

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАУ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А.В. Сиротина, В.В. Мастерова, А.В. Страшко, М.И. Отраднава, Т.И. Губина

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Одной из задач экологического мониторинга является определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые обладают канцерогенной и мутагенной активностью, и трудно обнаруживаются в объектах окружающей среды.

Для обнаружения следовых концентраций ПАУ в водных средах высокочувствительным является метод твердофазной люминесценции (ТФЛ), позволяющий устанавливать как общее содержание ароматических веществ, так и их отдельных представителей. В нем сочетается сорбционное концентрирование вещества (твердофазная экстракция) с последующим его анализом непосредственно в фазе сорбента, минуя этап десорбции соединения органическим растворителем, что позволяет повысить достоверность и воспроизводимость результатов.

В твердофазной люминесценции применяют следующие матрицы: силикагель, ацетат натрия, β -циклодекстрин, пенополиуретан, фильтровальную бумагу. Последняя матрица получила наибольшее распространение.

Ранее нами достаточно полно изучено люминесцентное определение пирена как в водно-спиртовом растворе, так и в условиях ТФЛ на фильтровальной бумаге. Флуоресцентный анализ проводили на люминесцентном спектрометре LS 55 Perkin-Elmer (PerkinElmerLifeAndAnalyticalSciences, Inc., США). Показано, что сорбция ПАУ на бумагу, способствует высокому квантовому выходу люминофора, как при флуоресценции, так и фосфоресценции. В электронно-колебательном спектре флуоресценции пирена в растворе наблюдается пять колебательных полос, интенсивность которых зависит от природы растворителя. Для повышения аналитического сигнала сорбированного вещества предложено использовать водно-мицелярные растворы ПАВ. Максимальная относительная интенсивность флуоресценции пирена на целлюлозе при сорбции из катионных ПАВ выше, чем при сорбции из анионного.

Однако эффективность сорбции гидрофобных ПАУ данной гидрофильной матрицей невысока. Поэтому в последствии в качестве матрицы нами использовалась пленки, изготовленные из диацетата целлюлозы (ДАЦ). Изучены морфология поверхности пленок, физико-механические свойства, сорбционные свойства, пористость и средний диаметр пор[1].

Для проведения твердофазной сорбции люминесцентных зондов использовали специально сконструированную сорбционную колонку объемом 10 мл, состоящую из одноразового стерильного шприца MasterUNI «PharmLineLimited» (CorwallBuildings, Великобритания) с держателем сорбента и приемного резервуара. Сорбцию проводили в динамическом режиме.

Для оценки эффективности сорбции и степени извлечения зонда регистрировали спектры флуоресценции растворов до и после сорбционной колонки.

Известно, что диацетат целлюлозы является гидрофильным пленкообразующим полимером, набухает в воде, но в отличие от бумаги не растворяется в ней.

Ранее были проведены исследования по изучению сорбции водно-мицелярных растворов ПАВ, а именно, при добавлении в исходный водный раствор пирена ПАВ различной природы (катионноактивного ЦТАВ, анионоактивного ДСН, ТХ-100) Полученные экспериментальные результаты показали, что пленки ДАЦ проявляют высокую сорбционную способность к мицеллам ДСН, ЦТАВ и ТХ-100 с солюбилизированным пиреном.

Целью данной работы было изучение возможности непосредственного модифицирования самой матрицы - пленки на основе диацетата целлюлозы в люминесцентном методе определения полициклических ароматических углеводородов. Измерения проводили на приборе спектрометр «Панорама-02» в спектральном диапазоне 350–450 нм, точность установки длины волны 1 нм. Для измерения флуоресценции пирена в растворе и на пленке использовали стандартные кварцевые кюветы длиной 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров флуоресценции не превышала $\pm 2\%$.

Модифицирование матрицы из ДАЦ осуществляли при её изготовлении, изменив методику приготовления [2]. В качестве ПАВ использовали ТХ-100 в разных концентрациях ($0,23 \cdot 10^{-3}$ М - $0,5$ моль/л). Исследования проводили с пиреном в концентрации 10^{-6} моль/л. На рис. 1 представлены спектры флуоресценции пирена на модифицированной ДАЦ матрице при различных концентрациях ТХ-100.

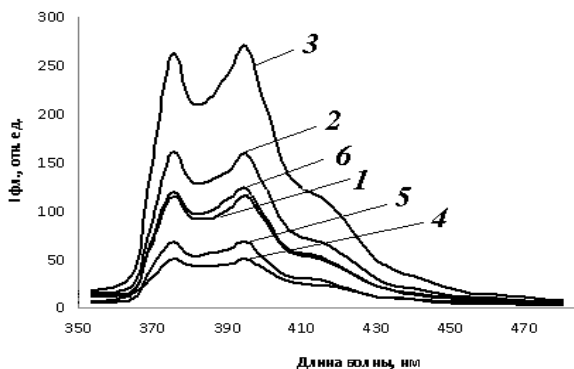


Рис. 1 - Спектры флуоресценции пирена ($C_{\text{пирена}} = 10^{-6}$ моль/л) на модифицированных ТХ-100 пленках ДАЦ ($C_{\text{ТХ-100}}$: 1- ККМ₁, 2- ККМ₂, 3- 50 ККМ₂, 4- ККМ₁, 5- 350 ККМ₂, 6- 0)

Известно, что пик при длине волны 396 нм является определяющим в спектре, поэтому построена зависимость интенсивности флуоресценции пирена при данной волне от различных концентраций ТХ-100.

