

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВНА ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦАХ

¹Рогачева С.М., ¹Страшко А.В., ¹Губина Т.И., ¹Учаева И.М.,

²Панкратов А.Н., ^{1,2}Шиповская А.Б.

1 - Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

2 - Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

В аналитической практике определению малых количеств вещества предшествуют процедуры выделения и концентрирования. Наибольшей эффективностью отличается метод твердофазной экстракции (ТФЭ), который включает сорбцию определяемого вещества на твердом носителе с последующей десорбцией с помощью подходящего растворителя. В последнее время довольно широкое применение находит метод твердофазной люминесценции (ТФЛ), который сочетает в себе концентрирование вещества на сорбенте и его определение в фазе сорбента по сигналу люминесценции. Отсутствие сложной пробоподготовки и высокая чувствительность метода ТФЛ делает его привлекательным для целей экологического мониторинга.

Наиболее перспективны полимерные материалы из диацетата целлюлозы (ДАЦ) и хитозана (ХТЗ). Материалы из ДАЦ находят широкое применение в качестве сорбентов в различных отраслях промышленности, мембран для очистки и концентрирования белков, ферментов, антибиотиков. Материалы на основе ХТЗ проявляют высокую сорбционную способность и являются эффективными сорбентами неполярных соединений (красителей, ПАВ), ионов тяжелых металлов и др. В зависимости от способа формирования материалы из ДАЦ и ХТЗ могут быть получены в разных морфологических формах, например, в виде пленки или волокна. Это позволяет регулировать поверхностные характеристики полимерного сорбента.

Целью данной работы явилось: оценить способность полисахаридных матриц на основе волокон ДАЦ и ХТЗ взаимодействовать с органическими красителями ксантенового и акридинового рядов для применения их в ТФЛ анализе поликонденсированных органических соединений в экологическом мониторинге.

Исследование свойств матриц показало, что материал из ДАЦ имеет высокоупорядоченную укладку волокон, диаметр которых варьирует в диапазоне $d=300-3000$ нм. Материал из ХТЗ в С-форме характеризуется слабоупорядоченной укладкой волокон с $d=150-400$ нм. Материал из ХТЗ в О-форме имеет ячеистую структуру. При изменении химической формы ХТЗ из полисоли в полиоснование происходит искривление волокон, увеличение их диаметра и уменьшение размера пор в материале. Определены потенциалы зарядов поверхности волокнистых материалов на границе с воздухом (табл.1). При этом учитывали, что в поверхностном слое материала находится связанная вода.

Нами исследовалась флуоресценция гидрофильных флуоресцентных красителей эозина и трипафлавина в водных растворах до и после проведения

их динамической сорбции на волокнах ДАЦ и ХТЗ, а также в сорбированном состоянии.

Спектры триафлавина и эозина имеют один максимум на длинах волн 505 и 537 нм, соответственно, как в водной фазе, так и в фазе сорбентов, исключение составляет волокно ХТЗ С-формы, для которого обнаружен сдвиг максимума интенсивности флуоресценции эозина до 543 нм. По значению интенсивности флуоресценции в максимуме спектра оценено содержание веществ в растворе и на поверхности сорбента, а также определена степень извлечения (R , %) вещества сорбентом:

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

где I'_{\max} и I''_{\max} – максимальное значение интенсивности флуоресценции (I_{Fl}) вещества в исходном растворе и в растворе после сорбционного концентрирования на волокне.

Чтобы сравнить интенсивность сигнала вещества в фазе сорбента со степенью его извлечения использовали соотношение $I'''_{\max} / I'_{\max} \cdot 100\%$, где I'_{\max} – это I_{\max} вещества в растворе до сорбции, I'''_{\max} – это I_{\max} вещества в сорбированном состоянии на волокнистых матрицах. Это соотношение характеризует изменение интенсивности сигнала вещества в сорбированном состоянии. Показатели сорбции и флуоресценции зондов на полисахаридных матрицах представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Показатели сорбции красителей из водных растворов различными матрицами

Волокно	Потенциал поверхности, мВ	Степень извлечения, R , %		$I'''_{\max} / I'_{\max} \cdot 100\%$,	
		триафлавин	эозин	триафлавин	эозин
ДАЦ	+419.0±1.0	24 ± 2	3 ± 1	30 ± 2	4 ± 1
ХТЗ (О-форма)	-192.5±0.5	18 ± 1	95 ± 2	40 ± 2	81 ± 2
ХТЗ (С-форма)	+116.5±1.5	15 ± 1	31 ± 2	13 ± 1	54 ± 2

Из табл. 1 видно, что степень извлечения триафлавина на волокне ДАЦ составила 24.2 %, эозина – 3.3 %. Следовательно, волокно ДАЦ лучше взаимодействует с триафлавином, чем с эозином. И наоборот, волокна ХТЗ проявили большее сродство к эозину, чем к триафлавиному: степень извлечения эозина волокнами ХТЗ О-формы – 95.5 %, С-формы – 31.8%. Концентрирование зондов на поверхности матриц подтверждается появлением сигналов ТФЛ.

Таким образом, для волокнистого материала ХТЗ обеих форм отмечено, что сигнал ТФЛ анионов эозина увеличивается на поверхности с общим положительным зарядом (С-форма), а катионов триафлавина – на поверхности с общим отрицательным зарядом (О-форма), т.е кулоновские взаимодействия определяют концентрирование и флуоресценцию данных зондов на ХТЗ матрицах. Волокна ХТЗ О-формы обладают наибольшей сорбционной

способностью по отношению к отрицательно заряженному эозину. Волокно ДАЦ также способно сорбировать на поверхности трипафлавин, т.е. может использоваться в качестве матрицы для ТФЛ данного красителя и подобных по химической структуре соединений.

Представленные результаты могут быть использованы при разработке химических сенсоров, квантовые расчеты служить для прогноза взаимодействия веществ с матрицами.

Результаты исследований получены при выполнении государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.1299.2014/К.