

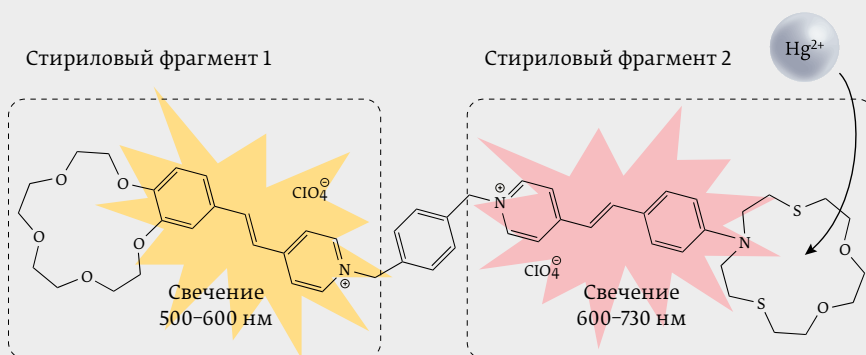
РАЗРАБОТАНО ВЕЩЕСТВО ДЛЯ БЫСТРОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РТУТИ ВНУТРИ КЛЕТОК

Ртуть и ее соединения очень опасны. При отравлениях больше всего страдает нервная система – у людей ухудшается зрение и слух, появляются галлюцинации и мышечные судороги, страдают когнитивные функции и растет раздражительность. А отравиться ртутью можно просто съев рыбу или морепродукты, в которых она накапливается из внешней среды в огромных количествах. Поэтому нужны быстрые способы определения содержания ртути и ее производных в разных биологических тканях.

Большинство современных методов основаны на введении в биологические ткани химических веществ, которые могут люминесцировать, а присутствие ртути сильно меняет характер их свечения. Такие сенсоры определяют какой-нибудь один сигнал, например интенсивность излучаемого света, а потом переводят его в концентрацию ртути, но их нужно калибровать для работы в каждой новой среде. Один и тот же сигнал, полученный в разных тканях, будет означать разное содержание ртути или другого токсиканта. Поэтому сейчас переходят на ратиометрические сенсоры, в которых концентрации веществ определяют уже по совокупности нескольких сигналов.

«Ратиометрические сенсоры измеряют отношение двух сигналов и за счет этого в них заложена возможность внутренней калибровки сенсорной системы», – рассказывает доцент РХТУ и первый автор работы Павел Панченко. «В нашей работе мы использовали сложные по архитектуре сенсоры, которые содержали два фотоактивных фрагмента, ковалентно связанные между собой. Один из них давал спектральный отклик, а другой калибровал этот сигнал. Мы протестировали наш сенсор в клеточных экспериментах и показали, что он хорошо работает в широком диапазоне концентраций катионов ртути».

Первый фотоактивный фрагмент красителя в молекуле – это стироловый краситель с остатком краун-эфира (стироловый



Химическая структура молекулы-сенсора. Изображение предоставлено автором исследования

фрагмент 1). Он поглощает свет в области 400 нм, после чего часть энергии излучается этим же самым фрагментом в виде люминесценции в диапазоне 500–600 нм, а другая часть передается на второй фотоактивный фрагмент, содержащий краун-эфирный рецептор с атомами азота и серы (стироловый фрагмент 2), который тоже люминесцирует, но уже в другом спектральном диапазоне (600–730 нм).

Фрагмент 2 еще умеет связываться с катионами ртути (Hg^{2+}). В результате изменяется соотношение интенсивностей излучения в разных диапазонах длин волн, то есть в присутствии Hg^{2+} меняется спектр люминесценции сенсора. По отношению интенсивностей излучения на различных длинах волн определяют внутриклеточную концентрацию ртути.

Сенсорные способности новой молекулы подтверждены экспериментами на живых клетках. Ученые культивировали клеточные культуры аденокарциномы легкого человека, а потом на 15 мин внесли их в раствор солей ртути, после чего промывали и вводили сенсорное соединение. Ожидали 5–10 мин, чтобы оно проникло внутрь клеток, после чего облучали их светом с длиной волны 405 нм, возбуждая люминесценцию сенсорного вещества. Концентрацию ртути оценивали по отношению суммарных интенсивностей

излучения в интервалах от 500 до 600 нм и от 600 до 730 нм.

Дополнительные эксперименты показали избирательность сенсора, который не реагировал на присутствие катионов меди или свинца. Кроме того, он не токсичен, обладает быстрым временем отклика и однозначно определяет внутриклеточные концентрации ртути от 37 нмоль до 1 мкмоль на литр. Такой чувствительности достаточно для определения критического содержания ртути в биологических тканях.

