры – калибраторы мониторов перспективны в химическом анализе в роли альтернативы спектрометру диффузного отражения. Эти устройства характеризуются меньшей чувствительностью, но допускают измерение маленьких образцов, при этом предел обнаружения может быть существенно снижен. Они дешевы, доступны, компактны и мобильны, что особенно важно для анализа в полевых условиях.

* * *

В настоящей работе предложен общий подход к использованию бытовых цветорегистрирующих устройств в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения, направленный на расширение возможностей метода оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии путем дополнения его приборной базы доступными широким массам потребителей, дешевыми и простыми в использовании устройствами, такими как сканер, цифровой фотоаппарат и мини-спектрофотометр – калибратор мониторов. Отработаны методические вопросы, связанные с измерением аналитического сигнала с помощью этих устройств, дано математическое описание градуировочных зависимостей и выработаны критерии выбора условий измерения, обеспечивающих максимальную чувствительность определения.

Продемонстрирована возможность анализа с использованием гетерогенных аналитических систем и численной оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм с помощью бытовых цветорегистрирующих устройств, не уступающего по чувствительности спектроскопии диффузного отражения.

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. Продemonстрированы новые аспекты использования процессов формирования, окисления и агрегации наночастиц в задачах определения соединений. Показана возможность синтеза нанокomпозитных 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 пирофосфата 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, либо 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 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 аппаратурном 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 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.

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. 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. Иоутси 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *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.
3. *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.
4. *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.
5. *Дмитриенко С.Г., Апяри В.В.* Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
6. *Bowen H.J.M.* Absorption by polyurethane foams; new method of separation. // *J. Chem. Soc. A*. 1970. №7. P. 1082 – 1094.
7. *Braun T., Farag A.B.* Foam chromatography. Solid foams as supports in column chromatography. // *Talanta*. 1972. V. 19. № 6. P. 828 – 830.
8. *Саундерс Д.Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
9. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение. // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 2. С. 180 – 197.
10. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
11. *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.
12. *Dmitrienko S.G., Gurariy E.Ya.* Estimation of the polyurethane foam hydrophobicity. // *Mendeleev Comm.* 1999. № 1. P. 32 – 33.
 13. *Dmitrienko S.G., Gurariy E.Ya., Nosov R.E., Zolotov Yu.A.* Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry. // *Anal. Lett.* 2001. V. 34 № 3. P. 425 – 438.
 14. *Dmitrienko S.G., Pyatkova L.N., Myshak E.N., Runov V.K.* Sorption of Sodium Dodecylsulfate and Cetyltrimethylammonium Bromide by Polyurethane Foams. // *Mendeleev Comm.* 1996. № 4. P. 137 – 139.
 15. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Pyatkova L.N.* An empirical relationship between distribution coefficients of phenols by polyurethane foams and their octanol-water distribution constants and pKa values. // *Talanta.* 1999. V. 49. № 3. P. 309 – 318.
 16. *Медведева О.М., Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Иванов А.А., Шпигун О.А.* Сорбция ароматических карбоновых кислот на пенополиуретанах. // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 1. С. 25 – 27.
 17. *Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Мышак Е.Н., Рунов В.К.* Сорбция родаминовых красителей пенополиуретанами. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 7. С. 1295 – 1297.
 18. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Малиновская Н.В., Рунов В.К.* Сорбция сульффталеиновых красителей пенополиуретанами. // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 4. С. 709 – 712.
 19. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu.A.* Sorption-photometric Determination of Phenols with Polyurethane Foams. // *Chem. Anal. (Warsaw).* 1995. V. 40. № 1. P. 291 – 298.
 20. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Бахаева Л.П., Рунов В.К., Золотов Ю.А.* Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Применение пенополиуретанов и сульффталеиновых красителей для определения катионных поверхностно-активных веществ. // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 5. С. 493 – 497.

21. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А.* Сорбция ионных ассоциатов на пенополиуретанах и ее применение в сорбционно-спектрометрических и тест-методах анализа. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1036 – 1042.
22. *Dmitrienko S.G., Kosyreva O.A., Runov V.K., Zolotov Yu.A.* Utilization of Polyuretane Foams in Sortion-Photometric Analysis. // *Mendeleev Comm.* 1991. № 2. P. 75 – 77.
23. *Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К., Захаров В.Н, Асланов Л.А.* Сорбция гетерополикислот пенополиуретанами. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2227 – 2231.
24. *Dmitrienko S.G., Sviridova O.A., Pyatkova L.N., Myshak E.N., Shelmenkova O.V., Zolotov Yu.A.* Chemical reactions of terminal groups in polyurethane foams. // *Mendeleev. Comm.* 2000. № 6. P. 244 – 245.
25. *Dmitrienko S.G., Sviridova O.A. Pyatkova L.N. Zhukova V.A. Zolotov Yu.A.* Rapid determination of free active chlorine in water by diffuse reflectance spectroscopy after reaction with polyurethane foams. // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 405. № 1 – 2. P. 231.
26. *Дмитриенко С.Г., Свиридова О.А., Белоусова С.Б., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А.* Определение нитрит-ионов с применением пенополиуретанов. // Завод. лаб. 2000. Т. 66. № 2. С. 10 – 13.
27. *Свиридова О.М., Дмитриенко С.Г., Сенявин В.М., Бадакова С.А.* Исследование хемосорбционных процессов с участием пенополиуретанов методом ИК-спектроскопии. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т.43 № 3. С. 150 – 154.
28. *Dmitrienko S.G., Sviridova O.A. Pyatkova L.N., Senyavin V.M.* Polyurethane foams as solid chromogenic reagents for diffuse reflectance spectroscopy. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 374. № 3. P. 361 – 368.
29. *El-Shahat M.F., Moawed E.A., Zaid M.A.A.* The chromatographic behavior of group (IIB) metal ions on polyurethane foam functionalized with 8-hydroxyquinoline. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 378. № 2. P. 470 – 478.

30. *Moawed E.A.* Synthesis and application of Alizarin red S bonded polyurethane foam for separation and preconcentration of trace amounts of some metal ions in wastewater. // *J. Indian Chem. Soc.* 2004. V. 81. № 5. P. 395 – 401.
31. *Moawed E.A., Zaid M.A.A., El-Shahat M.F.* Preparation, characterization and applications of polyurethane foam functionalized with resorcinol for quantitative separation and determination of silver(I) and mercury(II) from tap and wastewater. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2004. V. 84. № 12. P. 935 – 946.
32. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 343 с.
33. Цоллинггер Г. Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат, 1960. 363 с.
34. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 1994. 847 с.
35. *Bicak N., Bulbul H.* Polymer supported nitrite esters as diazotising reagent // *Polymer Bulletin.* 2001. V. 46. P. 139 – 145.
36. Казицына Л.А. Проблемы органической химии. М.: МГУ, 1970. С. 86.
37. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. Л.: Химия, 1972. 159 с.
38. *Ширинова А.Г., Иванов В.М.* Кинетика образования и химико-аналитические характеристики перспективных аналитических форм азосоединений при фотометрическом определении нитрит-ионов. // *Журн. аналит. химии.* 1994. Т. 49. № 3. С. 266 – 273.
39. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Свиридова О.А., Аняри В.В.* Определение нитритов и нитратов с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения. // *Партнеры и конкуренты.* 2004. №2. С. 23 – 27.
40. *Moore J., Gale D.* The colored salts of Schiff's bases. // *J. Am. Chem. Soc.* 1908. V. 30. P. 394 – 401.
41. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972. 467 С.
42. *Cordes E.H., Jenkins W.P.* On the mechanism of schiff base formation and hydrolysis. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N 6. P. 832 – 837.
43. *Бочкарев В.В., Могилевская Е.М., Лопатинский В.П., Гомалий Г.А.* Равновесие реакции образования ароматических оснований Шиффа в водных растворах. // *Изв. вузов. сер. хим. и хим. технол.* 1983. Т. 26. № 1. С. 119 – 124.

44. *Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусакова Н.Н.* Конденсация *n*-диметиламинокоричного альдегида с анилином и его замещенными в мицеллярных средах. // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75. № 2. С. 288 – 294.
45. *Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусакова Н.Н.* Аналитические возможности реакций первичных ароматических аминов с *n*-диметиламинокоричным альдегидом в присутствии ионов и мицелл ПАВ. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 5. С. 471 – 478.
46. Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. Госхимиздат. 1962. С. 135, 172.
47. *Гернет Е.В., Русских А.А.* Определение паров анилина в воздухе. // Зав. лаб. 1960. Т. 26. С. 58 – 62.
48. *Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусакова Н.Н.* *n*-Диметиламинокоричный альдегид как фотометрический реагент на первичные ароматические амины. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 4. С. 377 – 387.
49. *Доронин С.Ю., Гусакова Н.Н., Чернова Р.К.* Тест-метод определения анилина в воздухе. // Зав. лабор. 2002. Т. 68. № 7. С. 7 – 10.
50. *Чернова Р.К., Гусакова Н.Н., Еременко С.Н., Доронин С.Ю.* Фотометрическое определение анилина и его моонитропроизводных с *n*-диметиламинокоричным альдегидом. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. № 6. С. 33 – 35.
51. *Баранова Н.М., Калязин Е. П., Макаров В. И.* Определение и идентификация карбонильных соединений в углеводородах при низкой концентрации. // Журн. аналит. химии. 1964. V. 19. P. 398 – 400.
52. *Albrecht A., Scher W., Vogel H.* Determination of aliphatic aldehydes by spectrophotometry. // Anal. Chem. 1962. V. 34. P. 398 – 400.
53. *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.
54. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Днепропетровск: Изд. Днепропетр. ун-та. 2001. 264 с.
55. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ. 1992. С. 400.

56. Воробьева А.А. Химический анализ почв М.: Изд-во МГУ. 1998. 272 с.
57. Гурьева И.А., Лизунова Г.М., Кузенкова Г.В. Потенциометрическое определение нитратов и нитритов. // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48. № 1. С. 121 – 124.
58. *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.
59. Под ред. Венкатарамана К. Химия синтетических красителей, пер. с англ. Л.: Химия, 1974 – 1977. Т. 3 – 6.
60. Динабург М.С. Светочувствительные diaзосоединения и их применение. М.: Химия, 1964. 256 с.
61. Курбансахетов Х.К., Оразмурадов А.О., Зульфигаров О.С. Использование реакций образования диазоаминосоединений для экстракционного концентрирования и определения ароматических аминов в водах. // Укр. хим. ж. 1990. Т. 56. № 5. С. 513 – 518.
62. Пилипенко А.Т., Курбансахетов Х.К., Зульфигаров О.С., Оразмурадов А.О. Ультрафильтрационное концентрирование первичных ароматических аминов в виде диазоаминосоединений и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в присутствии одноатомных фенолов. // Завод. лаб. 1993. Т. 59. № 2. С. 9 – 16.
63. Зульфигаров О.С., Юрченко В.В., Пилипенко А.Т. Взаимодействие диазокатионов с азофенолами // Укр. хим. ж. 1989. Т. 55. № 3. С. 265 – 270.
64. Кузнецов В.В., Шереметьев С.В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 303 – 311.
65. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей. // Рос. хим. ж. 2008. Т. 52. № 2. С. 7 – 16.
66. *Rubi E., Jimenez M.S., Mirabo F.B., Forteza R., Cerda V.* Preconcentration and atomic absorption determination of iron by sequential injection analysis. // Talanta. 1997. V. 44. № 4 .P. 553 – 562.

67. *Hirata S., Ishida Y., Aihara M., Honda K., Shikino O.* Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 438. № 1-2. P. 205 - 214.
68. *Hirata S., Honda K., Shikino O., Maekawa N., Aihara M.* Determination of chromium (III) and total chromium in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Spectrochim. Acta B.* 2000. V. 55. № 7. P. 1087 – 1097.
69. *Persaud G., Cantwell F.F.* Determination of free magnesium ion concentration in aqueous solution using 8-hydroxyquinoline immobilized on a nonpolar adsorbent. // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. № 1. P. 89 – 94.
70. *Jain V.K., Sait S.S., Shrivastav P., Agarwal Y.K.* Application of chelate forming resin amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper (II), zinc (II) and lead (II). // *Talanta.* 1997. V. 45. № 2. P. 397 – 404.
71. *Lemos V.A., Santos J.S., Nunes L.S., Carvalho M.B., Baliza P.X., Yamaki R.T.* Amberlite XAD-2 functionalized with nitroso R salt: synthesis and application in an on-line system for preconcentration of cobalt. // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 494. № 1-2. P. 87 – 95.
72. *Saxena R., Singh A.K., Rathore D.P.S.* Salicylic acid functionalized polystyrene sorbent amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc (II) and lead (II) by using atomic absorption spectrometry. // *Analyst.* 1995. V. 120. № 2. P. 403 – 405.
73. *Tewari P.K., Singh A.K.* Thiosalicylic acid-immobilised amberlite XAD-2: metal sorption behavior and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. // *Analyst.* 2000. V. 125. № 12. P. 2350 – 2355.
74. *Tewari P.K., Singh A.K.* Preconcentration of lead with amberlite XAD-2 amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry. // *Talanta.* 2002. V. 56. № 4. P. 735 – 744.
75. *Lemos V.A., Baliza P.X., Yamaki R.T., Rocha M.E., Alves A.P.O.* Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry. // *Talanta.* 2003. V. 61. № 5. P. 675 – 682.

76. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991. 261 с.
77. *Schroen M., Brase S.* Polymer-bound diazonium salts for the synthesis diazoacetic esters. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. P. 12186 – 12192.
78. *Brase S., Kobberling J., Enders D., Wang M., Lazny R., Brandtner S.* Triazenes as robust and simple linkers for amines in solid-phase organic synthesis. // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. № 11. P. 2105 – 2108.
79. Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В. и др. Имобилизованные ферменты. М.: Высшая школа, 1987. 159 с.
80. *Blanche P.-A., Lemaire Ph.C., Maertens C., Dubois P., Jerome R.* Polarised light induced birefringence in azo dye doped polymer: a new model and polarised holographic experiments // *Optic Comm.* 1997. V. 139. P. 92 – 98.
81. *Xu Y.-H., Yoshida T., Kanoh S., Motoi M.* Preparation and diazo-coupling of the pendant spacer-separated aniline residue based on a polyoxetane network. // *React. Funct. Polym.* 1998. V. 37. P. 65 – 70.
82. *Schneider J., Fanter D., Bauer M., Schomburg C., Wohrle D., Schulz-Ekloff G.* Preparation and optical transparency of composite materials from methacrylate ester copolymers and faujasites with an embedded azo dye. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2000. V. 39. № 1 – 2. P. 257 – 263.
83. *Leng W.N., Zhou Y.M., Xu Q.H., Liu J.Z.* Synthesis of nonlinear optical polyimides containing benzothiazole moiety and their electro-optical and thermal properties. // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 9253 – 9259.
84. *Leng W.N., Zhou Y.M., Xu Q.H., Liu J.Z.* Synthesis of nonlinear optical side-chain soluble polyimides for electro-optic applications. // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 7749 – 7754.
85. *Beltrani T., Bosch M., Centore R., Concilio S., Gunter P., Sirigu A.* Nonlinear optical properties of polymers containing a new azophenylbenzoxazole chromophore // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 4025 – 4029.
86. *Norwitz G., Keliher P.N.* Spectrophotometric determination of aromatic amines by the diazotization-coupling technique with 8-amino-1-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid and N-(1-naphthyl)ethylenediamine as the coupling agents. // *Anal. Chem.* 1982. V. 54. № 4. P. 807 – 809.

87. *Солодова А.Ф., Никольская Е.В.* Фотоколориметрическое определение новокаина и анестезина. // *Фармация*. 1975. Т.24. № 2. С. 67 – 69.
88. *Попов Д.М., Литвин А.А.* Фотоколориметрическое определение анестезина, новокаина и стрептоцида в сложных лекарственных формах. // *Хим.-фарм. журн.* 1980. Т. 14. № 10. С. 108 – 111.
89. *Raju K.R., Akella S.R.K.M., Murthy I.S., Bhalerao U.T.* Spectrophotometric determination of Isoproturon and Metoxuron using ethylacetoacetate and application to technical and formulation grade samples. // *Talanta*. 1966. V. 43. № 4. P. 577 – 581.
90. *Rahim S.A., Ismail N.D., Bashir W.A.* Spectrophotometric determination of aniline in aqueous solution by azo-dye formation with diazotized p-nitroaniline // *Microchim. Acta*. 1986. V. 90. № 6. P. 417 – 423.
91. *El-Shabouri S.R., Hussein S.A., Emara S.E.* Colorimetric determination of theophylline and aminophylline with diazotized p-nitroaniline. // *Talanta*. 1989. V. 36. № 12. P. 1288 – 1290.
92. *Lugg B.A.* Stabilized diazonium salts as analytical reagents for the determination of air-borne phenols and amines. // *Anal. Chem.* 1963. V. 35. № 7. P. 899 – 904.
93. *Sulaiman B., Bashir W.A.* Spectrophotometric determination of 1-naphthylamine in aqueous solution by coupling with diazotised 4-aminoacetophenone. // *Analyst*. 1984. V. 109. № 11. P.1409 – 1411.
94. *Al-Hatim A.A., Ibraheem B.B.* Spectrophotometric Determination of 1-Naphthylamine in Aqueous Solution by Coupling with Diazotized 4-Aminobenzophenone. // *Anal. Lett.* 1989. V. 22. № 9. P. 2091 – 2103.
95. *Younis T.I., Bashir W.A.* Photometric assay of 1-naphthylamine by azo dye formation with diazotized sulfisomidine — application to waters. // *Talanta*. 1995. V.42. № 8. P. 1121 – 1126. № 8. P. 1121 – 1126.
96. *Sastry C.S.P., Vijaya D.* Spectrophotometric determination of some insecticides with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride. // *Talanta*. 1987. V. 34. № 3. P. 372 – 374.
97. *Frenzel W., Oleksy-Frenzel J., Moller J.* Spectrophotometric determination of phenolic compounds by flow-injection analysis. // *Anal. Chim. Acta*. 1992. V. 261. № 2. P. 253 – 259.

98. *Коренман Я.И., Калинин С.П., Суханов П.Т., Нифталиев С.И., Сельманщук Н.Н., Подолова Е.А., Страшилина Н.Ю.* Экстракционное концентрирование и фотометрическое определение хлорфенолов и нафтолов в водных средах. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1189 – 1192.
99. *Khalaf K.D., Morales-Rubio A., de la Guardia M.* Simple and rapid flow-injection spectrophotometric determination of carbaryl after liquid-liquid extraction. // *Anal. Chim. Acta.* 1993. V. 280. № 2. P. 231 – 238.
100. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Zhigulyev A.V., Runov V.K., Zolotov Yu.A.* Sorption-Photometric Determination of 1-Naphthol with Polyurethane Foams. // *Anal. Lett.* 1997. V. 30. № 14. P. 2527 – 2540.
101. *Frenzel W., Krekler S.* Spectrophotometric determination of total phenolics by solvent extraction and sorbent extraction optosensing using flow injection methodology. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 310. № 3. P. 437 – 446.
102. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.
103. *Miro M., Frenzel W., Corda V., Estela J.M.* Determination of ultratrace nitrite by solid-phase preconcentration using a novel flow-through spectrophotometric optrode. // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V.437. №1. P.55 – 65.
104. *Norwitz G., Keliher P.* Study of organic interferences in the spectrophotometric determination of nitrite using composite diazotisation-coupling reagents. // *Analyst.* 1986. V. 111. № 9. P. 1033 – 1037.
105. *Tarafder P.K., Ratnora. D.P.S.* Spectrophotometric determination of nitrite in water. // *Analyst.* 1988. V. 113. № 7. P. 1073 – 1076.
106. *Ивкова Т.И., Панталер Р.П., Городилова Л.И.* Фотометрические методы определения нитрат- и нитрит-ионов в оксидах кадмия и вольфрама. // *Высокоочищенные вещества.* 1993. № 6. С. 127 – 132.
107. *Gu X., Zhou T., Qi D.* Determination of trace nitrite ion in water by spectrophotometric method after preconcentration on an organic solvent-soluble membrane filter. // *Talanta.* 1996. V.43. № 2. P.169 – 175.
108. *Werner W.* Zum nachweis von nitrat über die bildung von azofarbstoffen. // *Fr. Z. Anal. Chem.* 1983. V. 315. № 4. P. 357 – 358.

109. *Abbas M.N., Mostafa G.A.* Determination of traces of nitrite and nitrate in water by solid phase spectrophotometry. // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V.410. №2. P.185 – 192.
110. *Amin D.* Determination of nitrite ion using the reaction with 4-aminobenzotrifluoride and 1-naphthol. // *Analyst.* 1986. V. 111. № 11. P. 1335 - 1337.
111. *Flamerz S., Bashir W.A.* Spectrophotometric method for the determination of trace levels of nitrite in waters. // *Analyst.* 1985. V. 110. № 12. P. 1513 – 1515.
112. *Wu Q.-F., Liu P.-F.* Spectrophotometric determination of micro amounts of nitrite in water and soil. // *Talanta.* 1983. V. 30. № 5. P. 374 – 376.
113. *Chaube A., Baveja A., Gupta V.* Extractive spectrophotometric determination of nitrite in polluted waters. // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V. 143. № 1. P. 273 – 276.
114. *Revanasiddappa N., Kumar K., Bilwa M.* A facile spectrophotometric determination of nitrite using diazotization with p-nitroaniline and coupling with acetyl acetone. // *Microchim. Acta.* 2001. V. 137. № 3. P. 249 – 253.
115. *Szekely E.* Colorimetric determination of nitrites with p-diaminodiphenylsulphone-diphen-ylamine as reagent. // *Talanta.* 1968. V. 15. № 8. P. 795 – 801.
116. *Марченко Д.Ю., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А.* Использование реакций диазотирования и азосочетания для определения нитритов методов твердофазной спектроскопии. // *Журн. аналит. химии.* 1997. V. 52. №1. С. 17 – 21.
117. *Dasgupta P.K.* A self-coupling diazotizing reagent for nitrite. // *Anal. Lett.* 1984. V. 17. № 10. P. 1005 – 1008.
118. *Sulaiman S.T., Amin D.* Spectrophotometric determination of nitrite. // *Microchem. J.* 1984. V. 29. № 3. P. 307 – 310.
119. *Колотов С.И., Ларионова Л.В.* Фотометрическое определение нитратов, нитритов и оксидов азота в водных растворах с применением дифениламина. // *Завод. лаб.* 1988. Т.54. №7. С.21 – 23.
120. *Satake M., Wang G-F.* Spectrophotometric determination of nitrite in environmental waters using column preconcentration on biphenyl. // *Microchim. Acta.* 1996. V. 124. № 3. P. 241 – 250.
121. *Horita K., Wang G.-F., Satake M.* Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in soil and water samples with a diazotizable aromatic amine and coupling

- agent using column preconcentration on naphthalene supported with ion-pair of tetradecyldimethylbenzylammonium and iodide. // *Anal. Chim. Acta*. 1997. V. 350. № 3. P. 295 – 303.
122. *Satake M., Wang G.-F.* Spectrophotometric determination of nitrite in natural waters using diazotization-coupling method with column preconcentration on naphthalene supported with ion-pair of tetradecyldimethylbenzyl-ammonium and iodide. // *Anal. Bioanal. Chem.* 1997.V. 357. № 4. P. 433 – 438.
123. *Wang G.-F., Satake M., Horita K.* Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water and some fruit samples using column preconcentration. // *Talanta*. 1998. V. 46. № 4. P. 671 – 678.
124. *Crutchfield J., Burton H.R.* Improved method for the quantification of nitrite in plant materials. // *Anal. Lett.* 1989. V. 22. № 3. P. 555 – 571.
125. *Pai Su-C., Yang C.C.G.* Formation kinetics of the pink azo dye in the determination of nitrite in natural waters. // *Anal. Chim. Acta*. 1990. V. 232. № 2. P. 345 – 349.
126. *Nakashima S., Yagi M., Zenki M., Takahashi A., Toei K.* Spectrophotometric determination of nitrite in natural waters by flow injection analysis. // *Anal. Chim. Acta*. 1983. V. 155. № 1. P. 263 – 268.
127. *Chaurasia A., Verma K.K.* Flow injection spectrophotometric determination of nitrite. // *Talanta*. 1994. V. 41. № 8. P. 1275 – 1279.
128. *Кузнецов В.В., Земятова С.В.* Проточно-инжекционная спектрофотометрия нитритов на основе реакций диазотирования азиновых красителей. // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. № 7. С. 710 – 718.
129. *Miro M., Cladera A., Estela Y.M., Cerda V.* Sequential injection spectrophotometric analysis of nitrite in natural waters using an on-line solid-phase extraction and preconcentration method. // *Analyst*. 2000. V. 125. № 5. P. 943 – 948.
130. *Mousavi M.F., Jabbari A., Nouroozi S.* A sensitive flow-injection method for determination of trace amounts of nitrite. // *Talanta*. 1998. V. 45. № 6. P. 1247 – 1253.
131. *Diallo S., Bastard Ph., Prognon P., Dauphin C., Hamon M.* A new spectrofluorimetric microdetermination of nitrite in water after derivatization with 4-methyl-7-aminocoumarin. // *Talanta*. 1996. V. 43. № 3. P. 359 – 364.

