

Робота присвячена обґрунтуванню нового аналітичного методу контролю органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи, що використовує підходи та досягнення сучасної нанофотоніки. Сформульовано основні принципи даного методу, його позитивні якості та застосування у відповідних аналітичних пристроях – сенсорах. Проведено тестування методу з використанням модельних об'єктів, що містять канцерогенний поліциклічний ароматичний вуглеводень

Ключові слова: аналітичний контроль, екзогенний канцероген, квантові точки, нанофотоніка, поліциклічний ароматичний вуглеводень

Работа посвящена обоснованию нового аналитического метода контроля органических канцерогенных веществ в объектах разной физической природы, что использует подходы и достижения современной нанофотоники. Сформулированы основные принципы данного метода, его преимущества и использования в соответствующих аналитических устройствах – сенсорах. Проведено тестирование метода с использованием модельных объектов, содержащих канцерогенный полициклический ароматический углеводород

Ключевые слова: аналитический контроль, экзогенный канцероген, квантовые точки, нанофотоника, полициклический ароматический углеводород

МЕТОД КОНТРОЛЮ ОРГАНІЧНИХ КАНЦЕРОГЕННИХ РЕЧОВИН В ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ФІЗИЧНОЇ ПРИРОДИ

О. А. Сушко

Аспірант*

E-mail: olga.sushko.89@mail.ru

М. М. Рожицький

Доктор фізико-математичних наук, професор*

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

*Кафедра біомедицинської інженерії

Харківський національний

університет радіоелектроніки

пр. Леніна, 14, м. Харків, Україна, 61166

1. Вступ

Онкозахворювання людини, що викликані екологічними чинниками, а саме присутністю в природному навколишньому середовищі канцерогенних факторів різного походження – фізичних, біологічних і хімічних – (іонізуюче випромінювання, онкогенні віруси, канцерогенні речовини) найчастіше відбуваються в тканинах та органах з найбільшою експозицією поверхні до зовнішнього середовища. Це шкіра, легені, органи шлунково-кишкового тракту. Вказані фактори відносяться до так званих екзогенних екологічних канцерогенів, серед яких чинне і, на жаль, одне з перших місць займають хімічні органічні канцерогени (ХОК), представлені родиною поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПРАВ). Вказані канцерогени виникають у навколишньому середовищі в результаті промислових забруднень та професійної діяльності (металургійна, вугільна, нафтопереробна, хімічна, фармацевтична промисловості), куріння тютюну тощо, рис. 1. Специфічною особливістю багатьох ліпофільних (тобто, гідрофобних) органічних канцерогенів, таких як ПРАВ і полігалогенованих ароматичних вуглеводнів після проникнення в організм, є їх здатність до біоаккумуляції в жировій тканині, звідки вони можуть попадати в кровообіг і периферичні тканини, створюючи умови для хімічного канцерогенезу. ХОК викликають генетичні та епігенетичні зміни у сприйнятливих клітинах, що можуть перетворююються в пухлинні новоутворення, зазнавати клональної експансії [1].



Рис. 1. Схема циркуляції органічних канцерогенних речовин in vitro

На відміну від екзогенних канцерогенних речовин потенційно канцерогенні ендогенні речовини (молекули, радикали тощо) виникають в організмі як проміжні або прикінцеві продукти метаболізму в результаті дихання та/або прийому їжі у людей, що живуть в безпечному, не забрудненому навколишньому середовищі.

Найбільшою канцерогенністю володіють речовини з класу ПАВ, які мають 4÷7 бензольних конденсованих кілець. У структурі ПАВ виділяють зони, які надають сполучі канцерогенної активності, так звані бей- та фьорд-області [2].

Екзогенні канцерогени при потрапленні в організм людини у будь-яких кількостях запускають стадії хімічного канцерогенезу: проникнення через бар'єри організму, резорбції, потраплення у рідкі середовища організму, активація канцерогенної активності, вбудовування у структуру ДНК та порушення функціонування клітин, рис. 2 [2, 3]. Слід відмітити наявність стадії так званої «зміни сигналів» у процесах активації, пов'язаної з тим, що більшість ракових захворювань викликають мутації в сигналах, що регулюють цикли зростання і ділення клітини, які залежать від наявності і продукції «онкогенів» (які діють як домінуючі мутації) і генів-супресорів пухлин (тобто таких, що інгібують онкогенез).

