

на А.Л., Горностаева Е.А. Состояние цианобактерий *Nostoc linckia* в условиях загрязнения среды никелем и нефтепродуктами и перспективы её использования в качестве биосорбента // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 1. С. 69–76.

6. Практикум по микробиологии / Под ред. А.И. Нетрусова. М.: Академия, 2005. 608 с.

7. Методика выполнения измерений массовых долей токсичных металлов в пробах природных, питьевых и сточных вод атомно-абсорбционным методом. ФР.1.31.2007.03683. Москва. 13 с.

8. Сборник методик измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М.: ООО «Эконикс-Эксперт», 2004. 61 с.

9. Мионов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.

10. Неволин В.К. Зондовые технологии в электронике. М.: Техносфера, 2005. 152 с.

11. Зыкова Ю.Н., Домрачева Л.И., Фокина А.И. Развитие ЦБ и бактерий-спутников при действии никеля

и нефтепродуктов // Молодые учёные в решении актуальных проблем науки: Матер. II междунар. науч.-практ. конф. Владикавказ. 2011. С. 21–25.

12. Walsh, G.E., Merrill R.G. Algal bioassays of industrial and energy process effluents // Algae as Ecological indicators. London etc.: Acad. Press, 1984. P. 329–360.

13. ГОСТ 12039–82 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения жизнеспособности. 40 с.

14. Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Ашихмина Т.Я., Огородникова С.Ю., Олькова А.С., Фокина А.И. Применение тетразольно-топографического метода определения дегидрогеназной активности цианобактерий в загрязнённых средах // Теоретическая и прикладная экология. 2008. № 2. С. 23–28.

15. Домрачева Л.И., Ашихмина Т.Я., Кондакова Л.В. Дуализм цианобактерий как тест-организмов, зависимый от их титра // Проблемы региональной экологии в условиях устойчивого развития: Матер. Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием в 2 част. Киров. 2007. Ч. 2. С. 133–135.

УДК 543.426

Люминесцентный датчик для определения экотоксикантов полициклических ароматических углеводородов

© 2011. О. А. Дячук, к.х.н., доцент,
Саратовский государственный технический университет,
e-mail: djachuko@mail.ru

Люминесцентным методом исследованы процессы сорбции пирена модифицированной поверхностно-активными веществами целлюлозной матрицей. Обнаружено, что применение поверхностно-активных веществ для сорбционного модифицирования целлюлозной матрицы в люминесцентном методе способствует повышению чувствительности метода и снижению пределов обнаружения анализируемых веществ. На основе исследований подобраны оптимальные характеристики люминесцентного датчика для определения полициклических ароматических углеводородов в водных средах.

Using the luminescent the method sorption process of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by modified surface-active agents of cellulose matrix was studied. It was found that the use of surfactants for modification of the cellulose matrix in the fluorescence method enhances the method of sensitivity and reduces the detection limits of analytes. Research-based optimal characteristics of luminescent sensor for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples were chosen.

Ключевые слова: люминесцентный датчик, пирен, люминесценция, поверхностно-активные вещества, целлюлозная матрица

Key words: luminescent sensor, pyrene, luminescence, surface-active agents, cellulose matrix

Определение экотоксикантов – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – является важной задачей экологического мониторинга [1]. Поэтому для совре-

менной науки актуальной является разработка эффективных экспрессных методов контроля содержания этих веществ в окружающей среде. Для определения ПАУ наиболее пер-

спективным является метод, основанный на люминесценции ПАУ, сорбированных твёрдой матрицей. Наряду с простой подготовкой пробы и возможностью проведения анализа при комнатной температуре он обладает высокой чувствительностью и информативностью. Данный метод позволяет сочетать сорбционное концентрирование вещества (твёрдофазную экстракцию) с последующим анализом непосредственно в фазе сорбента, что позволяет повысить достоверность и воспроизводимость анализа [2].

Широкое распространение для определения ПАУ люминесцентным методом получила целлюлозная матрица – фильтровальная бумага [2, 3], которая характеризуется высоким квантовым выходом люминесценции сорбированных ПАУ и доступностью для анализа. Однако эффективность сорбции гидрофобных ПАУ данной гидрофильной матрицей невысока. Поэтому важными являются исследования процессов, связанных с модифицированием её поверхности с целью увеличения эффективности сорбции и квантового выхода люминесценции сорбированных ПАУ.

В связи с этим целью работы являлась разработка люминесцентного датчика для определения ПАУ на основе модифицированной поверхностно-активными веществами (ПАВ) целлюлозной матрицы.

В качестве модельного соединения для экспериментальных исследований был взят

полициклический ароматический углеводород – пирен фирмы «Fluka» марки «pигum», позволяющий исследовать анализируемые системы не только по интенсивности его люминесценции, но и по индексу полярности микроокружения его молекул.