132. *Kawakami T., Ygarashi S.* Highly sensitive spectrophotometric determination of nitrite ion using 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphine for application to natural waters. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V.333. № 2. P.175 – 180.
133. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Эдиториал УРСС, 2002. 302 с.
134. *Амелин В.Г., Колодкин И.С.* Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для экспрессного тест-определения нитритов, нитратов и ароматических аминов. // *Журн. аналит. химии.* 2001. Т.56. № 2. С.206-212.
135. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ВНИТИ, Эконикс, 2002. 265 с.
136. *Берштейн И.Я., Гинзбург О.Ф.* Таутомерия в ряду ароматических азосоединений. // *Успехи химии.* 1972. Т. 41. № 2. С. 177 – 181.
137. *Карцова Л.А., Сидорова А.А., Казаков В.А., Бессонова Е.А., Яшин А.Я.* Определение катехоламинов методами капиллярного электрофореза и обращенно-фазовой ВЭЖХ // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 8. С. 826 – 831.
138. *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.
139. *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.
140. *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.
141. *Островская В.М., Цыганков А.В., Нефедов С.Е., Прокопенко О.А., Решетняк Е.А.* Синтез и строение 3-гидрокси-6-(*R*-фенилазо)-7,8-бензо-1,2,3,4-

- тетрагидрохинолинов – продуктов аналитических тест-реакций на нитрит- и нитрат-анионы. // Изв. РАН. Сер. химич. 2006. № 6. P. 1 – 5.
142. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы. Синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 319 с. Welles A.E. Silver Nanoparticles: Properties, Characterization and Applications. New-York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. 383 p.
143. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 199 – 213.
144. Algar W.R., Massey M., Krull U.J. The application of quantum dots, gold nanoparticles and molecular switches to optical nucleic-acid diagnostics. // Trend. Anal. Chem. 2009. V. 28. P. 292 – 306.
145. Dreaden E.C., Alkilany A.M., Huang X., Murphy C.J., El-Sayed M.A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 2740 – 2779.
146. Nguyen D.T., Kim D.-J., Kim K.-S. Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles. // Micron. 2011. V. 42. P. 207 – 227.
147. Jans H. Huo Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 2849–2866.
148. Agasti S.S., Rana S., Park M.-H., Kim C.K., You C.-C., Rotello V.M. Nanoparticles for detection and diagnosis. // Adv. Drug Deliver. Rev. 2010. V. 62. P. 316 – 328.
149. Wang Z., Ma L. Gold nanoparticle probes. // Coordin. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1607 – 1618.
150. Yong K.-T., Swihart M.T., Ding H., Prasad P.N. Preparation of gold nanoparticles and their applications in anisotropic nanoparticle synthesis and bioimaging. // Plasmonics. 2009. V. 4. P. 79 – 93.
151. Pissuwan D., Cortie C.H., Valenzuela S.M., Cortie M.B. Functionalised gold nanoparticles for controlling patogenic bacteria. // Trend. Biotechnol. 2010. V.28. P. 207 – 213.
152. Shenashen M.A., El-Safy S.A., Elshehy E.A. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications. // Part. Part. Syst. Charact. 2014. V. 31. P. 293 – 316.

153. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242 – 269.
154. Ahmed S., Ahmad M., Swami B.L., Ikram S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. // J. Adv. Res. 2016. V. 7. P. 17–28.
155. Oliveira E., Nunez C., Santos H.M., Fernandez-Lodeiro J., Fernandez-Lodeiro A., Capelo J.L., Lodeiro C. Revisiting the use of gold and silver functionalised nanoparticles as colorimetric and fluorometric chemosensors for metal ions. // Sensors Actuat. B. 2015. V. 212. P. 297–328.
156. Zhang B., Yan B. Analytical strategies for characterizing the surface chemistry of nanoparticles. // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 396. P. 973 – 982.
157. 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.
158. Guo S.J., Wang E.K. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 598. P. 181 – 192.
159. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Применение наночастиц в электрохимическом анализе биологических объектов. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. С. 903 – 915.
160. Nilsson C., Birnbaum S., Nilsson S. Use of nanoparticles in capillary and microchip electrochromatography. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1168. P. 212 – 224.
161. Sýkora D., Kašička V., Mikšik I., Řezanka P., Záruba K., Matějka P., Král V. Application of gold nanoparticles in separation sciences. // J. Sep. Sci. 2010. V. 33. P. 372 – 387.
162. 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.
163. Dastafkan K., Khajeh M., Ghaffari-Moghaddam M., Bohlooli M. Silver nanoparticles for separation and preconcentration processes. // Trends Anal. Chem. 2015. V. 64. P. 118–126.

164. *Штыков С.Н., Русанова Т.Ю.* Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. С. 92.
165. *Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X., Rotello V.M.* Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2739 – 2779.
166. *Guo S., Dong S.* Biomolecule-nanoparticle hybrids for electrochemical biosensors. // Trend. Anal. Chem. 2009. V. 28. P. 96 – 109.
167. *Mayer K.M., Hafner J.H.* Localized surface plasmon resonance sensors. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 3828 – 3857.
168. *Upadhyayula V.K.K.* Functionalized gold nanoparticle supported sensory mechanisms applied in detection of chemical and biological threat agents: a review. // Anal. Chim. Acta . 2012. V. 715. P. 1 – 18.
169. *Li. H., Xu D.* Silver nanoparticles as labels for applications in bioassays. // Trends Anal. Chem. 2014. V. 61. P. 67–73.
170. *Vilela D., Gonzalez M.C., Escarpa A.* Sensing colorimetric approaches based on gold and silver nanoparticles aggregation: Chemical creativity behind the assay. A review. // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 751. P. 24–43.
171. *Ghosh S.K., Pal T.* Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4797 – 4862.
172. *Saarinen J.J., Vartiainen E.M., Peiponen K.-E.* Surface plasmon resonance reflectance from nanoparticles in a liquid matrix: Retrieval of the optical properties using the maximum entropy model. // Sensor. Actuat. B. 2009. V. 138. P. 383 – 395.
173. *Kumar S., Gandhi K.S., Kumar R.* Modeling of formation of gold nanoparticles by citrate method. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 3128 – 3136.
174. *Ji X., Song X., Li J., Bai Y., Yang W., Peng X.* Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 13939 – 13948.
175. *Nguyen D.T., Kim D.-J., Kim K.-S.* Experimental measurement of goldnanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of H_{AuCl}₄. // Adv. Powder. Technol. 2010. V. 21. P. 111 – 118.

176. Zhao W., Brook M.A., Li Y. Design of gold nanoparticle-based colorimetric biosensing assays. // Chem. Bio. Chem. 2008. V. 9. P. 2363 – 2371.
177. Njoki P.N., Lim I.S., Mott D., Park H.-Y., Khan B., Mishra S., Sujakumar R., Luo J., Zhong C.-J. Size correlation of optical and spectroscopic properties for gold nanoparticles. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 14664 – 14669.
178. Khlebtsov N.G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. // Anal. Chem. 2008. V. 80. P. 6620 – 6625.
179. Zhao P., Li N., Astruc D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. // Coordin. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 638 – 665.
180. Salcedo A.R.M., Sevilla F.B.. Citrate-capped gold nanoparticles as colorimetric reagent for copper (II) ions. // Philipp. Sci. Lett. 2013. V. 6. P. 90 – 96.
181. Slocik J.M., Zabinski J.S Jr., Phillips D.M., Naik R.R. Colorimetric response of peptide-functionalized gold nanoparticles to metal ions. // Small. 2008. V. 4. № 5. P. 548 – 551.
182. Fan A., Ling Y., Lau C., Lu J. Direct colorimetric visualization of mercury (Hg^{2+}) based on the formation of gold nanoparticles. // Talanta. 2010. V. 82. P. 687 – 692.
183. Lou T., Chen Z., Wang Y., Chen L. Blue-to-red colorimetric sensing strategy for Hg^{2+} and Ag^+ via redox-regulated surface chemistry of gold nanoparticles. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 1568 – 1573.
184. Ding N., Zhao H., Peng W., He Y., Zhou Y., Yuan L., Zhang Y. A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg^{2+} detection. // Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2012. V. 395. P. 161 – 167.
185. Liu Z., Hu J., Tong S., Cao Q., Yuan H. Colorimetric detection of Hg^{2+} ions in aqueous media using CA–Au NPs. // Spectrochim. Acta. A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. V. 97. P. 737 – 740.
186. Darbha G.K., Singh A.K., Rai U.S., Yu E., Yu H., Ray P.C. Selective detection of mercury (II) ion using nonlinear optical properties of gold nanoparticles. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 8038 – 8043.
187. Bi N., Chen Y., Qi H., Zheng X., Chen Y., Liao X., Zhang H., Tian Y. A sensitive localized surface plasmon resonance sensor for determining mercury(II) ion using noble metal nanoparticles as probe. // Spectrochim. Acta. A. 2012. V. 95. P. 276 – 281.

188. *Bi N., Chen Y., Qi H., Zheng X., Chen Y., Liao X., Zhang H., Tian Y.* Spectrophotometric determination of mercury(II) ion using gold nanorod as probe. // *Sensors Actuat. B.* 2012. V. 166 –167. P. 766 – 771.
189. *Chansuvarn W., Imyim A.* Visual and colorimetric detection of mercury(II) ion using gold nanoparticles stabilized with a dithia-diaza ligand. // *Microchim. Acta.* 2012. V. 176. P. 57 – 64.
190. *Chung C.H., Kim J.H., Jung J., Chung B.H.* Nuclease-resistant DNA aptamer on gold nanoparticles for the simultaneous detection of Pb^{2+} and Hg^{2+} in human serum. // *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 41. P. 827 – 832.
191. *Yu C.J., Cheng T.L., Tseng W.L.* Effects of Mn^{2+} on oligonucleotide-gold nanoparticle hybrids for colorimetric sensing of Hg^{2+} : Improving colorimetric sensitivity and accelerating color change. // *Biosens. Bioelectron.* 2009. V. 25. P. 204 – 210.
192. *Duan J., Guo Z.Y.* Development of a test strip based on DNA-functionalized gold nanoparticles for rapid detection of mercury (II) ions. // *Chinese Chem. Lett.* 2012. V. 23. P. 225 – 228.
193. *Guo Z., Duan J., Yang F., Li M., Hao T., Wang S., Wei D.* A test strip platform based on DNA-functionalized gold nanoparticles for on-site detection of mercury (II) ions. // *Talanta.* 2012. V. 93. P. 49 – 54.
194. *Tan Z.-Q., Liu J.-F., Liu R., Yin Y.-G., Jiang G.-B.* Visual and colorimetric detection of Hg^{2+} by cloud point extraction with functionalized gold nanoparticles as a probe. // *Chem. Commun.* 2009. P. 7030 – 7032.
195. *Wu J., Li L., Zhu D., He P., Fang Y., Cheng G.* Colorimetric assay for mercury (II) based on mercury-specific deoxyribonucleic acid-functionalized gold nanoparticles. // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 694. P. 115 – 119.
196. *Leng B., Zou L., Jiang J., Tian H.* Colorimetric detection of mercuric ion (Hg^{2+}) in aqueous media using chemodosimeter-functionalized gold nanoparticles. // *Sens. Actuat. B.* 2009. V. 140. P. 162 – 169.
197. *Huy G.D., Zhang M., Zuo P., Ye B.-C.* Multiplexed analysis of silver(I) and mercury(II) ions using oligonucleotide–metal nanoparticle conjugates. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 3289 – 3294.

198. Wang Y., Yang F., Yang X. Colorimetric biosensing of mercury(II) ion using unmodified gold nanoparticle probes and thrombin-binding aptamer. // *Biosens. Bioelectron.* 2010. V. 25. P. 1994 – 1998.
199. Hung Y.-L., Hsiung T.-M., Chen Y.-Y., Huang Y.-F., Huang C.-C. Colorimetric detection of heavy metal ions using label-free gold nanoparticles and alkanethiols. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 16329 – 16334.
200. Liu D., Qu W., Chen W., Zhang W., Wang Z., Jiang X. Highly sensitive, colorimetric detection of mercury(ii) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 9606 – 9610.
201. Chen X., Zu Y., Xie H., Kemasa A.M., Gao Z. Coordination of mercury(II) to gold nanoparticle associated nitrotriazole towards sensitive colorimetric detection of mercuric ion with a tunable dynamic range. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 1690 – 1696.
202. Radhakumary C., Sreenivasan K. Gold nanoparticles generated through “green route” bind Hg^{2+} with a concomitant blue shift in plasmon absorption peak. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 2959 – 2962.
203. Kim Y.-R., Mahajan R. K., Kim J.S., Kim H. // *Applied Materials.* 2010. V. 2. P. 292.
204. Li D., Wieckowska A., Willner I. Optical analysis of Hg^{2+} ions by oligonucleotide–gold-nanoparticle hybrids and DNA-based machines. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 3927 – 3932.
205. Lee J.-S., Mirkin C.A. Chip-based scanometric detection of mercuric ion using DNA-functionalized gold nanoparticles. // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 6805 – 6808.
206. Lin Y.W., Huang C.C., Chang H.T. Gold nanoparticle probes for the detection of mercury, lead and copper ions. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 863-871.
207. Lin C.-Y., Yu C.-J., Lin Y.-H., Tseng W.-L. Colorimetric sensing of silver(I) and mercury(II) ions based on an assembly of tween 20-stabilized gold nanoparticles. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 6830 – 6837.
208. Lee J.-S., Han M.S., Mirkin C.A. Colorimetric detection of mercuric ion (Hg^{2+}) in aqueous media using DNA functionalized gold nanoparticles. // *Angew. Chem.* 2007. V. 46. P. 4171 – 4174.