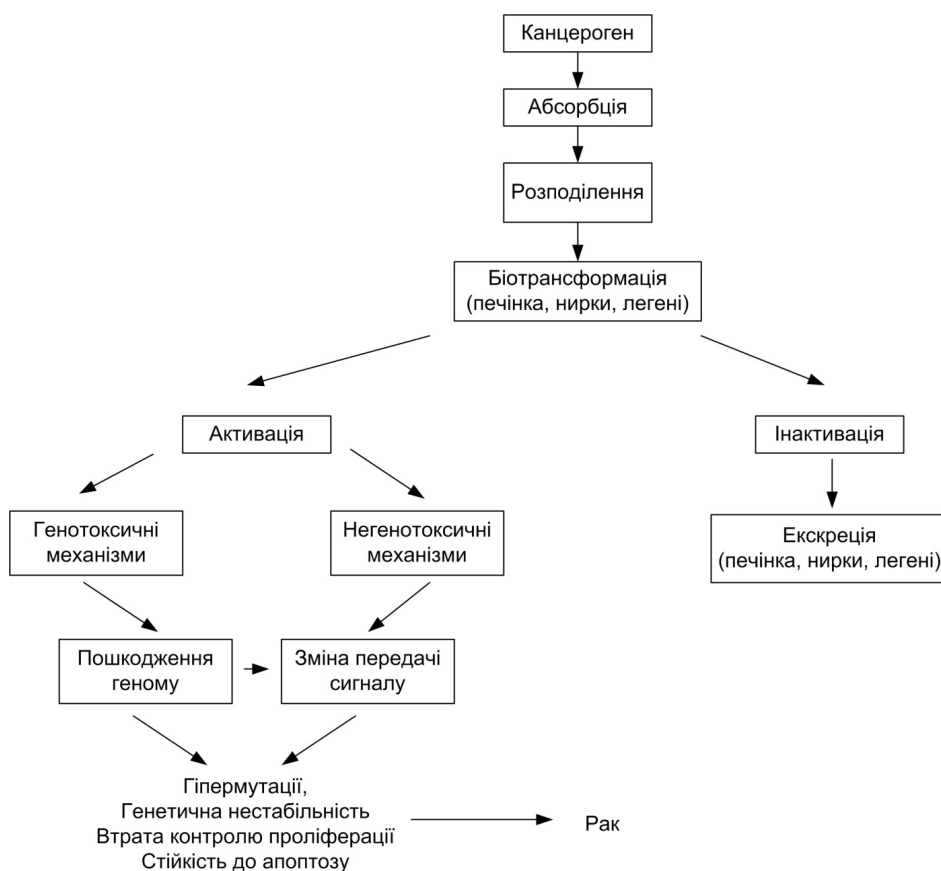


Рис. 2. Метаболічна активація, генотоксична і негенотоксична дія канцерогенів

До генотоксичних механізмів дії канцерогенів можна віднести утворення ДНК-аддуктів та хромосомні пошкодження, до негенотоксичних, так званих «промоутерних» - модулювання метаболізму клітин, потенціювання ефектів генотоксичних механізмів, цитотоксичні і митогенетичні порушення тощо. Обидва механізми призводять до виникнення тяжких патологій.

Хімічний канцерогенез є найбільш поширений в патології людини: до 90 % онкологічних захворювань

обумовлено потрапленням в організм людини екзогенних канцерогенних органічних сполук [3]. Тому необхідним є контроль цих речовин у надмалих (слідових) кількостях в продуктах харчування та водних об'єктах, що споживаються людиною.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для обґрунтування мети і задач даної роботи слід розглянути відомі аналітичні методи визначення ХОК з точки зору їх межі кількісного визначення (МКВ), тривалості пробопідготовки та аналізу, кількості витратних матеріалів, складності обладнання тощо (табл. 1).

Область фонових концентрацій ПАВ накладає деякі обмеження на методи кількісного аналізу. Для визначення надмалих концентрацій ПАВ ці методи повинні мати низьку МКВ (близько нг/л), бо ГДК БП для питної води, як згадувалося раніше, складає

5 нг/л, а розчинність у воді 0,11 мкг/л. Для визначення великої кількості близьких за структурою речовин, які мають підвищену канцерогенну активність, метод повинен мати високу селективність, а лабораторне обладнання – високу роздільну здатність. У даному напрямку добре зарекомендували себе оптичні (оптохемотронні) сенсори, які працюють на основі електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) методу аналізу. Стосовно розробки таких сенсорів існує ряд публікацій [4–6], в яких запропоновано використовувати як детектор мономолекулярні шари органічних люмінофорів реагентів (рубрен, 9,10-дифенілантрацен [6] та ін.), що наносяться з використанням технології Лангмюр-Блоджетта [7]. Такі сенсори володіють добрими метрологічними характеристиками [8, 9] щодо детектування речовини-аналіту у рідинах, але є недовговічними, здебільшого одноразового використання, так як органічні люмінофори швидко піддаються фотодеструкції [10] та змиваються з поверхні електрода сенсора. Таким чином, постає задача пошуку сучасного ефективного детекторного матеріалу та розробки нового методу визначення та контролю органічних канцерогенних речовин у водних об'єктах, який поєднував би переваги оптичного (електрохемілюмінесцентного) методу та виключав їх недоліки.