Для приготовления водно-мицеллярных растворов применяли анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС) и катионный ПАВ – цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ). Для твёрдофазной экстракции и в качестве основы люминесцентного датчика применяли целлюлозную матрицу – фильтровальную бумагу марки «красная лента» (ТУ 6-09-1678-95).

ПАУ сорбировали в динамическом режиме. Для этого раствор пропускали через слой сорбента, находящийся в пластиковом шприце (время контакта фаз 30 мин). Затем целлюлозный сорбент сушили 15 мин при температуре 80 °С. Использовали образцы массой 0,06 г.

Спектры люминесценции (флуоресценции и фосфоресценции) экотоксикантов, сорбированных люминесцентным датчиком, при стационарном фотовозбуждении регистрировали на спектрофлуориметре, созданном на базе монохроматора ДФС-24, с разрешением 0,5 нм в спектральной области от 200 до 800 нм. Вибронная структура спектра флуоресценции модельного соединения пирена наблюдается в диапазоне длин волн 360–400 нм, а фосфоресценция – в диапазоне 580–660 нм. Для на-

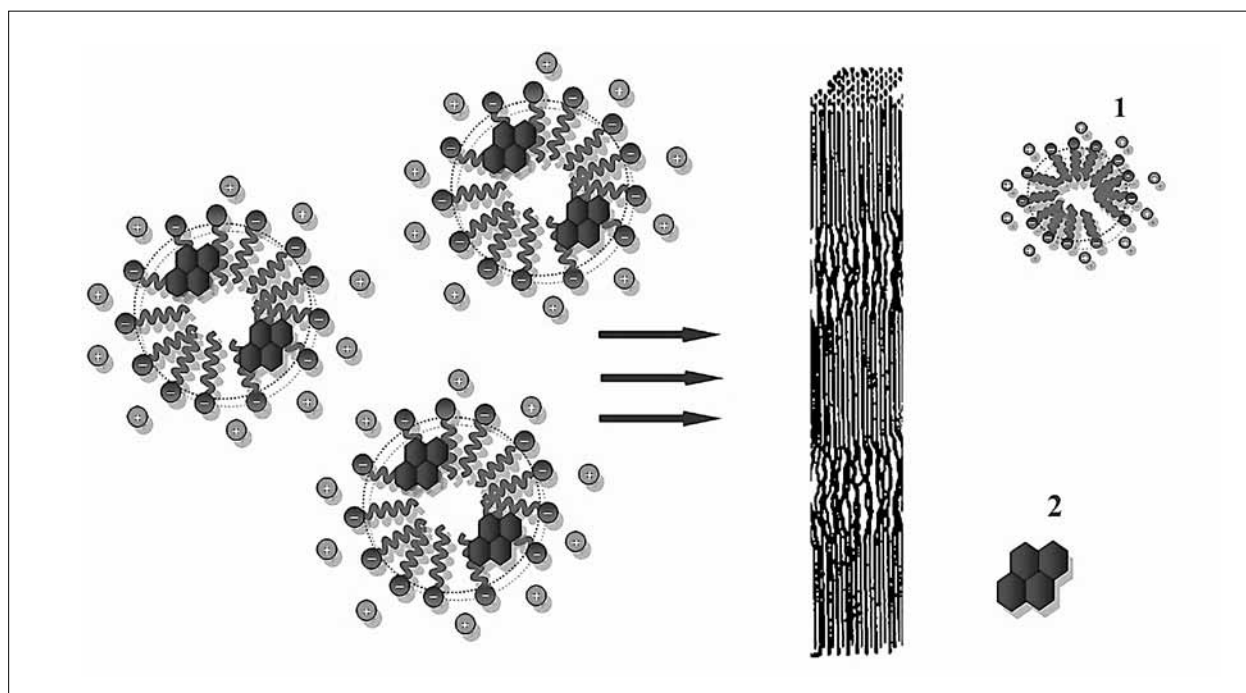


Рисунок. Процесс сорбционного концентрирования пирена на целлюлозной матрице: 1 – мицелла ПАВ; 2 – молекула пирена

Таблица

Метрологические характеристики флуоресцентного определения пирена при использовании 0,001 М водно-мицеллярных растворов ЦТАБ (20 ± 1 °С, $m_{\text{сорбента}} = 0,06$ г, $V = 20$ мл)

Среда	Диапазон, нг/мл	b нг/мл	PrO, нг/мл	s_r
Раствор	20–1000	0,15	9,5	0,05
Целлюлоза	10–200	0,45	4,9	0,04

блюдения флуоресценции на целлюлозную матрицу в качестве тяжёлого атома наносили раствор ацетата свинца.

