



УДК 543.25

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАУ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ МАТРИЦЕ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



А. В. Страшко, Т. И. Губина, А. Б. Шиповская¹, Г. В. Мельников

Саратовский государственный технический университет

E-mail: Anuuta-1286@mail.ru

¹Саратовский государственный университет

E-mail: shipovskajaab@rambler.ru

Изучена возможность использования диацетата целлюлозы (ДАЦ) в качестве матрицы для люминесцентного определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в водных средах. Сорбция ПАУ проводилась на примере пирена из водно-мицеллярных растворов. Матрицу ДАЦ модифицировали анионным и катионным поверхностно-активными веществами (ПАВ) – додецилсульфатом натрия (ДСН), цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Проведен сравнительный анализ зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена. Установлено, что эффективность сорбции ПАУ матрицей ДАЦ при ее модифицировании ЦТАБ выше, чем при модифицировании ДСН. **Ключевые слова:** люминесцентное определение, полициклические ароматические углеводороды, диацетат целлюлозы, водно-мицеллярные растворы, поверхностно-активные вещества.

Luminescent Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Cellulose Diacetate Matrix Modified by Surfactants

A. V. Strashko, T. I. Gybina,
A. B. Shipovskaya, G. V. Melnikov

The ability of using cellulose diacetate (CDA) as matrix for luminescent determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous media was studied. PAH sorption was carried out on the example of pyrene from water solutions. Cellulose diacetate matrix was modified by anionic and cationic surfactants - sodium dodecylsulphate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The comparative analysis of dependence of fluorescence intensity and polarity index of pyrene was carried out. It was established that efficiency of PAH sorption by cellulose diacetate matrix modified by CTAB is higher than by matrix modified by SDS.

Key words: luminescent determination, polycyclic aromatic hydrocarbons, cellulose diacetate, water-micellar solutions, surface-active agent.

Постоянно растущие требования к снижению содержания экотоксикантов в объектах окружающей среды вызывают необходимость поиска новых систем сорбционного извлечения аналита. Для этих целей представляются перспективными разработка материалов и изучение процессов сорбции с использованием природного полимера целлюлозы и ее производных, на основе которых созданы экологически безопасные сорбенты,

мембраны, матрицы для иммобилизации лекарственных препаратов [1, 2].

Одной из приоритетных задач экологического мониторинга является количественное определение полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде. ПАУ, даже в малых количествах, обладают канцерогенной и мутагенной активностью, трудно обнаруживаются в объектах окружающей среды.

Эффективным методом выделения веществ из многокомпонентных смесей является метод твердофазной экстракции. Он позволяет отделить определяемые компоненты от компонентов матрицы и устранить мешающее влияние примесей при анализе объектов сложного состава, обеспечивает контроль низких содержаний экотоксикантов в объектах окружающей среды, позволяет повысить достоверность и воспроизводимость результатов [3]. В твердофазной люминесценции используют различные матрицы: силикагель, ацетат натрия, β -циклодекстрин, пенополиуретан, фильтровальную бумагу. Последняя матрица получила наибольшее распространение.

Ранее было показано [4, 5], 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 оценки полярности микроокружения пирена используют отношение интенсивностей первой и третьей полос в спектре излучения (I_1/I_3), называемое индексом полярности [6]. Установлено, что индекс полярности уменьшается при сорбции пирена из воды на фильтровальную бумагу (индекс полярности в воде – 1.67, на высушенной целлюлозной матрице – 1.33) [4]. Для повышения аналитического сигнала сорбированных веществ предложены методы модифицирования фильтровальной бумаги ПАВ различной природы. Установлено, что максимальная относительная



интенсивность флуоресценции пирена на целлюлозе при сорбции из катионного ПАВ выше, чем при сорбции из анионного.

Однако эффективность сорбции гидрофобных ПАУ гидрофильной матрицей из целлюлозы невысока. Известно, что диацетат целлюлозы является гидрофильным пленкообразующим полимером, набухает в воде, и в отличие от бумаги не растворяется в ней [7, 8].

Цель данной работы – изучение возможности использования модифицированной поверхностно-активными веществами пленки из диацетата целлюлозы в качестве сорбционной матрицы в люминесцентном анализе полициклических ароматических углеводородов.

Материалы и методы

В исследовании использован промышленный образец насыпного диацетата целлюлозы, из которого формировали пленку методом полива раствора полимера на стеклянную подложку.