Таблиця 1

Аналітичні методи визначення хімічних органічних канцерогенів класу ПАВ

Назва методу	Обладнання та реагенти	МКВ, г/л	Тривалість аналізу	Недоліки методу
Хроматографічні методи	Хроматограф, хроматографічна колонка, елюент, сорбент	$\sim 10^{-3} \div 10^{-6}$	~ 3 год	Складність, дорожня обладнання, трудоємність
Оптичні (спектральні)	Спектрофотометр, кювета, розчинник, монохроматор, пристрій реєстрації оптичного сигналу, люмінофор-реагент (детектор)	$\sim 10^{-3} \div 10^{-6}$	~ 1 год	Дорожня обладнання, недостатня селективність, нестабільність характеристик, «вицвітання» люмінофору
Імуно-хімічні методи	Імуно-ферментний аналізатор, антитіла, антиген	$\sim 0,9$	~ 3 год	Трудоємність, тривалість пробопідготовки та аналізу, невисока чутливість, висока МКВ
Електрохімічні методи (вольтамперометрія)	Потенціостат, електроди, комірка, графобудівник або ПК, фоновий електродоліт	$\sim 10^{-2} \div 10^{-5}$	~ 1 год	Висока МКВ, швидке забруднення поверхні електродів нерозчинними продуктами електродної реакції
Хромато-мас-спектрометричні	Мас-спектрометр	$\sim 10^{-2} \div 10^{-6}$	$\sim 1 \div 3$ год	Дорожня та розміри обладнання, неможливість роботи з речовинами, які неможна перевести в пари, тривала пробопідготовка, необхідність підбору умов до кожного зразку
Біологічні тест-методи	Детектор, біотест	$\sim 0,7$	$3 \div 30$ діб	Тривалість, висока МКВ та низька чутливість та низька селективність

3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи є наукове обґрунтування нового метода визначення складу органічних канцерогенних речовин у об'єктах різної фізичної природи. Таким методом, що розглядається у даній публікації, є метод нанофотоніки, що використовують у відповідних аналітичних пристроях – сенсорах, а об'єктами є водні об'єкти довкілля, донні відкладення, атмосферне повітря, а також біорідини та біотканини організмів, де можуть протікати процеси хімічного канцерогенезу.

Для досягнення мети необхідно:

- розглянути основні принципи нанофотоніки і нанофотонного аналітичного пристрою;
- визначити аналітичні характеристики методу та його позитивні відмінності від відомих методів;
- розробити (або вдосконалити відомі) стадії аналітичного процесу на базі запропонованого метода;
- провести експериментальні дослідження та тестування методу з використанням модельного об'єкта.

4. Основи нанофотонного метода визначення складу органічних канцерогенних речовин у об'єктах різної фізичної природи

4.1. Основні принципи нанофотоніки

Квантово-розмірні структури є об'єктом вивчення стрімко прогресуючої галузі науки – нанофотоніки.

Нанофотоніка – це сучасний розділ оптики, що розглядає взаємодію світла з речовиною на наномасштабному рівні (рис. 3). Основні положення нового напрямку та введення у наукову термінологію терміну «нанофотоніка» були сформовані у визначній лекції родоначальника нанотехнологій Річарда Фейнмана «There's Plenty of Room at the Bottom», прочитаній у Каліфорнійському технологічному інституті (CALTECH) у 1959 р. [11].



Рис. 3. Сутність нанофотоніки як науки та технології

Існує ряд шляхів, які здатні обмежувати випромінювання до нанометрових розмірів, найперспективніших є використання ближньопольової оптики, де світло стискається, проходячи через кінцеве оптичне волокно, і виходить через отвір, який значно менше довжини хвилі його випромінювання. Практичне застосування ближньохвильової оптики в аналітиці спрямоване на зменшення межі визначення та збільшення роздільної здатності лабораторного обладнання до розмірів окремих молекул.

Нанорозмірне обмеження речовини має місце при синтезі квантово-розмірних структур, обмежених у

різних напрямках (квантові ями, квантові нитки, КТ). Такі наночастки мають унікальні електронні та фотонні властивості.

Нанорозмірні фотопроекти можуть використовуватися для нанолітографії та виготовлення нанорозмірних сенсорів.

Отже, сучасна мультидисциплінарна наукова галузь нанофотоніки пропонує вирішення низки проблем, в тому числі розробки високотехнологічних методів та побудови нанорозмірних пристроїв для використання в наноаналітиці.