209. *He S., Li D., Zhu C., Song S., Wang L., Long Y., Fan C.* Design of a gold nanoprobe for rapid and portable mercury detection with the naked eye. // *Chem. Commun.* 2008. P. 4885 – 4887.
210. *Xue X. J., Wang F., Liu X. G.* One-step, room temperature, colorimetric detection of mercury (Hg^{2+}) using DNA/nanoparticle conjugates. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 3244 – 3245.
211. *Li L., Li B., Qi Y., Jin Y.* Label-free aptamer-based colorimetric detection of mercury ions in aqueous media using unmodified gold nanoparticles as colorimetric probe. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 2051 – 2057.
212. *Xu X., Wang J., Jiao K., Yang X.* // *Biosens. Bioelectron.* 2009. V. 24. P. 3153.
213. *Liu C.-W., Hsieh Y.-Y., Huang C.-C., Lin Z.-H., Chang H.-T.* Detection of mercury(II) based on Hg^{2+} -DNA complexes inducing the aggregation of gold nanoparticles. // *Chem. Commun.* 2008. P. 2242 – 2244.
214. *Wang L.H., Zhang J., Wang X., Huang Q., Pan D., Song S.P., Fan C.H.* Gold nanoparticle based optical probes for target-responsive DNA structures. // *Gold. Bull.* 2008. V. 41. P. 37 – 41.
215. *Liu D., Wang Z., Jiang X.* Gold nanoparticles for the colorimetric and fluorescent detection of ions and small organic molecules. // *Nanoscale.* 2011. V. 3. P. 1421 – 1433.
216. *Lee Y.F., Huang C.C.* Colorimetric assay of lead ions in biological samples using a nanogold-based membrane. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. P. 2747–2754.
217. *331. Hung Y.-L., Hsiung T.-M., Chen Y.-Y., Huang C.-C.* A label-free colorimetric detection of lead ions by controlling the ligand shells of gold nanoparticles. // *Talanta.* 2010. V. 82. P. 516 – 522.
218. *Chai F., Wang C., Wang T., Li L., Su Z.* Colorimetric detection of Pb^{2+} using glutathione functionalized gold nanoparticles. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2010. V. 2. 1466 – 1470.
219. *Beqa L., Singh A.K., Khan S. A., Senapati D., Arumugam S.R., Ray P.C.* Gold nanoparticle-based simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay for the selective detection of Pb(II) from paints, plastics, and water samples. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2011. V. 3. P. 668 – 673.

220. *Zhu D., Lib X., Liu X., Wang J., Wang Z.* Designing bifunctionalized gold nanoparticle for colorimetric detection of Pb^{2+} under physiological condition. // *Biosens. Bioelectron.* 2012. V. 31. P. 505 – 509.
221. *Miao X.-M., Ling L.-S., Shuai X.-T.* Detection of Pb^{2+} at attomole levels by using dynamic light scattering and unmodified gold nanoparticles. // *Anal. Biochem.* 2012. V. 421. P. 582 – 586.
222. *Dang Y.Q., Li H.W., Wang B., Li L., Wu Y.Q.* Selective detection of trace Cr^{3+} in aqueous solution by using 5,5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid)-modified gold nanoparticles. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1. № 7. P. 1533 – 1538.
223. *Zhao L., Jin Y., Yan Z., Liu Y., Zhu H.* Novel, highly selective detection of Cr(III) in aqueous solution based on a gold nanoparticles colorimetric assay and its application for determining Cr(VI). // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 731. P. 75 – 81.
224. *Xin J., Miao L., Chen S., Wu A.* Colorimetric detection of Cr^{3+} using tripolyphosphate modified gold nanoparticles in aqueous solutions. // *Anal. Meth.* 2012. V. 4. P. 1259 – 1264.
225. *Xin J., Zhang F., Gao Y., Feng Y., Chen S., Wu A.* A rapid colorimetric detection method of trace Cr (VI) based on the redox etching of $\text{Ag}_{\text{core}}\text{-Au}_{\text{shell}}$ nanoparticles at room temperature. // *Talanta.* 2012. V. 101. P. 122 – 127.
226. *Lai Y.-J., Tseng W.-L.* Role of 5-thio-(2-nitrobenzoic acid)-capped gold nanoparticles in the sensing of chromium(VI): remover and sensor // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 2712 – 2717.
227. *Tan F., Liu X., Quan X., Chen J., Li X., Zhao H.* Selective detection of nanomolar Cr(VI) in aqueous solution based on 1,4-dithiothreitol functionalized gold nanoparticles. // *Anal. Methods.* 2011. V. 3. P. 343 – 347.
228. *Chen Y.-C., Lee I.-L., Sung Y.-M., Wu S.-P.* Triazole functionalized gold nanoparticles for colorimetric Cr^{3+} sensing. // *Sens. Actuat. B.* 2013. V. 188. P. 354 – 359
229. *Hua C., Zhang W.H., Almeida S.R. M., Ciampi S., Gloria D., Liu G., Harper J.B., Gooding J.J.* A novel route to copper(II) detection using ‘click’ chemistry-induced aggregation of gold nanoparticles. // *Analyst.* 2012. V. 137. P. 82 – 86.

230. *Shen Q., Li W., Tang S., Hu Y., Nie Z., Huang Y., Yao S.* A simple “clickable” biosensor for colorimetric detection of copper(II) ions based on unmodified gold nanoparticles. // *Biosens. Bioelectron.* 2012. V. 41. P. 663 – 668.
231. *Liu J.-M., Wang H.-F., Yan X.-P.* A gold nanorod based colorimetric probe for the rapid and selective detection of Cu²⁺ ions. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 3904 – 3910.
232. *Lou T., Chen L., Chen Z., Wang Y., Chen L., Jinhua L.* Colorimetric detection of trace copper ions based on catalytic leaching of silver-coated gold nanoparticles. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2011. V. 3. P. 4215 – 4220.
233. *Liu J.W., Lu Y.* Colorimetric Cu²⁺ detection with a ligation DNAzyme and nanoparticles. // *Chem. Commun.* 2007. № 46. P. 4872 – 4874.
234. *Li B.L., Du Y., Dong S.J.* DNA based gold nanoparticles colorimetric sensors for sensitive and selective detection of Ag(I) ions. // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 644. № 1 – 2. P. 78 – 82.
235. *Kim S., Park J.W., Kim D., Kim D., Lee I.H., Jon S.* Bioinspired colorimetric detection of calcium(II) ions in serum using calsequestrin-functionalized gold nanoparticles. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 4138 – 4141.
236. *Zhang J., Wang Y., Xu X., Yang X.* Specifically colorimetric recognition of calcium, strontium, and barium ions using 2-mercaptosuccinic acid-functionalized gold nanoparticles and its use in reliable detection of calcium ion in water. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 3865 – 3868.
237. *Velu R., Ramakrishnan V.T., Ramamurthy P.* Colorimetric and fluorometric chemosensors for selective signaling toward Ca²⁺ and Mg²⁺ by aza-crown ether acridinedione-functionalized gold nanoparticles. // *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. P. 4331 – 4335.
238. *Kalluri J.R., Arbnesi T., Khan S.A., Neely A., Candice P., Varisli B., Washington M., McAfee S., Robinson B., Banerjee S., Singh A.K., Senapati D., Ray P.C.* Use of gold nanoparticles in a simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay: selective detection of arsenic in groundwater. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. V. 48. № 51. P. 9668 – 9671.
239. *Wu Y., Zhan S., Wang F., He L., Zhi W., Zhou P.* Cationic polymers and aptamers mediated aggregation of gold nanoparticles for the colorimetric detection of arsenic(III) in aqueous solution. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 4459–4461.

240. *Hong S., Park S., Lee S., Yang Y.-I., Song H. D., Yi J.* The sensitive, anion-selective detection of arsenate with poly(allylamine hydrochloride) by single particle plasmon-based spectroscopy. // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 694. P. 136 – 141.
241. *Li X.K., Wang J., Sun L.L., Wang Z.X.* Gold nanoparticle-based colorimetric assay for selective detection of aluminium cation on living cellular surfaces. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 6. P. 988 – 990.
242. *Xuen D., Wang H., Zhang Y.* Specific and sensitive colorimetric detection of Al^{3+} using 5-mercaptopmethyltetrazole capped gold nanoparticles in aqueous solution. // *Talanta* 2014. V. 119. P. 306 – 311.
243. *Chen Y.-C., Lee I.-L., Sung Y.-M., Wu S.-P.* Colorimetric detection of Al^{3+} ions using triazole–ether functionalized gold nanoparticles. // *Talanta* 2013. V. 117. P. 70 – 74.
244. *Wang L., Liu X., Hu X., Song S., Fan C.* Unmodified gold nanoparticles as a colorimetric probe for potassium DNA aptamers. // *Chem. Commun.* 2006. № 36. P. 3780 – 3782.
245. *Wu S.-P., Chen Y.-P., Sung Y.-M.* Colorimetric detection of Fe^{3+} ions using pyrophosphate functionalized gold nanoparticles. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 1887 – 1891.
246. *Ying X., Zhao H., Wu Z., Li X., He Y., Yuan Z.* Colorimetric detection of Cd^{2+} using gold nanoparticles cofunctionalized with 6-mercaptopnicotinic acid and L-Cysteine. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 3725–3730.
247. *Lisowski C.E., Hutchison J.E.* Malonamide-functionalized gold nanoparticles for selective, colorimetric sensing of trivalent lanthanide ions. // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 10246 – 10253.
248. *Lee J.H., Wang Z., Liu J., Lu Y.* Highly sensitive and selective colorimetric sensors for uranyl (UO_2^{2+}): development and comparison of labeled and label-free DNAzyme-gold nanoparticle systems. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 14217 – 14226.
249. *Dinga N., Zhao H., Penga W., Hea Y., Zhou Y., Yuan L., Zhang Y.* A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg^{2+} detection. // *Colloid. Surface. A.* 2012. V. 395. P. 161 – 167.
250. *Kado S., Furui A., Akiyama Y., Nakahara Y., Kimura K.* Application of gold nanoparticles to spectrophotometric sensing of hydrophilic anions based on

- molecular recognition by urea derivative. // *Anal. Sci.* 2009. V. 25. № 2. P. 261 – 265.
251. *Liu W., Du Z., Qian Y., Li F.* A specific colorimetric probe for phosphate detection based on anti-aggregation of gold nanoparticles// *Sensor. Actuat. B: Chemical.* 2013. V. 176. P. 927 – 931.
252. *Kubo Y., Uchida S., Kemmochi Y., Okubo T.* Isothiuronium-modified gold nanoparticles capable of colorimetric sensing of oxoanions in aqueous MeOH solution. // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. № 25. P. 4369 – 4372.
253. *Watanabe S., Seguchi H., Yoshida K., Kifune K., Tadaki T., Shiozaki H.* Colorimetric detection of fluoride ion in an aqueous solution using a thioglucose-capped gold nanoparticle. // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. P. 8827 – 8829.
254. *Minami T., Kaneko K., Nagasaki T., Kubo Y.* Isothiuronium-based amphiphilic gold nanoparticles with a colorimetric response to hydrophobic anions in water: a new strategy for fluoride ion detection in the presence of a phenylboronic acid. // *Tetrahedron Lett.* 2008. V. 49. P. 432 – 436.
255. *Chen L., Lu W., Wang X., Chen L.* A highly selective and sensitive colorimetric sensor for iodide detection based on anti-aggregation of gold nanoparticles. // *Sensors Actuat. B.* 2013. V. 182. 482 – 488.
256. *Kim M.H., Kim S., Jang H.H., Yi S., Seo S.H., Han M.S.* A gold nanoparticle-based colorimetric sensing ensemble for the colorimetric detection of cyanide ions in aqueous solution. // *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. P. 4712 – 4716.
257. *Deng H.-H., Wu C.-L., Liu A.-L., Li G.-W., Chen W., Lin X.-H.* Colorimetric sensor for thiocyanate based on anti-aggregation of citrate-capped gold nanoparticles. // *Sensors Actuat. B.* 2014. V. 191. P. 479 – 484.
258. *Daniel W.L., Han H.S., Lee J.S., Mirkin C.A.* Colorimetric nitrite and nitrate detection with gold nanoparticle probes and kinetic end points. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 18. P. 6362 – 6363.
259. *Zhang Min, Liu Y.-Q., Ye B.-C.* Colorimetric assay for sulfate using positively-charged gold nanoparticles and its application for real-time monitoring of redox process. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 4558 – 4562.

260. *Pandya A., Joshi K.V., Modi N.R., Menon S.K.* Rapid colorimetric detection of sulfide using calix[4]arene modified gold nanoparticles as a probe. // *Sensors Actuat. B.* 2012. V. 168. P. 54 – 61.
261. *Zhang J., Wang X., Yang X.* Colorimetric determination of hypochlorite with unmodified gold nanoparticles through the oxidation of a stabilizer thiol compound. // *Analyst.* 2012. V. 137. P. 2806 – 2812.
262. *Lu L., Zhang J., Yang X.* Simple and selective colorimetric detection of hypochlorite based on anti-aggregation of gold nanoparticles. // *Sensors Actuat. B.* 2014. 184. P. 189 – 195.
263. *Kuong C.-L., Chen W.-Y., Chen Y.-C.* Semi-quantitative determination of cationic surfactants in aqueous solutions using gold nanoparticles as reporter probes. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 387. P. 2091 – 2099.
264. *Zhang F.X., Han L., Israel L.B., Daras J.G., Maye M.M., Ly N.K., Zhong C.-J.* Colorimetric detection of thiol-containing amino acids using gold nanoparticles. // *Analyst.* 2002. V. 127. P. 462 – 465.
265. *Guo L., Zhong J., Wu J., Fu F., Chen G., Zheng X., Lin S.* Visual detection of melamine in milk products by label-free gold nanoparticles. // *Talanta.* 2010. V. 82. P. 1654 – 1658
266. *Rezanka P., Rezankova H., Matejka P., Kral V.* The chemometric analysis of UV–visible spectra as a new approach to the study of the NaCl influence on aggregation of cysteine-capped gold nanoparticles. // *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010. V. 364. P. 94 – 98
267. *Zhang J., Wang L.H., Pan D., Song S.P., Boey F.Y.C., Zhang H., Fan C.H.* // Visual cocaine detection with gold nanoparticles and rationally engineered aptamer structures. // *Small.* 2008. V. 4. № 8. P. 1196 – 1200
268. *Zhang Y.F., Li B.X., Chen X.L.* Simple and sensitive detection of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid using gold nanoparticles as colorimetric probes. // *Microchim. Acta.* 2010. V. 168. № 1 – 2. P. 107 – 113.
269. *Wang J., Wang L.H., Liu X.F., Liang Z.Q., Song S.P., Li W.X., Li G.X., Fan C.H.* A gold nanoparticle-based aptamer target binding readout for ATP assay. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 22. P. 3943 – 3946.