I фл., отн. ед.

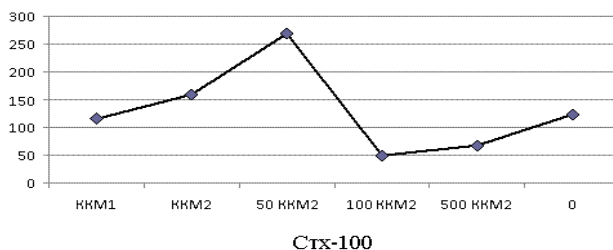


Рис. 2 - Зависимость интенсивности флуоресценции пирена ($C_{\text{пирена}} = 10^{-6}$ М) на модифицированных матрицах ДАЦ от концентрации модификатора – TX-100

Как видно из рис.2 лучшие результаты получены при модифицировании матрицы TX-100 в концентрации соответствующей 50 ККМ₂.

При сравнении спектров флуоресценции пирена на матрице из ДАЦ (рис. 1, кривая 6) и на матрице ДАЦ, модифицированной TX-100 (рис. 1, кривая 3) видно, что интенсивность сигнала увеличилась в 2 раза.

Модификация матрицы ДАЦ TX-100 в концентрации 50 ККМ₂ позволяет расширить предел обнаружения пирена методом ТФЛ до концентрации (10^{-9} моль/л), что не удавалось достигнуть при использовании данной матрицы и водно-мицелярных растворов ПАУ. Спектры флуоресценции пирена на модифицированной пленке ДАЦ представлены на рис. 3.

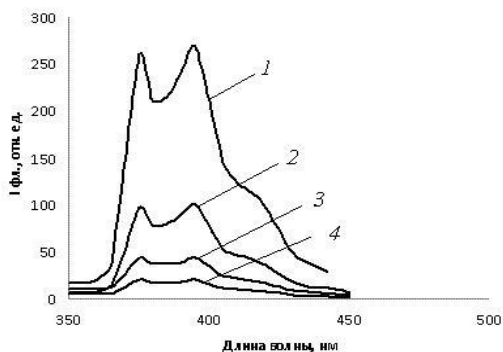


Рис. 3 – Спектры флуоресценции пирена при различной его концентрации $C_{\text{пирена}}$, моль/л, (1- $C_{\text{пирена}} 10^{-6}$, 2- $C_{\text{пирена}} 10^{-7}$, 3- $C_{\text{пирена}} 10^{-8}$, 4- $C_{\text{пирена}} 10^{-9}$) на модифицированной TX-100 ($C_{\text{TX-100}} = 50 \text{ ККМ}_2$) матрице ДАЦ

Таким образом, предложена новая методика модифицирования матрицы из дицетата целлюлозы в люминесцентном определении ПАУ, в результате чего удалось увеличить предел обнаружения определяемого субстрата от 10^{-7} до 10^{-9} моль/л.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Страшко, А. В. Использование ацетатцеллюлозных мембран для сорбционно-люминесцентного определения пирена в водных средах / А. В. Страшко, А. Б. Шиповская, Т. И. Губина, О. Н. Малинкина, А. Г. Мельников // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5. – № 1. – С. 39–47.

2. Патент 2581411 РФ. Сорбционно-флуоресцентный способ определения содержания полициклических ароматических углеводородов в водных растворах и сорбент для реализации способа / А. В. Страшко, С. М. Рогачева, Т. И. Губина, А. Б. Шиповская, А. Г. Мельников; заявл. 25.11.2014. – 36 с.

УДК 574.662

РЕАЛИЗАЦИЯ ОТТАВСКОЙ КОНВЕНЦИИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Тисленко А. С., Машерова Н. П.

Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь»

Анализ современных военных конфликтов показал, что от действий противопехотных мин страдают как военнослужащие регулярных воинских формирований, участвующие в боевых действиях, так и мирные люди, которые продолжают гибнуть и получать тяжелые увечья после прекращения боевых действий. Поэтому мировое сообщество уделяет серьезное внимание уничтожению противопехотных мин.

Цель данного доклада заключается в рассмотрении реализации положений Оттавской конвенции Республикой Беларусь.

В 1980 г. ООН была принята Конвенция о конкретных видах обычного вооружения, запрещающая или ограничивающая применение видов оружия, которые могут считаться наносящими чрезмерные повреждения или имеющими неизбирательное действие. Несколько позже был принят Протокол II к тексту конвенции, который ограничивал способы ведения минной войны. За первые десять лет, прошедшие после подписания Протокола II, обнаружилось его слабое влияние на применение мин в конфликтах, имевших место в этот период. Одной из проблем было то, что Протокол регламентировал применение мин в международных конфликтах, а большинство жертв минной войны приходилось на внутренние, религиозные и межэтнические конфликты.

Параллельно с усилиями по детализации Протокола II, в октябре 1996 г. по инициативе правительства Канады была собрана международная конференция по полному запрету производства, хранения, экспорта и применения противопехотных мин. В конференции участвовали представители 50 государств-организаторов и 24 стран-наблюдателей. Конференция положила начало так называемому Оттавскому процессу, целью которого стала выработка и подписание в течение одного года договора о запрещении противопехотных мин. В число стран-инициаторов входили развитые западные страны, заинтересованные в проведении гуманитарных и миротворческих акций в «горячих точках»; развивающиеся страны, больше всего страдающие от применения мин во внутренних конфликтах и нуждающиеся в помощи по разминированию своей территории; и страны-нейтралы, не производящие