4. 2. Принцип побудови нанофотонного аналітичного пристрою

Принцип побудови нанофотонного аналітичного пристрою для контролю канцерогенної речовини в об'єктах різної фізичної природи повинні включати використання методології нанофотоніки та відповідних квантово-ромірних «нанофотонних» структур, що використовуються при для розробці відповідного нанофотонного аналітичного пристрою. Нами раніше [12, 13] було запропоновано застосування для вирішення даної проблеми напівпровідникових квантово-ромірних структур типу «квантових точок». Квантові точки (КТ) є перспективними детекторними елементами можуть стати сферичні напівпровідникові які мають вузький і симетричний спектр люмінесценції, довжини хвилі максимуму якого залежить від типу та діаметру ядра КТ [14], можливість неоптичного збудження при реакції зі специфічним для неї аналітом [15] з випромінюванням оптичного сигналу на властивій для даної КТ довжині хвилі [16], володіють хімічною, електро- та фотохімічною стабільністю, високими аналітичними та метрологічними характеристиками, зручністю реєстрації порівняно інтенсивного люмінесцентного сигналу на відомій довжині хвилі [17]. Приймаючи вищенаведене до уваги, можна сформулювати загальний підхід до принципу побудови нанофотонного аналітичного пристрою, що складається з наступних етапів:

- вибір аналіта та об'єкта дослідження;
- проведення квантово-хімічних розрахунків енергетичних параметрів аналіту;
- на основі розрахунків провести вибір оптимального типу та діаметру КТ;
- створення модельної системи та встановлення механізмів аналітичного процесу;
- спектральні і електрохімічні дослідження КТ та аналіта;
- модифікація оптично-прозорого робочого електрода нанофотонного сенсору КТ (технологія Лангмюр-Блоджетт, spin-coating);
- дослідження поверхні робочого електрода з адсорбованими КТ методом атомно-силової мікроскопії;
- розробка конструкції нанофотонного пристрою та його тестування на модельних зразках.

4. 3. Основні аналітичні характеристики методу

Основні аналітичні характеристики та вимоги, які висуваються до методу та пристрою контролю органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи наведені у табл. 2.

Перевагами даного методу є його низька межа визначення – можливість визначати ПАВ в слідових

концентраціях, висока чутливість, простота проведення пробопідготовки та аналізу, висока ефективність та селективність.

Таблиця 2

Вимоги до методу та сенсору контролю органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи

Матеріал електрода	Скляна підкладка з ІТО покриттям
Розмір довжина×ширина×висота, мм	15×10×3,2
Середовище для електролізу	диметилформамід, вода
Формування плівки наночастинки на поверхні робочого електрода	метод Лангмюр-Блоджетт
Кількість шарів квантових точок на поверхні	1÷3
Тип квантових точок	CdSe/ZnS
Стабілізуюче покриття квантових точок	Триоктилфосфін оксид (ТОРО)
Нижня межа визначення БП, моль/л	10 ⁻⁹
Тривалість пробопідготовки, хв.	10
Тривалість аналізу, хв.	5
Селективність	Висока, визначається застосуванням методів електрохемілюмінесцентного та електрохімічного аналізу

Підвищити селективність запропонованого методу можна за рахунок наступних методів:

- хімічного методу, який полягає в розділенні часток дослідного зразка за допомогою методу електрофорезу чи гель-фільтрації;
- механічного методу, який передбачає фільтрацію, використання високоякісних систем для розділення компонентів зразка по розмірам;
- фізичного методу, який базується на підборі специфічної КТ під молекулу-аналіт, змінюючи параметри КТ;
- електрохімічного методу, що полягає в використанні вольтамперометрії при проведенні аналізу.

4. 4. Стадії аналітичного процесу на базі запропонованого методу

Аналітичний процес на основі запропонованого методу складається з рівноцінних поступових шаблів (рис. 4), за допомогою яких отримують інформацію про аналіт та його кількісний вміст. Принцип аналізу даного метода базується на випромінненні оптичного сигналу детекторними елементами – КТ з властивою їм довжиною хвилі, квантовим виходом і т. д. Реєстрація та перетворення оптичного сигналу в електричний відбувається за допомогою фотоелектронного помножувача.

Першим етапом методу (рис. 4) є вибір аналіта (об'єкту досліджень), що у даній роботі представлений органічною канцерогенною речовиною з бензолними ядрами, що знаходиться у водному середовищі. Вибір об'єкта дослідження проводиться на основі аналізу фізико-хімічних та біологічних особливостей об'єктів, серед яких стійкість в умовах навколишнього середовища, здатність до біоаккумуляції, канцерогенна

активність, хімічні взаємодії з іншими речовинами, гранично-допустимі концентрації і т. д.

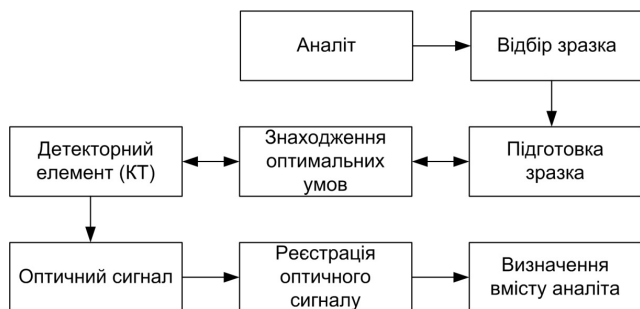


Рис. 4. Стадії аналітичного процесу контролю хімічних органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи

Особливістю даного методу є його висока селективність, яка досягається підбором специфічної КТ для окремого аналіту. Для цього необхідно провести квантово-хімічні розрахунки електронних параметрів молекули-аналіта та енергетичних характеристик КТ. Далі відповідно проводиться вибір параметрів КТ та створення модельної системи аналіт – КТ та встановлення механізмів аналітичного процесу, у даному випадку це процес електролізу – переведення об'єкту дослідження та детектора у форми катіон- та аніон-радикалів відповідно (A^+ та KT^-), далі, завдяки міжмолекулярному та міжзонному переносу електронів, випромінюються кванти світла, які реєструються детектором.