270. Jiang Y., Zhao H., Lin Y.Q., Zhu N.N., Ma Y.R., Mao L.Q. Colorimetric detection of glucose in rat brain using gold nanoparticles. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49. № 28. P. 4800 – 4804.
271. Li T., Zhu K., He S., Xia X., Liu S., Wang Z., Jiang X. Sensitive detection of glucose based on gold nanoparticles assisted silver mirror reaction. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 2893–2896.
272. Zhang Y., Li B., Xu C. Visual detection of ascorbic acid via alkyne–azide click reaction using gold nanoparticles as a colorimetric probe. // *Analyst.* 2010. V. 135. P. 1579–1584.
273. Lu C., Zu Y.B. Specific detection of cysteine and homocysteine: recognizing one-methylene difference using fluorosurfactant-capped gold nanoparticles. // *Chem. Commun.* 2007. № 37. P. 3871 – 3873.
274. Jiang Y., Zhao H., Zhu N.N., Lin Y.Q., Yu P., Mao L.Q. A simple assay for direct colorimetric visualization of trinitrotoluene at picomolar levels using gold nanoparticles. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47. № 45. P. 8601 – 8604
275. Liang X., Wei H., Cui Z., Deng J., Zhang Z., You X., Zhang X.E. Colorimetric detection of melamine in complex matrices based on cysteamine-modified gold nanoparticles. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 179 – 183.
276. Ai K., Liu Y., Lu L. Hydrogen-bonding recognition-induced color change of gold nanoparticles for visual detection of melamine in raw milk and infant formula. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 9496 – 9497.
277. Sun J., Ge J., Liu W., Fan Z., Zhang H., Wang P. Highly sensitive and selective colorimetric visualization of streptomycin in raw milk using Au nanoparticles supramolecular assembly. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 9888–9890.
278. Dasary S.S.R., Singh A.K., Senapati D., Yu H., Ray P.C. Gold nanoparticle based label-free SERS probe for ultrasensitive and selective detection of trinitrotoluene. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 13806 – 13812.
279. Su H., Zheng Q., Li H. Colorimetric detection and separation of chiral tyrosine based on N-acetyl-L-cysteine modified gold nanoparticles. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 6546 – 6548.

280. *Nara S., Tripathi V., Singh H., Shrivastav T.G.* Colloidal gold probe based rapid immunochromatographic strip assay for cortisol. // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 682. P. 66 – 71.
281. *Chavez J.L., Lyon W., Kelley-Loughanane N., Stone M.O.* Theophylline detection using an aptamer and DNA-gold nanoparticle conjugates. // *Biosens. Bioelectron.* 2010. V. 26. P. 23 – 28.
282. *Qi W.J., Wu D., Ling J., Huang C.Z.* Visual and light scattering spectrometric detections of melamine with polythymine-stabilized gold nanoparticles through specific triple hydrogen-bonding recognition. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 27. P. 4893 – 4895.
283. *Roy B., Saha A., Nandi A.K.* Melamine sensing through riboflavin stabilized gold nanoparticles. // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 67 – 70.
284. *Liu D., Chen W., Wei J., Li X., Wang Z., Jiang X.* // Highly sensitive, dual-readout assay based on gold nanoparticles for organophosphorus and carbamate pesticides. // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 4185 – 4191.
285. *Wei X., Qi L., Tan J., Liu R., Wang F.* A colorimetric sensor for determination of cysteine by carboxymethylcellulose-functionalized gold nanoparticles. // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 671. P. 80 – 84.
286. *Li L., Li B.* Sensitive and selective detection of cysteine using gold nanoparticles as colorimetric probes. // *Analyst.* 2009. V. 134. P. 1361 – 1365.
287. *Durocher S., Rezaee A., Hamm C., Rangan C., Mittler S., Mutus B.* Disulfide-linked gold nanoparticle based reagent for detecting small molecular weight thiols. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 7. P. 2475 – 2477.
288. *Backman U., Jokiniemi J.K., Auvinen A., Lehtinen K.E.J.* The effect of boundary conditions on gas-phase synthesized silver nanoparticles. // *J. Nanopar. R.* 2002. V. 4. P. 325 – 335.
289. *Malekzadeh M., Halali M.* Production of silver nanoparticles by electromagnetic levitation gas condensation. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 168. P. 441 – 445.
290. *Suslov A., Lama P., Dorsinville R.* Fabrication of monodispersed silver nanoparticles and their collective sharp plasmonic response. // *Plasmonics.* 2013. V. 9. P. 493 – 497.

291. *Turker M.* Effect of production parameters on the structure and morphology of Ag nanopowders produced by inert gas condensation. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 367. P. 74 – 81.
292. *Tsuji T., Kakita T., Tsuji M.* Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water. // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 206. P. 314 – 320.
293. *Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar E.A.* Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 247. P. 418 – 422.
294. *Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А.* Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях. // *Квантовая электроника.* 2003. Т. 33. № 8. С. 714 – 720.
295. *Yang G.W.* Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals. // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. P. 648 – 698.
296. *Evanoff D.D.Jr., Chumanov G.* Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. // *ChemPhysChem.* 2005. V. 6. P. 1221 – 1231.
297. *Song K.C., Lee S.M., Park T.S., Lee B.S.* Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. // *Korean J. Chem. Eng.* 2009. V. 26. P. 153 – 155.
298. *Chen X., Wang C., Tan X., Wang J.* Determination of bisphenol A in water via inhibition of silver nanoparticles-enhanced chemiluminescence. // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 689. P. 92 – 96.
299. *Яковлев А. В., Голубева О.Ю.* Оптимизация синтеза и исследование стабильных водных дисперсий наночастиц серебра медицинского назначения. // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 6. С. 904 – 912.
300. *Shinde V.V., Jadhav P.R., Kim J.H., Patil P.S.* One-step synthesis and characterization of anisotropic silver nanoparticles: application for enhanced antibacterial activity of natural fabric. // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 8393 – 8401.
301. *Raji V., Chakraborty M., Parikh P.A.* Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their antimicrobial activity particulate. // *Particul. Sci. Technol.* 2012. V. 30. P. 565 – 577.
302. *Eising R., Signori A.M., Fort S., Domingos J.B.* Development of catalytically active silver colloid nanoparticles stabilized by dextran. // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 11860 – 11866.

303. *Liu J., Lee J.-B., Kim D.-H., Kim Y.* Preparation of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol. // *Colloid. Surface. A.* 2007. V. 302. P. 276 – 279.
304. *Lee P.C., Meisel D.* Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 3391 – 3395.
305. *Pyatenko A., Yamaguchi M., Suzuki M.* Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 7910 – 7917.
306. *Pillai Z.S., Kamat P.V.* What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 945 – 951.
307. *Dong X., Ji X., Wu H., Zhao L., Li J., Yang W.* Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. 6573 – 6576.
308. *Qin Y., Ji X., Jing J., Liu H., Wu H. Yang W.* Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. // *Colloid. Surface. A.* 2010. V. 372. P. 172 – 176.
309. *Sondi I., Goia D.V., Matijevi'c E.* Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. // *J. Colloid. Interf. Sci.* 2003. V. 260. P. 75 – 81.
310. *Xiong J., Wu X., Xue Q.* One-step synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles using poly-amino compounds. // *Colloid. Surface. A.* 2014. V. 441. P. 109 – 115.
311. *Dong C., Zhang X., Cai H.* Green synthesis of monodisperse silver nanoparticles using hydroxy propyl methyl cellulose. // *J. Alloy. and Compd.* 2014. V. 583. P. 267 – 271.
312. *Wu R.-T., S Hsu S.L.-C.* Preparation of highly concentrated and stable suspension of silver nanoparticles by an organic base catalyzed reduction reaction. // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1276 – 1281.
313. *Mansour G.-M., Robabeh H.-D., Mostafa K., Mansoureh R., Kamyar S.* Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts. // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. P. 548 – 557.

314. *Geoprincy G., Srri B.N.V., Poonguzhali U., Gandhi N.N., Renganathan S.* A review on green synthesis of silver nanoparticles. // *Asian J. Pharm. Clin. Res.* 2013. V. 6. P. 8 – 12.
315. *Zuas O., Hamima N., Sampora Y.* Bio-synthesis of silver nanoparticles using water extract of *Myrmecodia pendan* (Sarang Semut plant). // *Mater. Lett.* 2014. V. 123. P. 156 – 159.
316. *Reddy N.R., Vali D.N., Rani M., Rani S.S.* Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by *Piper longum* fruit. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 34. P. 115 – 122.
317. *Yasin S., Liu L., Yao J.* Biosynthesis of silver nanoparticles by bamboo leaves extract and their antimicrobial activity. // *J. Fiber. Bioeng. Inform.* 2013. V. 6. P. 77 – 84.
318. *Yang N., Li W.-H.* Mango peel extract mediated novel route for synthesis of silver nanoparticles and antibacterial application of silver nanoparticles loaded onto non-woven fabrics. // *Ind. Crop. Prod.* 2013. V. 48 P. 81 – 88.
319. *Gade A., Gaikwada S., Duran N., Rai M.* Green synthesis of silver nanoparticles by *Phoma glomerata*. // *Micron.* 2014. V. 59. P. 52 – 59.
320. *Singh C., Baboota R.K., Naik P. K., Singh H.* Biocompatible synthesis of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Dalbergia sissoo*. // *Adv. Mat. Lett.* 2012 V. 3. P. 279 – 285.
321. *Ajitha B., Reddy Y.A.K., Reddy P.S.* Biosynthesis of silver nanoparticles using *Plectranthus amboinicus* leaf extract and its antimicrobial activity. // *Spectrochim. Acta. A.* 2014. V. 128. P. 257 – 262.
322. *Das J., Velusamy P.* Antibacterial effects of biosynthesized silver nanoparticles using aqueous leaf extract of *Rosmarinus officinalis* L. // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. P. 4531 – 4537.
323. *Kumar D.A., Palanichamy V., Roopan S.M.* Green synthesis of silver nanoparticles using *Alternanthera dentata* leaf extract at room temperature and their antimicrobial activity. // *Spectrochim. Acta. A.* 2014. V. 127. P. 168 – 171.
324. *Prathna T.C., Raichur A.M., Chandrasekaran N. Mukherjee A.* Sunlight irradiation induced green synthesis of stable silver nanoparticles using citrus limon extract. // *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. B Biol. Sci.* 2014. V. 84. P. 65 – 70.

325. *Mansour G.-M., Robabeh H.-D.* Plant mediated green synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles using *Crataegus douglasii* fruit extract. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 739 – 744.
326. *Sun R., Wang Y., Ni Y., Kokot S.* Simultaneous kinetic spectrometric determination of three flavonoid antioxidants in fruit with the aid of chemometrics. // *Spectrochim. Acta. A.* 2014. V. 122. P. 529 – 535.
327. *Wang H.Y., Li Y.F., Huang C.Z.* Detection of ferulic acid based on the plasmon resonance light scattering of silver nanoparticles. // *Talanta.* 2007. V. 72. P. 1698 – 1703.
328. *Tashkhourian J., Hormozi-Nezhad M.R., Khodaveisi J.* Application of silver nanoparticles and principal component-artificial neural network models for simultaneous determination of levodopa and benserazide hydrochloride by a kinetic spectrophotometric method. // *Spectrochim. Acta. A.* 2011. V. 82. P. 25 – 30.
329. *Tashkhourian J., Hormozi-Nezhad M.R., Fotovat M.* Optical detection of some hydrazine compounds based on the surface plasmon resonance band of silver nanoparticles. // *Spectrosc. Lett.* 2013. V. 46. P. 73 – 80.
330. *Amjadi M., Rahimpour E.* Silver nanoparticles plasmon resonance-based method for the determination of uric acid in human plasma and urine samples. // *Microchim. Acta.* 2012. V. 178. P. 373 – 379.
331. *Nezhad M.R.H., Tashkhourian J., Khodaveisic J., Khoshi M.R.* Simultaneous colorimetric determination of dopamine and ascorbic acid based on the surface plasmon resonance band of colloidal silver nanoparticles using artificial neural networks. // *Anal. Method.* 2010. V. 2. P. 1263 – 1269.
332. *Zhu W., Hu Q., Wang Q., Yan J.* Determination of trace rutin based on the surface plasmon resonance absorption of silver nanoparticles. // *Anal. Method.* 2014. V. 6. P. 2751 – 2755.
333. *Ma Y., Niu H., Zhang X., Cai Y.* Colorimetric detection of copper ions in tap water during the synthesis of silver/dopamine nanoparticles. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 12643 – 12645.
334. *Dou Y., Yang X., Liu Z., Zhu S.* Homocysteine-functionalized silver nanoparticles for selective sensing of Cu^{2+} ions and Lidocaine hydrochloride. // *Colloid. Surface. A.* 2013. V. 423. P. 20 – 26.