Водно-мицеллярные растворы для наблюдения люминесценции в аналитической практике применяются достаточно широко [4]. Что касается использования ПАВ для модифицирования твёрдых матриц в люминесценции, то имеются лишь единичные работы по данной проблеме. Однако возможность перехода солилизованных веществ из водно-мицеллярных растворов ПАВ в сорбционный слой представляет значительный интерес, поскольку позволяет повысить эффективность концентрирования реагентов на поверхности сорбента и тем самым снизить пределы обнаружения люминесцентного метода анализа малорастворимых в воде веществ. Процесс предварительного концентрирования солилизованных в мицеллах ПАВ молекул ПАУ на целлюлозной матрице схематично представлен на рисунке.

Нами изучена флуоресценция представителя группы ПАУ пирена в фазе целлюлозного сорбента с предварительным концентрированием его в мицеллах ПАВ. Поскольку размер мицеллярных фаз составляет 2-3 нм, их можно назвать наносистемами. Установлено, что максимальный сигнал флуоресценции сорбированного целлюлозной матрицей пирена наблюдается при концентрациях ПАВ вблизи критических концентраций мицеллообразования. Дальнейшее увеличение концентраций анионного ПАВ (додецилсульфата натрия – ДДС) и катионного ПАВ (цетилтриметиламмония бромида – ЦТАБ) по-разному влияет на интенсивность флуоресценции пирена в фазе целлюлозной матрицы: при использовании анионного ПАВ наблюдается снижение интенсивности флуоресценции, а при использовании катионного ПАВ интенсивность значительно не изменяется. В первом случае уменьшение интенсивности флуоресценции пирена, вероятно, связано с тем, что в растворе начинает реализовываться более энергетически выгодный процесс мицеллообразования додецилсульфата натрия [5] по сравнению с сорбцией анионного ПАВ на гидрофильную матрицу, что уменьшает эффективность кон-

центрирования люминофора на поверхности сорбента. Известно [5], что сорбция катионных ПАВ на отрицательно заряженную матрицу более эффективна по сравнению с анионными ПАВ. Возможно, это связано с тем, что катионное ПАВ лучше взаимодействует с гидрофильной матрицей, в структуру которой входят гидроксильные группы OH^- . Нами подтверждено данное предположение экспериментально. При сорбции пирена из водного раствора катионного ПАВ на целлюлозную матрицу наблюдается резкое возрастание интенсивности флуоресценции пирена при увеличении концентрации катионного ПАВ в растворе.

Экспериментально установлено, что сорбция люминофоров на модифицированную мицеллярными наносистемами целлюлозную матрицу позволяет значительно увеличить интенсивность сигнала флуоресценции. На этом основано действие люминесцентного датчика. Максимальная относительная интенсивность флуоресценции пирена на целлюлозе при использовании мицеллярных наносистем на основе ЦТАБ больше, чем при ДДС. Метрологические характеристики флуоресцентного определения пирена – диапазон определяемых содержаний, чувствительность (b), предел обнаружения (PrO) метода и относительное стандартное отклонение (s_r) – представлены в таблице.

Однако при использовании ЦТАБ ни в растворе, ни на целлюлозной матрице не наблюдалась флуоресценция пирена, позволяющая проводить анализ смеси ПАУ с большей селективностью, поскольку максимумы спектров флуоресценции отдельных ПАУ более разнесены по длинам волн, нежели спектров флуоресценции. Вероятно, это связано с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных катионов тяжёлого атома, добавление которого необходимо для наблюдения флуоресценции ПАУ, и катионного ПАВ. Поэтому в случае наблюдения флуоресценции на целлюлозной матрице целесообразно в качестве концентрирующего и модифицирующего реагента использовать ДДС.

Таким образом, экспериментально подобраны оптимальные характеристики люми-

несцентного датчика для определения ПАУ на основе модифицированной мицеллярными наносистемами целлюлозной матрицы. Люминесцентный датчик может быть рекомендован для использования в различных экологических подразделениях для контроля содержания экотоксикантов ПАУ в водных средах.

Литература

1. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.

2. Chen J. and Hurtubise R. J. Solid – Phase microextraction with Whatman IPS paper and direct room-temperature solid-matrix luminescence analysis // *Talanta*. 1998. V. 45. № 6. P. 1081–1087.

3. Campiglia D., Marie J. P. and Vo-Dinh T. Development of Room-Temperature phosphorescence Fiber-Optic Sensor // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. № 9. P. 1599–1604.

4. Weijun J. and Changsong L. Luminescence rule of polycyclic aromatic hydrocarbons in micelle-stabilized room-temperature phosphorescence // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 1273–1288.

5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Девченко Г.М., Реда И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.