Загальна кількість квантів люмінесценції N , що випромінюється під час аналізу $\Delta t = t_f - t_i$, де t_f – час закінчення аналізу, t_i – початковий час процедури аналізу, є мірою вмісту аналіта у водному зразку c_a .

$$N = \int_{t_i}^{t_f} n(t) dt = f(c_a),$$

де $n(t)$ – струм потоку фотонів за час t .

Детальніше процеси електролізу та виникнення оптичного аналітичного сигналу описані у роботах [16, 17]. Наступним кроком перед модифікацією робочого електрода КТ є підготовка та спектральні дослідження КТ, знаючи спектри поглинання та люмінесценції КТ можна переходити до нанесення їх на робочий електрод та проведення досліджень модифікованого електрода (атомно-силова мікроскопія (АСМ), ЕХ та люмінесцентні дослідження), а далі до розробки конструкції нанофотонного сенсора. Після розробки нанофотонного сенсора необхідно безпосередньо провести його тестування на модельних зразках з відомими концентраціями аналіта, провести реєстрацію аналітичного сигналу для кожного модельного зразка з різними концентраціями. Після проведення статистичної обробки даних кінцевим етапом метода є побудова градуального графіку.

4. 5. Експериментальні дослідження та тестування методу

Підготовка та спектральні дослідження КТ є одним з обов'язкових етапів для розробки нанофотонного ме-

тода визначення канцерогенної речовини. Спектральні дослідження були проведені з використанням сучасного спектрофотометра Ocean Optics Spectrometer QE65000.

При проведенні спектральних досліджень використовувалися КТ $CdSe/ZnS/TOPO$ з діаметром 5,5 нм.

Розрахунок діаметру квантових точок з ядром $CdSe$ здійснювався, виходячи із формули [18]:

$$d = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277) \lambda + 41,57,$$

де λ – довжина хвилі першого абсорбційного піку (рис. 5).

На основі закону Бугера-Ламберта-Бера та відомої зі спектру поглинання оптичної густини можна визначити концентрацію КТ

$$Q = \epsilon_e CL,$$

де Q – оптична густина першого абсорбційного піку зразку; C – молярна концентрація квантових точок у зразку; $L=1$ см – довжина шляху пучка випромінювання, що використовується для запису абсорбційного спектру; ϵ_e – коефіцієнт екстинкції, що дорівнює

$$\epsilon_e = 1600 E_g d^3,$$

де $E_{g(оп)} = \frac{hc}{\lambda}$ – оптична ширина забороненої зони

квантової точки, що розраховується з першого абсорбційного піку (рис. 5).

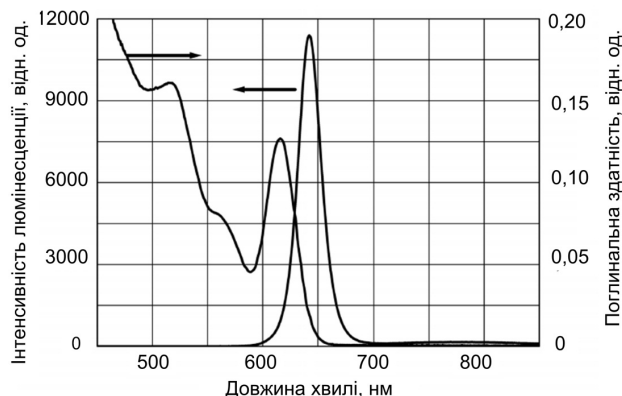


Рис. 5. Спектри поглинання та люмінесценції квантових точок $CdSe/ZnS/TOPO$ в толуолі

Концентрація КТ у зразку:

$$C = \frac{Q}{\epsilon_e}.$$

Крім цього визначено кількість розчиненої речовини через молярну концентрацію C КТ у зразку:

$$C = \frac{V_{\text{речовини}}}{V_{\text{розчину}}},$$

де $V_{\text{речовини}}$ – кількість розчиненої речовини; $V_{\text{розчину}} = 5$ мл – об'єм розчину у комірці.

Кількість часток, що знаходяться в комірці, визначається з

$$V_{\text{речовини}} = \frac{N}{N_A},$$

де N – число розчинених частинок КТ.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – стала Авогадро.

$N = V_{\text{речовини}} N_A$.

Результати розрахунків наведені в табл. 3.