335. Zhou Y., Zhao H., He Y., Ding N., Cao Q. Colorimetric detection of Cu^{2+} using 4-mercaptobenzoic acid modified silver nanoparticles. // *Colloid. Surface. A.* 2011. V. 391. P. 179 – 183.
336. Sung H.K., Oh S.Y., Park C., Kim Y. Colorimetric detection of Co^{2+} ion using silver nanoparticles with spherical, plate, and rod shapes. // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 8978 – 8982.
337. Qi L., Shang Y., Wu F. Colorimetric detection of lead (II) based on silver nanoparticles capped with iminodiacetic acid. // *Microchim. Acta.* 2012. V. 178. P. 221 – 227.
338. Li H., Cui Z., Han C. Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni^{2+} ion. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2009. V. 143. P. 87 – 92.
339. Ga Y.-X., Xin J.-W., Shen Z.-Y., Pan W., Li X., Wu A.-G. A new rapid colorimetric detection method of Mn^{2+} based on tripolyphosphate modified silver nanoparticles. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2013. V. 181. P. 288 – 293.
340. Zhou Y., Zhao H., Li C., He P., Peng W., Yuan L., Zeng L., He Y. Colorimetric detection of Mn^{2+} using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe. // *Talanta.* 2012. V. 97. P. 331 – 335.
341. Wu X., Tang W., Hou C., Zhang C., Zhu N. Colorimetric and bare-eye detection of alkaline earth metal ions based on the aggregation of silver nanoparticles functionalized with thioglycolic acid. // *Microchim Acta.* 2014. V. 181. P. 991 – 998.
342. Modi R.P., Mehta V.N., Kailasa S.K. Bifunctionalization of silver nanoparticles with 6-mercaptopnicotinic acid and melamine for simultaneous colorimetric sensing of Cr^{3+} and Ba^{2+} ions. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. V. 195. P. 562 – 571.
343. Yang N., Gao Y., Zhang Y., Shen Z., Wu A. A new rapid colorimetric detection method of Al^{3+} with high sensitivity and excellent selectivity based on a new mechanism of aggregation of smaller etched silver nanoparticles. // *Talanta.* 2014. V. 122. P. 272 – 277.
344. Farhadia K., Forougha M., Molaeia R., Hajizadeha S., Rafipour A. Highly selective Hg^{2+} colorimetric sensor using green synthesized and unmodified silver nanoparticles. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2012. V. 161. P. 880 – 885.

345. *Rastogi L., Sashidhar R.B., Karunasagar D., Arunachalam J.* Gum kondagogu reduced/stabilized silver nanoparticles as direct colorimetric sensor for the sensitive detection of Hg^{2+} in aqueous system. // *Talanta*. 2014. V. 118. P. 111 – 117.
346. *Rameshkumar P., Manivannan S., Ramaraj R.* Silver nanoparticles deposited on amine-functionalized silica spheres and their amalgamation-based spectral and colorimetric detection of Hg(II) ions. // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. P. 1 – 9.
347. *Duann J., Yin H., Wei R., Wang W.* Facile colorimetric detection of Hg^{2+} based on anti-aggregation of silver nanoparticles. // *Biosens. Bioelectron.* 2014. V. 57. P. 139 – 142.
348. *Yang X.-H., Ling J., Peng J., Cao Q.-E., Ding Z.-T., Bian L.-C.* A colorimetric method for highly sensitive and accurate detection of iodide by finding the critical color in a color change process using silver triangular nanoplates. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 798. P. 74 – 81.
349. *Jiang X.C., Yu A.B.* Silver nanoplates: a highly sensitive material toward inorganic anions. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4300 – 4309.
350. *Laliwala S.K., Mehta V.N., Rohit J. V., Kailasa S.K.* Citrate-modified silver nanoparticles as a colorimetric probe for simultaneous detection of four triptan-family drugs. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. V. 197. P. 254 – 263.
351. *Rastegarzadeh S., Hashemi F.* A surface plasmon resonance sensing method for determining captopril based on in situ formation of silver nanoparticles using ascorbic acid. // *Spectrochim. Acta. A.* 2014. V. 122. P. 536 – 541.
352. *Rezanka P., Koktan J., Rezanková H., Matejkac P., Král V.* Spectrometric determination of l-cysteine and its enantiomeric purity using silver nanoparticles. // *Colloid. Surface. A.* 2013. V. 436. P. 961 – 966.
353. *Chen S., Gao H., Shen W., Lu C., Yuan Q.* Colorimetric detection of cysteine using noncrosslinking aggregation of fluorosurfactant-capped silver nanoparticles. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. V. 190. P. 673 – 678.
354. *Leesutthiphonchai W., Dungchai W., Siangproh W., Ngamrojanavanich N., Chailapakul O.* Selective determination of homocysteine levels in human plasma using a silver nanoparticle-based colorimetric assay. // *Talanta*. 2011. V. 85 P. 870 – 876.

355. *Ping H., Zhang M., Li H., Li S., Chen Q., Sun C., Zhang T.* Visual detection of melamine in raw milk by label-free silver nanoparticles. // *Food Control*. 2012. V. 23. P. 191 – 197.
356. *Song J., Wu F., Wan Y., Ma L.-H.* Visual test for melamine using silver nanoparticles modified with chromotropic acid. // *Microchim. Acta*. 2014. V. 181. P. 1267 – 1274.
357. *Filippo E., Manno D., Buccolieri A., Serra A.* Green synthesis of sucralose-capped silver nanoparticles for fast colorimetric triethylamine detection. // *Sensor. Actuat. B-Chem*. 2013. V. 178. P. 1 – 9.
358. *Miao P., Liu T., Li X., Ning L., Yin J., Han K.* Highly sensitive, label-free colorimetric assay of trypsin using silver nanoparticles. // *Biosens. Bioelectron*. 2013. V. 49. P. 20 – 24.
359. *Zheng L.-Q., Yu X.-D., Xu J.-J., Chen H.-Y.* Rapid visual detection of quaternary ammonium surfactants using citrate-capped silver nanoparticles (AgNPs) based on hydrophobic effect. // *Talanta*. 2014. V. 118. P. 90 – 95.
360. *Ling J., Sang Y., Huang C.Z.* Visual colorimetric detection of berberine hydrochloride with silver nanoparticles. // *J. Pharmaceut. Biomed*. 2008. V. 47. P. 860 – 864.
361. *Qu J., Chang Y., Ma Y., Zheng J., Li H., Ou Q., Ren C., Chen X.* A simple and sensitive colorimetric method for the determination of propafenone by silver nanoprobe. // *Sensor. Actuat. B-Chem*. 2012. V. 174. P. 133 – 139.
362. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. // *ТрансЛит*. М. 2009. 212 с.
363. *Кочетова М.В., Семенистая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А.* Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 1. С. 88 – 100.
364. *Карцова Л.А., Алексеева А.* Хроматографические и электрофоретические методы определения полифенольных соединений. // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. С. 1126 – 1136.
365. *Дмитриенко С.Г., Кудринская В.А., Аняри В.В.* Методы выделения, концентрирования и определения кверцетина. // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. С. 340 – 353.

366. *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.
367. *Червяковский Е.М., Курченко В.П., Костюк В.А.* Роль флавоноидов в биологических реакциях с переносом электронов. // *Труды Белор. гос. ун-та.* 2009. Т.4. С.1 – 19.
368. *Низамова А.М.* Электрохимические методы определения фенольных антиоксидантов в напитках, специях и фармпрепаратах. // *Автореф. дисс. канд. хим. наук.* Казань. 2012. 22 с.
369. *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.
370. *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.
371. *Li Z. P., Duan X. R., Liu C. H. Du B. A.* Selective determination of cysteine by resonance light scattering technique based on self-assembly of gold nanoparticles. // *Anal. Biochem.* 2006. V. 351. P. 18 – 25.
372. *Xiao Q., Zhang L., Lu C.* Resonance light scattering technique for simultaneous determination of cysteine and homocysteine using fluorosurfactant-capped gold nanoparticles. // *Sens. Actuat. B.* 2012. V. 166 – 167. P. 650 – 657.
373. *Ashraf S., Akhtar N., Ghauri M.A., Rajoka M.I., Khalid Z.M., Hussain I.* Polyhexamethylene biguanide functionalized cationic silver nanoparticles for enhanced antimicrobial activity. // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 267 – 273.
374. Патент РФ № 2009143337/15, 25.11.2009. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Дезинфицирующее средство для обработки кожных покровов. // Патент России № 2427380. 2011. Бюл. № 24.
375. 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.

376. *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.
377. Andersen O.M., Markham K.R. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications.* Boca Raton: Taylor & Francis Group. LLC, 2006. 1212 p.
378. *Robards K., Antolovich M.* Analytical chemistry of fruit bioflavonoids: a review. // *Analyst.* 1997. V. 122. P. 11R–34R.
379. *Blasa M., Candiracci M., Accorsi A., Piacentini M.P., Piatti E.* Honey flavonoids as protection agents against oxidative damage to human red blood cells. // *Food Chem.* 2007. V. 104. P. 1635–1640.
380. *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.
381. *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.
382. *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.
383. *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.
384. *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.
385. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
386. *Мышак Е.Н.* Сорбция фенолов, их нитрофенилазопроизводных на пенополиуретанах и ее аналитическое применение. Дисс. ... канд. хим. наук. МГУ. Москва. 1998.

387. Медведева О.М. Определение фенолкарбоновых кислот методом капиллярного зонного электрофореза и спектроскопии диффузного отражения после сорбционного концентрирования. Дисс. ... канд. хим. наук. МГУ. Москва. 2004.
388. Курбансахетов Х.К., Оразмурадов А.О., Зульфигаров О.С. Ультрафильтрационное концентрирование ароматических аминов в виде диазоаминосоединений и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 12. С. 2385–2388.
389. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. Изд. 2-е, пер. М.: Химия, 1997. 488 с.
390. Коган И.М. Химия красителей. / Под ред. А.И. Королева. – М.: госуд. науч.-технич. изд-во хим. лит-ры, 1956.
391. Кузьмина Е.В., Хатунцева Л.Н., Аняри 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.
392. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхсшитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9 – 10. С. 109 – 117.
393. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review. // React. Funct. Polymers. 2006. V. 66. № 7. P. 768–779.
394. Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polystyrene: A polymer in a non-classical physical state. // J. Polymer. Sci. B, Polymer Phys. 1999. V. 37. № 17. P. 2324–2333.
395. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Preparative frontal size-exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1087. № 1. P. 3–12.
396. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on

- hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons. // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1100. № 1. P. 32–39.
397. *Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O.* Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material. Mechanisms of Retention. // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 987. P. 67–75.
398. *Sychov C.S., Davankov V.A., Proskurina N.A., Mikheeva A.Yu.* The unique selectivity of π -interactions for SPE. // *LC&GC Europe*. 2009. V. 22. № 1. P. 20–27.
399. *Beth M., Unger K.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* Microporous hypercrosslinked polystyrene Styrosorb as a restricted access packing for simple cleanup and high performance liquid chromatography. Part 1: Evaluation of restricted access properties. // *Chromatographia*. 1993. V. 36. № 1. P. 351–355.
400. *Проскурина Н.А., Ильин М.М., Даванков В.А., Сычев К.С., Костиков С.Ю.* Сочетание твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле с ВЭЖХ-определением фурановых производных в трансформаторных маслах. // *Журн. физич. химии*. 2007. Т. 81. № 3. С. 502–506.
401. *Streat M., Sweetland L.A., Horner D.J.* Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymeric phase. Part 3 – Mini-column studies and the effect of fulvic and humic substances. // *Trans IChemE, part B*. 1998. V. 76. P. 135–141.
402. *Tsyurupa M.P., Ilyin M.M., Andreeva A.I., Davankov V.A.* Use of the hypercrosslinked polystyrene sorbents «Styrosorb» for solid-phase extraction of phenols from water. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1995. V. 352. № 7 – 8. P. 672–675.
403. *Rozenberg G.I., Shabaeva A.S., Moryakov V.S., Musin T.G., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* Sorption properties of hypercrosslinked polystyrene sorbents. // *React. Polym.* 1983. V. 1. № 1. P. 175–182.
404. *García-Galán M.J., Díaz-Cruz M.S., Barceló D.* Combining chemical analysis and ecotoxicity to determine environmental exposure and to assess risk from sulfonamides. // *Trends Anal. Chem.* 2009. V. 28. P. 804 – 819.

405. *Zhang H., Wang S.* Review on enzyme-linked immunosorbent assays for sulfonamide residues in edible animal products. // *J. Immunol. Methods.* 2009. V. 350. P. 1–13.
406. *Nesterenko I.S., Nokel M.A., Eremin S.A.* Immunochemical methods for the detection of sulfanyl amide drugs. // *J. Anal. Chem.* 2009. V. 64. P. 435–444.
407. *Pastor-Navarro N., Maquieira Á., Puchades R.* Review on immunoanalytical determination of tetracycline and sulfonamide residues in edible products. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. P. 907–920.
408. *Hoff R., Kist T.B.L.* Analysis of sulfonamides by capillary electrophoresis. // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. P. 854–866.
409. *Wang S., Zhang H.Y., Wang L., Duan Z.J., Kennedy I.* Analysis of sulphonamide residues in edible animal products: a review. // *Food Addit. Contam.* 2006. V. 23. P. 362–384.
410. *Tolika E.P., Samanidou V.F., Papadoyannis I.N.* An overview of chromatographic analysis of sulfonamides in pharmaceutical preparations and biological fluids. // *Curr. Pharm. Anal.* 2010. V. 6. P. 198–212.
411. *Dmitrienko S.G., Kochuk E.V., Apyari 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.
412. *Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г.* Сорбция сульфаниламидов на сверхсшитом полистироле. // *Журн. физич. химии.* 2011. Т.85. № 1. С. 95 – 98.
413. *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.
414. *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.
415. *Li X.-S., Zhu G.-T., Luo Y.-B., Yuan B.-F., Feng Y.-Q.* Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation. // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 45. P. 233 – 247.