«В перспективе наш сенсор подходит для оперативного контроля содержания ртути в различной биомассе – например в той же рыбе, но пока он заточен все-таки немного на другие цели, поскольку мы его разрабатывали именно как инструмент для отслеживания ртути внутри клеток в рамках разных фундаментальных задач и исследований», – рассказывает Павел Панченко. «Кроме того, существуют еще другие биологически релевантные катионы, которые тоже нужно уметь определять, например цинк, по которому диагностируют болезнь Альцгеймера, или кальций, который участвует в прохождении нервных импульсов. И сейчас мы как раз расширяем линейку наших сенсоров, разрабатывая сенсорные вещества, чувствительные к другим металлам».

Подготовлено по материалам отдела научной коммуникации РХТУ им. Д.И. Менделеева

РОССИЙСКИЕ ХИМИКИ НАУЧИЛИСЬ ДОБЫВАТЬ КСЕНОН ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Мировое потребление ксенона ежегодно растет на 15–20%. Его применяют в лазерной, электронной, светотехнической, космической, атомной и других высокотехнологических отраслях. Ксеноновые фары светят мощнее и служат дольше; анестезия на основе ксенона удобнее и безопаснее токсичных препаратов или закиси азота; а ракета с ксеноновым топливом сможет совершить длительный космический полет. Однако, несмотря на преимущества этого благородного газа, ксенон до сих пор широко не используется.

Все дело в высокой себестоимости получения ксенона, так как на Земле его добывают из воздуха, а в нем его очень мало: в 1 м³ содержится всего лишь 0,08 мл ксенона. С помощью промышленной технологии низкотемпературной ректификации (то есть выделения из жидкого воздуха) можно получить газ чистотой 99,9995% стоимостью 1,15 тыс. руб. за литр. Такое производство может быть экономически обоснованным только при очень больших объемах. Поэтому ученые из РХТУ им. Д. И. Менделеева и НГТУ им. П. Е. Алексеева предложили альтернативную технологию получения ксенона из природного газа, который иногда содержит около 0,15 об.% ксенона, что на четыре порядка выше, чем в воздухе.

В мире запатентовано несколько технологий выделения ксенона из природного

газа, но ни одна из них до сих пор не дошла до промышленного применения. Все они состоят из большого числа стадий, требуют сложной аппаратуры, а концентрация ксенона в конечном продукте очень мала. Ученые РХТУ и НГТУ предложили более эффективный путь, основанный на использовании газогидратов – твердых кристаллических соединений молекул воды и газов, которые образуются при высоком давлении и в определенном температурном диапазоне.

«Разные компоненты природного газа имеют разные давления диссоциации в кристаллогидратах. Поэтому, регулируя давление и температуру, можно поэтапно выпускать из этих кристаллов разные газы», – рассказывает один из авторов работы, руководитель лаборатории SMART полимерных материалов и технологий РХТУ, профессор Илья Воротынец. «Именно на этом свойстве кристаллогидратов основан наш подход, с помощью которого мы извлекли 93,05% ксенона из модельной смеси газов, имитирующей природный газ».

Эксперименты проводили на модельной газовой смеси из метана (94,85 об. %), углекислого газа (5,00 об. %) и ксенона (0,15 об. %) при температурах –1 °С и 1 °С. Лучшие результаты показала непрерывная мембранно-газогидратная кристаллизация в реакторе объемом 4,17 л, который

разделили полупроницаемой мембраной на две части с высоким и низким давлением. В отсек высокого давления помещали природный газ и воду, которые превращались в гидраты. Далее постепенно меняли температуру и давление и поэтапно выпускали из гидратов углекислый газ и метан через мембрану в другую полость, а ксенон с водой оставались в гидратах. Затем разрушали газовые кристаллы, меняя давление и температуру, в результате вода оставалась на дне этой полости, а над ней концентрировался ксенон.

Главные преимущества нового способа выделения ксенона – это низкие затраты энергии, простота экспериментальной установки и ее масштабируемость, высокая эффективность газоразделения, а также отсутствие разрушающих реагентов. «Точных расчетов по стоимости добычи пока привести не можем, так как все будет зависеть от конкретных условий – концентрации ксенона в месторождении природного газа, местонахождения самих скважин. Но даже с учетом транспортных расходов, если мы будем вывозить вертолетами газ из Сибири до железнодорожных платформ, себестоимость его будет как минимум в два раза ниже, чем газа, полученного из воздуха», – отмечает Илья Воротынец.

Ученые не сомневаются, что технология непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации найдет промышленное применение на месторождениях природного газа РФ и поможет значительно увеличить количество производимого ксенона, а в дальнейшем расширить границы его применения. В продолжение работы коллектив планирует экспериментально исследовать технологию на образцах природного газа, добытых из настоящих месторождений, и подобрать оптимальные условия для увеличения степени извлечения ксенона.

*Подготовлено по материалам
отдела научной коммуникации
РХТУ им. Д.И. Менделеева*



Технология мембранно-газогидратной кристаллизации