Результати розрахунків параметрів напівпровідникових КТ CdSe/ZnS/TOPO

КТ	λ , нм	d, нм	$E_{g(\text{op})}$, еВ	ϵ_e , л/(моль·см)	Q	C, моль/л	$V_{\text{речовини}}$, нмоль	$N \cdot 10^{14}$
CdSe/ZnS/TOPO	615	5,5	2,02	535062	0,125	$2,33 \cdot 10^{-7}$	1,165	7,01

Електрохімічні дослідження КТ можуть давати інформацію про абсолютні енергії валентної зони та зони провідності (зі значень редокс-потенціалів). Електрохімічні дослідження КТ у розчині не є тривіальною задачею, бо низька розчинність та коефіцієнт дифузії наночасток позначається на величині струмів, що ускладнює їх реєстрацію разом з фоновим сигналом. Зважаючи на це, запропоновано проводити вольтамперометричні дослідження зразків КТ, адсорбованих на робочому електроді методом циклічної вольтамперометрії.

Електрохімічна ширина забороненої зони $E_{g(\text{el})}$ розраховується різницею між потенціалами окиснення E_{ox} та відновлення E_{red} КТ [19] та корелює з оптичною $E_{g(\text{op})}$, встановленою спектральним методом, наступним виразом, що описує взаємодію різнополярних заряджених часток:

$$E_{g(\text{op})} = E_{g(\text{el})} - \left(-\frac{e^2}{\epsilon r} \right),$$

де $-\frac{e^2}{\epsilon r}$ – кулонівська енергія пари електрон-дірка. Та-

ким чином, для КТ $E_{g(\text{op})}$ більша за $E_{g(\text{el})}$.

Проведено електрохімічні дослідження структур напівпровідникових КТ CdSe/TOPO, CdSe/ZnS/TOPO з діаметром CdSe ядра 5,5 нм та різною товщиною оболонки t_{shell} ZnS, використовуючи аналізатор ЕЛАН-3д, потенціостат AutoLab з програмним забезпеченням NOVA. Отримані результати наведені у табл. 4.

Значення $E_{g(\text{el})}$ в еВ справедливе лише для одноелектронних процесів.

Потенціал окиснення 3,4-бензпірену, який був обраний як аналіт для проведення тестування розробленого нанофотонного методу, становить 1,23 В, то згідно результатам з табл. 3, як детекторний елемент, специфічний для даного аналіту запропоновано використовувати КТ CdSe/ZnS/TOPO, з діаметром CdSe ядра 5,5 нм, товщиною оболонки ZnS 1,4 нм та органічним покриттям з триоктилфосфін оксиду товщиною не більше 10 Å. Оболонка ZnS з товщиною 1,4 нм є достатньою для пасивування поверхні ядра КТ. У процесі збудження на неоднорідностях топології поверхні можуть виникнути центри захвата електронів та дірок [20]. Поверхневі пастки суттєво погіршують електричні та оптичні властивості напівпровідника. Для запобігання небажаного впливу поверхневих пасток на КТ наноситься напівпровідникова оболонка з більшою забороненою зоною, для цього найкраще підходить широкозонний напівпровідник ZnS. Органічне покриття перешкоджає агрегації КТ та перешкоджає токсичному впливу КТ на навколишнє середовище [21, 22].

Таблиця 3

Таблиця 4

Редокс потенціали та значення електрохімічної та оптичної ширини забороненої зони в залежності від товщини покриття CdSe ядра КТ оболонкою ZnS

Зразок КТ	t_{shell} , нм	E_{ox} , В	E_{red} , В	$E_{g(\text{el})}$, еВ	$E_{g(\text{op})}$, еВ
№1	–	+1,01	-0,90	1,91	2,04
№2	1,4	+1,11	-0,90	2,01	2,02
№3	2,2	+1,10	-0,87	1,97	2,01
№4	5,0	+0,89	-1,03	1,92	1,98

Електрохімічні дослідження ІТО були проведені дослідження в області окиснення від 0 до 1,3 В. З результатів електрохімічних досліджень (рис. 6, а) видно, що дана ІТО підкладка має задовільну якість, не має зайвих домішок та забруднень поверхні і є готовою для нанесення КТ.

Дослідження ІТО-підкладки з нанесеними напівпровідниковими КТ типу CdSe/ZnS/TOPO з діаметром ядра 5,5 нм та товщиною покриття 1,4 нм у середовищі вода: N,N-диметилформамід (ДМФА) 1:1, фон 0,1 М натрію перхлорату NaClO_4 + 50 мкл трипропіламіну (ТПА) не виявили електрохемілюмінесцентного сигналу. При додаванні у дане середовище 10^{-5} М 3,4-бензпірену (органічного канцерогену) спостерігали інтенсивну електрохемілюмінесценцію КТ (рис. 2, б).

Ряд аналогічних експериментальних досліджень показали, що КТ даного типу можуть використовуватися як детекторні елементи для селективного визначення канцерогенних речовин з конденсованими бензольними ядрами.