416. *Rios A., Zougagh M., Bouri M.* Magnetic (nano)materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. A review. // *Anal. Methods.* 2013. V. 5. P. 4558 – 4573.
417. *Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н.* Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании. // *Изв. Сарат. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14. № 4. С. 27 – 35.
418. *Толмачева В.В., Аняри 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.
419. *Huang D., Deng C., Zhang X.* Functionalized magnetic nanomaterials as solid-phase extraction adsorbents for organic pollutants in environmental analysis. // *Anal. Methods.* 2014. V. 6. P. 7130 – 7141.
420. *He J., Huang M., Wang D., Zhang Z., Li G.* Magnetic separation techniques in sample preparation for biological analysis: a review. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2014. V. 101. P. 84 – 101.
421. *Lin J.-H., Wu Z.-H., Tseng W.-L.* Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials. // *Anal. Methods.* 2010. V. 2. P. 1874 – 1879.
422. *Gymez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I.* Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 256. P. 187 – 204.
423. *Wierucka M., Biziuk M.* Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. // *Trends Anal. Chem.* 2014. V. 59. P. 50 – 58.
424. *Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K.* Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: a review. // *J. Sep. Sci.* 2014. V. 37. P. 1805 – 1825.
425. *Wan Ibrahim W.A., Nodeh H.R., Aboul-Enein H.Y., Sanagi M.M.* Magnetic solid-phase extraction based on modified ferum oxides for enrichment, preconcentration, and isolation of pesticides and selected pollutants. // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2015. V. 45. P. 270 – 287.

426. Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. // Успехи химии. 2005. Т.74. №6. С. 539 – 574.
427. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 406. №2. P. 377 – 399.
428. Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита. // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. № 4. С. 378 – 390.
429. Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Kiseleva M. S., Martynov L. Yu., Koshcheeva I.Ya. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 130 – 132.
430. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V., Muller R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2064 – 2110.
431. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. // Nanoscale Res. Lett. 2008. V. 3 P. 397 – 416.
432. Chen L., Li B. Application of magnetic molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. // Anal. Methods. 2012. V. 4. P. 2613 – 2621.
433. Zhu M., Diao G. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbonnanocomposites. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 2748 – 2767.
434. Philippova O., Barabanova A., Molchanov V., Khokhlov A. Magnetic polymer beads: recent trends and developments in synthetic design and applications. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. P. 542 – 559.
435. 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.
436. 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.

437. *Пяткова Л.Н., Шишкин Ю.Л., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г.* Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для улучшения метрологических характеристик тест определений веществ, сорбированных на пенополиуретанах. / Тезисы докладов на II Всероссийском симпозиуме «Тест-методы химического анализа», Саратов, 2004, С. 81.
438. *Аняри В.В., Андреева Е.Ю., Дмитриенко С.Г.* Использование цифрового фотоаппарата для определения ароматических аминов и фенолов с помощью диазотированного пенополиуретана. / Тезисы докладов на VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006», Самара, С.65.
439. *Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Chemical reactions with participation of polyurethane foams and potentials of their use in the chemical analysis. / Theses of XVIII Mendeleev congress on general and applied chemistry, Moscow, 2007, P. 1624 (eng.), С. 1683 (рус.).
440. *Аняри 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.
441. Шлифт Г.Ю. Цифровая обработка изображений. М.: Эком, 1997. 339 с.
442. *Милейко В.Е., Иванова С.Ю.* / Тест-методы химического анализа. Сб. докл. Всероссийск. симпозиума. М. 2001. С. 53.
443. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. СПб.: Питер, 2009. 224 с.
444. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир. 1978. 592 с.
445. Кириллов Е.А. Цветоведение. Л.: Легпромбытиздат. 1987. 128 с.
446. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411 – 428.

447. *Capitan-Vallvey L.F., Lopez-Ruiz N., Martinez-Olmos A., Erenas M.M., Palma A.J.* Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 899. P. 23–56.
448. *Герасимов А.В.* Качественная и количественная интерпретация тонкослойных хроматограмм синтетических пищевых красителей в условиях неполного разделения. // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55. № 9. С. 1–6.
449. *Герасимов А.В., Малахова И.И., Красиков В.Д.* Идентификация окрашенных веществ в тонкослойной хроматографии с применением компьютерной обработки. // *Журн. приклад. химии.* 2000. Т. 73. № 10. С. 1640–1644.
450. *Назарова А.А., Корнева Т.А., Ковалева Е.В., Рожков П.Н., Сафонова Е.Ф., Рудаков О.Б.* Количественная оценка фосфолипидов методом ВЭТСХ с использованием компьютерного сканирования. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2003. Т. 3. № 2. С. 213–216.
451. *Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н.* Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ. // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 2. С. 119 – 124.
452. *Буданцев А.Ю.* Фотометрическое определение веществ в бумажных матрицах с использованием цифровой регистрации изображений в проходящем свете. // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 8. С. 791–795.
453. *Байдичева О.В.* Определение биологически активных веществ и контроль качества продукции методами, основанными на цифровом видеосигнале. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ. 2009. 163 с.
454. *Рудакова Л.В.* Химический анализ биологически активных веществ на основе информационных технологий. Дисс. докт. хим. наук. Воронеж: ВГУ. 2013. 410 с.
455. *Рудакова Л.В., Романова М.М., Хрипушин В.В., Рудаков О.Б.* Анализ возможностей определения нитритов в моче классическим методом Грисса и с применением цифровых технологий. // *Системный анализ и управление в биомедицин. системах.* 2007. Т. 6. № 4. С. 1015–1019.
456. *Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э.* Экстракционное визуально-тестовое и цветометрическое определение хлора в воде с использованием

- реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым.
// Вода: химия и экология. 2014. № 12. С. 83–88.
457. Егоров В.М. Ионные жидкости для экстракции и создания химических сенсоров. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Москва: МГУ. 2008. 26 с.
458. *Беляева Е.И., Зрелова Л.В., Марченко Д.Ю., Дедов А.Г.* Цветометрическое определение N-метиланилина в углеводородных средах. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. 78–83.
459. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Марченко Д.Ю., Халфин Т.М., Островская В.М., Блошенко А.В., Усин В.В.* Многоканальный капельно-сканерный колориметр для анализа содержания опасных химических веществ в воде. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 52–65.
460. *Байдичева О.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б.* Применение цифровых технологий в цветных тестах биологически активных веществ. // Бутлеровские сообщения. 2008. Т. 13. № 2. С. 50–61.
461. *Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Кудухова И.Г., Головинский П.А., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н.* Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 368–377.
462. *Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Назаров В.М.* Мультисенсорный микрофотографический способ определения воды в водно-спиртовых смесях. // Вода: химия и экология. 2011. № 12. С. 89–93.
463. *Ломова Т.С., Хрипушин В.В., Болотов В.М., Байдичева О.В., Рудаков О.Б.* Цветометрическое количественное определение антоциановых пигментов в спиртовых и водных растворах. // Пиво и напитки. 2008. № 2. С. 42–44.
464. *Grudpan K., Kolev S.D., Lapanantnorakhun S., McKelvie I.D., Wongwilai W.* Applications of everyday IT and communications devices in modern analytical chemistry: A review. // Talanta. 2015. V. 136. P. 84–94.
465. *Vashist S.K., Mudanyali O., Schneider E.M., Zengerle R., Ozcan A.* Cellphone-based devices for bioanalytical sciences. // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 406. P. 3263–3277.

466. *Chen Y., Zilberman Y., Mostafalu P., Sonkusale S.R.* Paper based platform for colorimetric sensing of dissolved NH₃ and CO₂. // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 67. P. 477 – 484.
467. *Abbaspour A., Khajehzadeh A.* End point detection of precipitation titration by scanometry method without using indicator. // *Anal. Methods.* 2012. V. 4. P. 923 – 932.
468. *Feng L., Li H., Li X., Chen L., Shen Z., Guan Y.* Colorimetric sensing of anions in water using ratiometric indicator-displacement assay. // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 743. P. 1 – 8.
469. *Feng L., Zhang Y., Wen L., Shen Z., Guan Y.* Colorimetric determination of copper(II) ions by filtration on sol-gel membrane doped with diphenylcarbazide. // *Talanta.* 2011. V. 84. P. 913 – 917.
470. *Mentele M.M., Cunningham J., Koehler K., Volckens J., Henry C.S.* Microfluidic paper-based analytical device for particulate metals. // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 4474 – 4480.
471. *Feng L., Zhang Y., Wen L.Y., Chen L., Shen Z., Guan Y.F.* Colorimetric filtrations of metal chelate precipitations for the quantitative determination of nickel(II) and lead(II). // *Analyst.* 2011. V. 136. P. 4197 – 4203.
472. *Paciornik S., Yallouz A.V., Campos R.C., Gannerman D.* Scanner image analysis in the quantification of mercury using spot-tests. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. P. 156 – 161.
473. *Cantrell K., Erenas M.M., Orbe-Paya I., Capitan-Vallvey L.F.* Use of the Hue parameter of the Hue, saturation, value color space as a quantitative analytical parameter for bitonal optical sensors. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 531 – 542.
474. *Erenas M.M., Pineiro O., Pegalajar M.C., Cuellar M.P., de Orbe Paya I., Capitan-Vallvey L.F.* A surface fit approach with a disposable optical tongue for alkaline ion analysis. // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 694. P. 128 – 135.
475. *Erenas M.M., Pegalajar M.C., Cuellar M.P., de Orbe Paya I., Capitan-Vallvey L.F.* Disposable optical tongue for alkaline ion analysis. // *Sensor. Actuators B.* 2011. V. 156. P. 976 – 982.
476. *Shokrollahi A., Shokrollahi N.* Determination of Mn²⁺ ion by solution scanometry as a new, simple and inexpensive method. // *Quim. Nova.* 2014. V. 37. P. 1589 – 1593.

477. *Palacios M.A., Wang Z., Montes V.A., Zyryanov G.V., Hausch B.J., Jursikova K., Anzenbacher J.* Hydroxyquinolines with extended fluorophores: arrays for turn-on and ratiometric sensing of cations. // *Chem. Comm.* 2007. V. 36. P. 3708 – 3710.
478. *Ariza-Avidad M., Cuellar M.P., Salinas-Castillo A., Pegalajar M.C., Vukovic J., Capitan-Vallvey L.F.* Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural networks for heavy metal identification and determination. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 783. P. 56 – 64.
479. *Soldat D.J., Barak P., Lepore B.J.* Microscale colorimetric analysis using a desktop scanner and automated digital image analysis. // *J. Chem. Ed.* 2009. V. 86. P. 617.
480. *Klasner S., Price A., Hoeman K., Wilson R., Bell K., Culbertson C.* Paper-based microfluidic devices for analysis of clinically relevant analytes present in urine and saliva. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 397. P. 1821 – 1829.
481. *Jayawardane B.M., Wei S., McKelvie I.D., Kolev S.D.* Microfluidic paper-based analytical device for the determination of nitrite and nitrate. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 7274 – 7279.
482. *Abbaspour A., Mirahmadi E., Khajehzadeh A.* Disposable sensor for quantitative determination of hydrazine in water and biological sample, *Anal. Methods.* 2010. V. 2. P. 349 – 353.
483. *Maejima K., Tomikawa S., Suzuki K., Citterio D.* Inkjet printing: an integrated and green chemical approach to microfluidic paper-based analytical devices. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 9258 – 9263.
484. *Sen A., Albarella J.D., Carey J.R., Kim P., McNamara W.B.* Low-cost colorimetric sensor for the quantitative detection of gaseous hydrogen sulfide. // *Sens. Actuators B.* 2008. V. 134. P. 234 – 237.
485. *Davis B.W., Burris A.J., Niamnont N., Hare C.D., Chen C.Y., Sukwattanasinitt M., Cheng Q.* Dual-mode optical sensing of organic vapors and proteins with polydiacetylene (PDA)-embedded electrospun nanofibers. // *Langmuir.* 2014. V. 30. P. 9616 – 9622.
486. *Kompany-Zareh M., Mirzaei S.* Genetic algorithm-based method for selecting conditions in multivariate determination of povidone-iodine using hand scanner. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 521. P. 231 – 236.

487. Song Y., Gyarmati P., Araujo A.C., Lundeberg J., Brumer H., Stahl P.L. Visual detection of DNA on paper chips. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 1575 – 1582.
488. Ornatska M., Sharpe E., Andreescu D., Andreescu S. Paper bioassay based on ceria nanoparticles as colorimetric probes. // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 4273 – 4280.
489. Yang X., Forouzan O., Brown T.P., Shevkoplyas S.S. Integrated separation of blood plasma from whole blood for microfluidic paper-based analytical devices. // *Lab Chip.* 2012. V. 12. P. 274 – 280.
490. Maattanen A., Fors D., Wang S., Valtakari D., Ihalainen P., Peltonen J. Paper-based planar reaction arrays for printed diagnostics. // *Sens. Actuators B.* 2011. V. 160. P. 1404 – 1412.
491. Cassano C., Fan Z.H. Laminated paper-based analytical devices (LPAD): fabrication, characterization, and assays. // *Microfluid. Nanofluid.* 2013. V. 15. P. 173 – 181.
492. Yang X., Piety N.Z., Vignes S.M., Benton M.S., Kanter J., Shevkoplyas S.S. Simple paper-based test for measuring blood hemoglobin concentration in resource-limited settings. // *Clin. Chem.* 2013. V. 59. P. 1506 – 1513.
493. Qian S., Lin H. A colorimetric indicator-displacement assay array for selective detection and identification of biological thiols. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. P. 1903 – 1908.
494. Abbaspour A., Valizadeh H., Khajehzadeh A. A simple, fast and cost effective method for detection and determination of dopamine in bovine serum. // *Anal. Methods.* 2011. V. 3. P. 1405 – 1409.
495. Shokrollahi A., Roozestan T. CPE-Scanometry as a new technique for the determination of dyes: application for the determination of fast green FCF dye and comparison with spectrophotometric results. // *Anal. Methods.* 2013. V. 5. P. 4824 – 4831.
496. Sun J.P., Hou C.Y., Feng J., Wang X. Determination of the protein content in rice by the digital chromatic method. // *J. Food Qual.* 2008. V. 31. P. 250 – 263.
497. Abe K., Suzuki K., Citterio D. Inkjet-printed microfluidic multianalyte chemical sensing paper. // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 6928 – 6934.