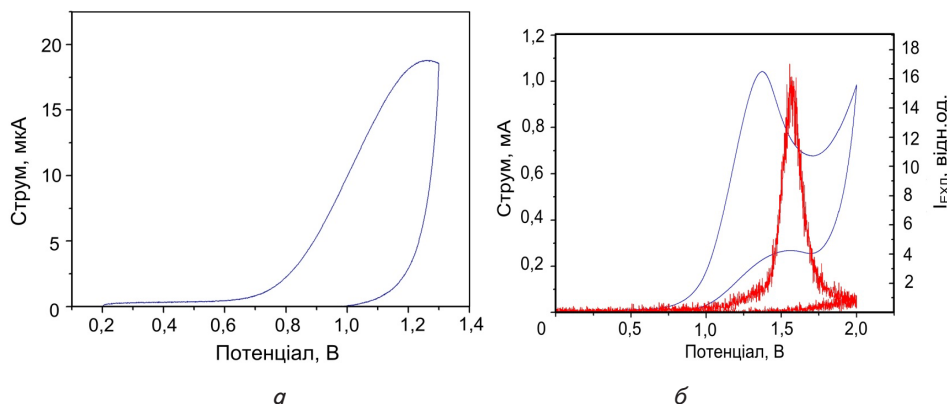


Рис. 6. Электрохимические та электрохемилюминесцентные исследования ИТО подкладки без покрытия (а) та модельной системы: 10^{-5} М 3,4-бензпирену в среде воды: ДМФА 1:1, фон: 0,1 М NaClO_4 + 50 мкл ТПА

5. Висновки

В данной работе рассмотрен новый нанофотонный метод аналитического контроля экзогенных канцерогенных веществ из класса полициклических ароматических углеводородов, которые инициируют процессы химического канцерогенеза. Сформулированы основные принципы

данного метода, его позитивные качества и применение в соответствующих аналитических приборах – сенсорах. Проведено тестирование метода с использованием модельных объектов, которые содержат канцерогенный ПАВ в различных количествах. Показано, что разработанный сенсорный прибор, который использует метод нанофотоники и наноматериал, способный к излучению аналитического сигнала, обладает высокой селективностью и низкой границей обнаружения 0,1 нМ, что является

важливым для определения следовых (следовых) концентраций ХОК из класса полициклических ароматических углеводородов в объектах различной физической природы.

Работу выполнено в рамках Международного проекта УНТЦ № 5067 (руководитель проекта – проф., д.ф.-м.н. Рожичкий М. М.)

Литература

- Oliveira, P. A. Chemical carcinogenesis [Text] / P. A. Oliveira, A. Colaço, R. Chaves et al. // Anais da Academia Brasileira de Ciências. – 2007. – Vol. 79(4). – P. 593–616. doi: 10.1590/S0001-37652007000400004
- Tannheimer, S. L. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons increase intracellular Ca^{2+} and cell proliferation in primary human mammary epithelial cells [Text] / S. L. Tannheimer, S. L. Barton, P. Ethier et al. // Carcinogenesis. – 1997. – Vol. 18, Issue 6. – P. 1177–1182. doi: 10.1093/carcin/18.6.1177
- World Cancer Report 2014 [Text] / edited by B. W. Stewart, C. P. Wild. – Lyon: WHO, IARC, 2014. – 630 p.
- Masolova, N. V. Electronic processes in film structure of optoelectronic sensor electrodes [Text] / N. V. Masolova, N. N. Rozhitskii // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, Issue 4. – P. 711–714.
- Кукоба, Е. А. Определение полиаценов в воде с использованием Ленгмюр-Блоджеттской электрохемилюминесцентной технологии [Текст] / Е. А. Кукоба // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 1, № 5 (55). – С. 28–31.
- Хрусталева, К. Л. Оптохемотронные сенсоры – новые элементы биомедицинских диагностических систем. Система гистамин-антрацен [Текст] / К. Л. Хрусталева, Д. В. Снежко, Н. Н. Рожичкий // Проблемы бионики: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. – 2001. – №. 54. – С. 60–67.
- Жолудов, Ю. Т. Электрохемилюминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками [Текст] / Ю. Т. Жолудов, Е. М. Белаш, Н. Н. Рожичкий // Журн. нано- та електронної фізики. – 2012. – Т. 4, № 1. – P. 02030(4с).
- Жолудов, Ю. Т. Моделирование переходных процессов в электрохемилюминесцентном сенсоре с модифицированным электродом [Текст] / Ю. Т. Жолудов // Системи обробки інформації. – 2011. – № 8 (98). – С. 75–78.
- Jorge, P. Optical Fiber Sensing Using Quantum Dots [Text] / P. Jorge, M. A. Martins, T. Trindade et al. // Sensors. – 2007. – Vol. 7, Issue 12. – P. 3489–3534. – doi: 10.3390/s7123489
- Низомов, Н. Электронное строение и спектрально-флуоресцентные свойства умбеллиферона и герниарина [Текст] / Н. Низомов, А. У. Холон, А. А. Ищенко // Журнал прикладной спектроскопии. Минск. – 2007. – Т. 74, № 5. – С. 573–580.
- Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom [Text] / R. P. Feynman // Caltech Engineering and Science. – 1960. – Vol. 23. – P. 22. doi: 10.1109/84.128057
- Сушко, О. А. Квантово-механический подход к определению параметров нанофотонного сенсора при детектировании 3,4-бензпирена [Текст] / О. А. Сушко, И. В. Мукановская // Радиотехника. – 2014. – № 176. – С. 191–199.
- Sushko, O. A. New nanophotonic detection method of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by the example of benzo[a]pyrene [Text] / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // Luminescence. – 2012. – Vol. 27, No. 1. – P. 101.
- Карпов, С. В. Электрон-дырочные возбуждения в квантовых точках CdSe в условиях сильного и промежуточного конфинмента [Текст] / С. В. Карпов, С. В. Микушев // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 8. – С. 1627–1633.

15. Штыков, С. Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения [Текст] / С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 92–100.
16. Sushko, O. A. Investigation of a Nanophotonic Sensor with Electrode Modified by Semiconductor Quantum Dots [Text] / O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // J. of nano- and electronic physics. – 2014. – Vol. 6, No 1. – P. 01009(7pp).
17. Сушко, О. А. Аналітична система для визначення 3,4-бензпірену на основі нанофотонного сенсора [Текст] / О. А. Сушко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 2, № 5 (68). – С. 8–15.
18. Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals [Text] / X. Peng, W. Yu, L. Qu et al. // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 2854–2860. doi: 10.1021/cm033007z.
19. Amelia, M. Redox properties of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots in solution [Text] / M. Amelia, T. Avellini, S. Monaco et al. // Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 83, Issue 1. – P. 1–8. doi: 10.1351/PAC-CON-10-08-10
20. Kim, S. M. Optical Properties and Surface Conditions of CdSe Quantum Dots [Text] / S. M. Kim, K. Kyhm, H.-S. Yang // J. of the Korean Phys. Society. – 2006. – Vol. 49. – P. S688–S691.
21. Сушко, О. А. Нанофотонний метод визначення органічних канцерогенів у водних середовищах [Текст] / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – Т. 1, № 5(55). – С. 40–46.
22. Сушко, О. А. Оптичний сенсор на основі напівпровідникових квантово-розмірних структур для визначення конденсованої ароматики у водних об'єктах [Текст] / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Системи обробки інформації. – 2013. – № 2(109). – С. 259–263.

Встановлені основні фізико-хімічні чинники, що впливають на гідратаційну активність оксидів лужноземельних металів. Показано, що однією з причин високої хімічної активності оксидів SrO, BaO та CaO є будова кристалічної ґратки та її кристалохімічні характеристики. Визначені методи регулювання активності кальцію оксиду з метою одержання на його основі високоміцного портландитового каменю

Ключові слова: вапно, гідратаційна активність, вапняний камінь, гідратація, кристалізація, самодиспергування, розширення, усадка, тепловиділення

Установлены основные физико-химические факторы, которые влияют на гидратационную активность оксидов щелочноземельных металлов. Показано, что одной из причин высокой химической активности оксидов SrO, BaO и CaO является строение кристаллической решетки и её кристаллохимические характеристики. Определены способы регулирования активности кальция оксида с целью получения на его основе прочного портландитового камня

Ключевые слова: известь, гидратационная активность, известковый камень, гидратация, кристаллизация, самодиспергирование, расширение, усадка, тепловыделение

УДК 666.94.946

ДЕЯКІ ЗАКОНО- МІРНОСТІ ГІДРАТАЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ КАЛЬЦІЮ ОКСИДУ

Я. Б. Якимечко

Доктор технічних наук, доцент
Кафедра хімічної технології силікатів
Національний університет
“Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12,
м. Львів, Україна, 79013
E-mail: yayakym@gmail.com

1. Вступ

Згідно сучасних уявлень утворення гідратних сполук під час взаємодії в'язучих з водою відбувається у розчині за рахунок їх низької розчинності порівняно із безводними речовинами [1, 2]. Інші дослідники дотримуються погляду, що процес проходить топохімічно, тобто під час взаємодії мінералу з водою у твердій фазі [3, 4]. Однак за останні роки з'явилась гіпотеза, згідно якої гідратація полімінеральних в'язучих проходить одночасно за змішаною схемою: за А. Ле Шательє – з розчиненням частини речовини у воді з наступною гідратацією і переходом в осад утвореного гідрату і за

А. А. Байковим та ін. топохімічно – під час приєднання води до твердї фази [5, 6].

Кальцію оксид є простим в'язучим, однак до теперішнього часу немає чітко розроблених теоретичних положень, які б дали змогу прогнозувати властивості в'язучих композицій на його основі.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Аналіз публікацій, присвячених проблемам гідратації мономінеральних в'язучих показує, що більшість авторів наводять наступну схему гідратації