498. *Shokrollahi A., Abbaspour A., Azami Ardekani Z., Malekhosseini Z., Alizadeh A.* CPE-paptode as a new technique for determination of dyes: application for determination of acid red 151. // *Anal. Methods*. 2012. V. 4. P. 502 – 507.
499. *Abbaspour A., Khajehzadeh A., Noori A.* A simple and selective sensor for the determination of ascorbic acid in vitamin C tablets based on paptode. // *Anal. Sci.* 2008. V. 24. P. 721 – 725.
500. *Lin H., Jang M., Suslick K.S.* Preoxidation for colorimetric sensor array detection of VOCs. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 16786 – 16789.
501. *Lyra W.d.S., dos Santos V.B., Dionizio A.G.G., Martins V.L., Almeida L.F., Nobrega Gaiao E., Diniz P.H.G.D., Silva E.C., Araujo M.C.U.* Digital image-based flame emission spectrometry. // *Talanta*. 2009. V. 77. P. 1584 – 1589.
502. *Lopez-Molinero A., Tejedor Cubero V., Domingo Irigoyen R., Szipiera Piazuelo D.* Feasibility of digital image colorimetry-application for water calcium hardness determination. // *Talanta*. 2013. V. 103. P. 236 – 244.
503. *Minamisawa R.A., Santos L.E.R., Parada M.A., Daghasanli K.R.P., Ciancaglini P., De Almeida A.* Digital image analysis to standardize a photometric method in colorimetric quantification. // *Instrum. Sci. Technol.* 2008. V. 36. P. 97 – 104.
504. *Suzuki Y., Endo M., Jin J., Iwase K., Iwatsuki M.* Tristimulus colorimetry using a digital still camera and its application to determination of iron and residual chlorine in water samples. // *Anal. Sci.* 2006. V. 22. P. 411 – 414.
505. *Nitinaivinij K., Parnklang T., Thammacharoen C., Ekgasit S., Wongravee K.* Colorimetric determination of hydrogen peroxide by morphological decomposition of silver nanoprisms coupled with chromaticity analysis. // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 9816 – 9824.
506. *Niu L.Y., Li H., Feng L., Guan Y.S., Chen Y.Z., Duan C.F., Wu L.Z., Guan Y.F., Tung C.H., Yang Q.Z.* BODIPY-based fluorometric sensor array for the highly sensitive identification of heavy-metal ions. // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 775. P. 93 – 99.
507. *Ariza-Avidad M., Salinas-Castillo A., Cuellar M.P., Agudo-Acemel M., Pegalajar M.C., Capitan-Vallvey L.F.* Printed disposable colorimetric array for metal ion discrimination. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 8634 – 8641.

508. *Zamora L.L., Lopez P.A., Fos G.M.A., Algarra R.M.n., Romero A.M.M., Calatayud J.M.n.* Quantitative colorimetric-imaging analysis of nickel in iron meteorites. // *Talanta*. 2011. V. 83. P. 1575 – 1579.
509. *Wang X.D., Meier R.J., Link M., Wolfbeis O.S.* Photographing oxygen distribution. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 4907 – 4909. S4907-1.
510. *Meier R.J., Schreml S., Wang X.D., Landthaler M., Babilas P., Wolfbeis O.S.* Simultaneous photographing of oxygen and pH in vivo using sensor films. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 10893 – 10896. S10893-1.
511. *Larsen M., Borisov S.M., Grunwald B., Klimant I., Glud R.N.* A simple and inexpensive high resolution color ratiometric planar optode imaging approach: application to oxygen and pH sensing. // *Limnol. Oceanogr. Methods*. 2011. V. 9. P. 348 – 360.
512. *Ariza-Avidad M., Agudo-Acemel M., Salinas-Castillo A., Capitan-Vallvey L.F.* Inkjet-printed disposable metal complexing indicator-displacement assay for sulphide determination in water. // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 872. P. 55 – 62.
513. *Lopez-Molinero A., Linan D., Sipiara D., Falcon R.* Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics. // *Microchem. J.* 2010. V. 96. P. 380 – 385.
514. *Cai L., Wu Y., Xu C., Chen Z.* A simple paper-based microfluidic device for the determination of the total amino acid content in a tea leaf extract. // *J. Chem. Educ.* 2013. V. 90. P. 232 – 234.
515. *Choodum A., Nic Daeid N.* Digital image-based colourimetric tests for amphetamine and methylamphetamine. // *Drug Test. Anal.* 2011. V. 3. P. 277 – 282.
516. *Banerjee S.S., Roychowdhury A., Taneja N., Janrao R., Khandare J., Paul D.* Chemical synthesis and sensing in inexpensive thread-based microdevices. // *Sens. Actuators B*. 2013. V. 186. P. 439 – 445.
517. *Dani D.N., Bannur S.V., Kulgod S.V., Sainis J.K.* Estimation of chlorophyll in leaves using portable digital camera. // *Physiol. Mol. Biol. Plants*. 2005. V. 11. P. 321 – 326.
518. *Alimelli A., Filippini D., Paolesse R., Moretti S., Ciolfi G., D'Amico A., Lundstrom I., Di Natale C.* Direct quantitative evaluation of complex substances using

- computer screen photo-assisted technology: the case of red wine. // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 597. P. 103 – 112.
519. *Lima M.B., Andrade S.I., Barreto I.S., Almeida L.F., Araujo-Nobrega J.* A digital image-based micro-flow-batch analyzer. // *Microchem. J.* 2013. V. 106. P. 238 – 243.
520. *Choodum A., Kanatharana P., Wongniramaikul W., NicDaeid N.* Rapid quantitative colourimetric tests for trinitrotoluene (TNT) in soil. // *Forensic Sci. Int.* 2012. V. 222. P. 340 – 345.
521. *Chen Y.Y., Unnikrishnan B., Li Y.J., Huang C.C.* Functional gold nanoparticles coupled with microporous membranes: a flow controlled assay for colorimetric visualization of proteins. // *Analyst.* 2014. V. 139. P. 5977 – 5982.
522. *Sumriddetchkajorn S., Chaitavon K., Intaravanne Y.* Mobile device-based self-referencing colorimeter for monitoring chlorine concentration in water. // *Sens. Actuators B.* 2013. V. 182. P. 592 – 597.
523. *Wei Q., Nagi R., Sadeghi K., Feng S., Yan E., Ki S.J., Caire R., Tseng D., Ozcan A.* Detection and spatial mapping of mercury contamination in water samples using a smart-phone. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 1121 – 1129.
524. *El Kaoutit H., Estevez P., Garcia F.C., Serna F., Garcia J.M.* Sub-ppm quantification of Hg(II) in aqueous media using both the naked eye and digital information from pictures of a colorimetric sensory polymer membrane taken with the digital camera of a conventional mobile phone. // *Anal. Methods.* 2013. V. 5. P. 54 – 58.
525. *Garcia A., Erenas M.M., Marinetto E.D., Abad C.A., de Orbe-Paya I., Palma A.J., Capitan-Vallvey L.F.* Mobile phone platform as portable chemical analyzer. // *Sens. Actuators B.* 2011. V. 156. P. 350 – 359.
526. *Moraes E.P., da Silva N.S.A., de Moraes C.d., Neves L.S.d., Lima K.M.G.* Lowcost method for quantifying sodium in coconut water and seawater for the undergraduate analytical chemistry laboratory: flame test, a mobile phone camera, and image processing. // *J. Chem. Ed.* 2014. V. 91. P. 1958 – 1960.
527. *Lopez-Ruiz N., Curto V.F., Erenas M.M., Benito-Lopez F., Diamond D., Palma A.J., Capitan-Vallvey L.F.* Smartphone-based simultaneous pH and nitrite colorimetric

- determination for paper microfluidic devices. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 9554 – 9562.
528. *Lopez-Ruiz N., Martinez-Olmos A., Perez de Vargas Sansalvador I.M., Fernandez-Ramos M.D., Carvajal M.A., Capitan-Vallvey L.F., Palma A.J.* Determination of O₂ using colour sensing from image processing with mobile devices. // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 171 – 172. P. 938 – 945.
529. *Coskun A.F., Wong J., Khodadadi D., Nagi R., Tey A., Ozcan A.* A personalized food allergen testing platform on a cellphone. // *Lab Chip.* 2013. V. 13. P. 636 – 640.
530. *Salles M.O., Meloni G.N., de Araujo W.R., Paixao T.R.L.C.* Explosive colorimetric discrimination using a smartphone, paper device and chemometrical approach. // *Anal. Methods.* 2014. V. 6. P. 2047 – 2052.
531. *Lee S., Oncescu V., Mancuso M., Mehta S., Erickson D.* A smartphone platform for the quantification of vitamin D levels. // *Lab Chip.* 2014. V. 14. P. 1437 – 1442.
532. *Choi S., Kim S., Yang J.S., Lee J.H., Joo C., Jung H.I.* Real-time measurement of human salivary cortisol for the assessment of psychological stress using a smartphone. // *Sens. Bio Sensing Res.* 2014. V. 2. P. 8 – 11.
533. *Iqbal Z., Bjorklund R.B.* Assessment of a mobile phone for use as a spectroscopic analytical tool for foods and beverages. // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2011. V. 46. P. 2428 – 2436.
534. *Oncescu V., Mancuso M., Erickson D.* Cholesterol testing on a smartphone. // *Lab Chip.* 2014. V. 14. P. 759 – 763.
535. *Delaney J.L., Doeven E.H., Harsant A.J., Hogan C.F.* Reprint of: use of a mobile phone for potentiostatic control with low cost paper-based microfluidic sensors. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 803. P. 123 – 127.
536. *Thom N.K., Lewis G.G., Yeung K., Phillips S.T.* Quantitative fluorescence assays using a self-powered paper-based microfluidic device and a cameraequipped cellular phone. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 1334 – 1340.
537. *Chun H.J., Park Y.M., Han Y.D., Jang Y.H., Yoon H.C.* Paper-based glucose biosensing system utilizing a smartphone as a signal reader. // *BioChip J.* 2014. V. 8. P. 218 – 226.

538. *Murdock R.C., Shen L., Griffin D.K., Kelley-Loughnane N., Papautsky I., Hagen J.A.* Optimization of a paper-based ELISA for a human performance biomarker. // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 11634 – 11642.
539. *Ozdalga E., Ozdalga A., Ahuja N.* The smartphone in medicine: a review of current and potential use among physicians and students. // *J. Med. Internet Res.* 2012. V. 14. P. e128.
540. *Gorocs Z., Ozcan A.* Biomedical imaging and sensing using flatbed scanners. // *Lab Chip.* 2014. V. 14. P. 3248 – 3257.
541. *Аняри 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.
542. *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. // *Sensors Actuators B.* 2013. V. 188. P. 1109 – 1115.
543. *Марченко Д.Ю., Петров С.И., Санджиева Д.А., Дедов А.Г.* Экспресс-метод количественного определения нитритов методом компьютерной цветометрии с использованием новых реагентных композиций. // *Химическая технология.* 2015. Т. 16. № 3. С. 186–192.
544. *Островская В.М., Прокопенко О.А., Серeda В.В., Марченко Д.Ю.* Использование мини-спектрофотометра Eye-One Pro для ускоренного определения веществ с помощью тестовых средств. / Тезисы докладов на III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009», Краснодар, 27 сентября – 3 октября 2009, С. 147.
545. *Аняри В.В., Батов И.В., Дмитриенко С.Г.* Возможности мини-спектрофотометра Eye-One Pro для определения органических соединений с применением диазотированного пенополиуретана. / Тезисы докладов на Съезде аналитиков России и Школе молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности», Москва, 26 – 30 апреля 2010, С. 25 – 26.
546. *Ramazanova G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V.* Application of mini-spectrophotometer – a monitor calibrator Eye-One Pro for investigation of the

optical characteristics of dyes in solid matrices. / Theses of I International Caparica conference on chromogenic and emissive materials “IC³EM 2014”, Caparica, Portugal, 8 – 10 September 2014, P. 227.

547. *Sakaue H., Ozaki T., Ishikawa H.* Global oxygen detection in water using luminescent probe on anodized aluminum. // *Sensors (Basel)* 2009. V. 9. P. 4151 – 4163.
548. *Lee D., Chou W.P., Yeh S.H., Chen P.J., Chen P.H.* DNA detection using commercial mobile phones. // *Biosens. Bioelectron.* 2011. V. 26. P. 4349 – 4354.
549. *Askim J.R., Mahmoudi M., Suslick K.S.* Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 8649 – 8682.