Модифицирование твердой матрицы проводили поверхностно-активными веществами: до-

децилсульфатом натрия и цетилтриметиламмоний бромидом. Для этого навески ДСН и ЦТАБ растворяли в водном растворе пирена ($C_{\text{пирена}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$) марки «Purum», фирма «Fluka». Для сравнения характеристик люминесцентного зонда изучены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена от концентрации анионного и катионного ПАВ в водных растворах. Сорбцию пирена проводили в динамическом режиме. Для этого раствор неоднократно пропускали через пленку ДАЦ. После проведения процесса сорбции полимерный сорбент сушили при комнатной температуре. Измерение флуоресценции ПАУ проводили на стационарном спектрофлуориметре на базе монохроматора ДФС-24 с разрешением 0.5 нм в спектральной области от 200 до 800 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена от концентрации ПАВ в водных растворах.

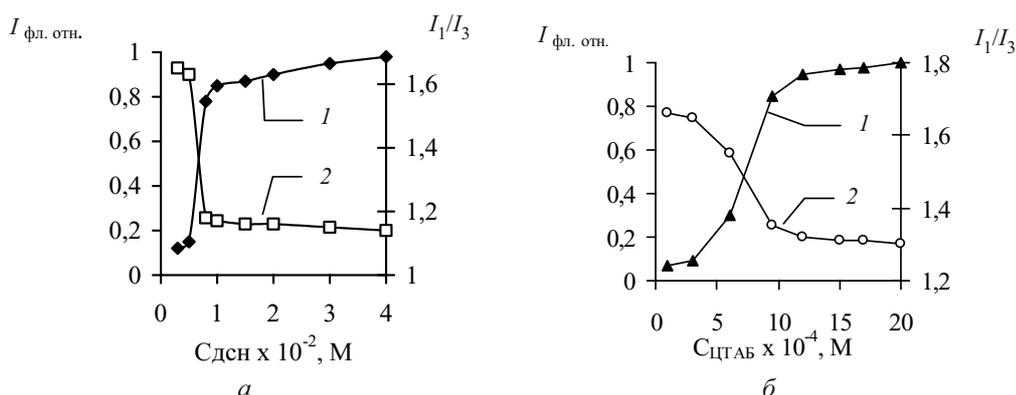


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции (1) и индекса полярности (2) водных растворов пирена от концентрации: а – ДСН; б – ЦТАБ

По виду кривых полученных зависимостей можно судить о полярности раствора, в котором находится пирен, и о значении интенсивности сигнала люминесценции. Установлено, что увеличение интенсивности флуоресценции пирена наблюдается при добавлении к его водному раствору используемых ПАВ в концентрациях, выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ): для ДСН значение ККМ составляет $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, для ЦТАБ – $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ [9, 10]. Кривая, описывающая зависимость индекса полярности пирена от концентрации ПАВ, показывает, что уменьшение полярности раствора имеет место до достижения концентрации ПАВ в воде, близкой к ККМ. Полученные результаты могут быть объяснены тем, что в анализируемых многоком-

понентных растворах образуются мицеллы ПАВ, сольбилизирующие молекулы гидрофобного пирена в своей внутренней неполярной углеводородной области. Причем в случае сольбилизации пирена в мицеллах ЦТАБ (рис. 1, б) полярность микроокружения его молекул несколько выше, чем в мицеллах ДСН. Это может быть обусловлено тем, что мицеллы ЦТАБ более проницаемы для молекул воды, чем мицеллы ДСН.

Далее нами изучена люминесценция пирена в фазе сорбента с предварительным концентрированием ПАУ в мицеллярной микрофазе. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности рабочего раствора анионного ПАВ с пиреном, сорбированного матрицей из ДАЦ.

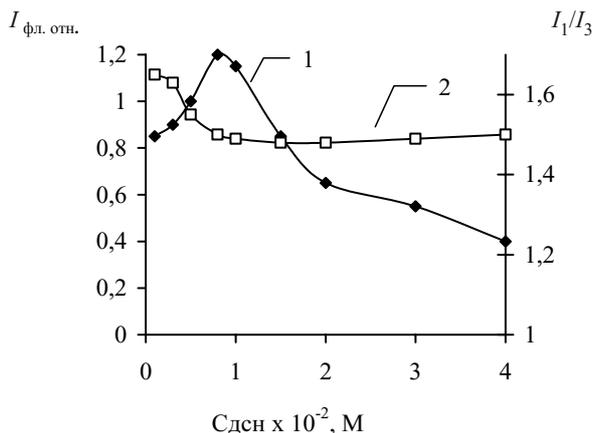


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции ($\lambda = 395$ нм) (I) и индекса полярности рабочего раствора пирена (2), сорбированного на матрице из ДАЦ, от концентрации ДСН в растворе

Полученные результаты показывают, что максимальная интенсивность сигнала пирена на пленке наблюдается в точке ККМ додецилсульфата натрия в водном растворе. Кривая зависимости индекса полярности I_1/I_3 сопоставима с кривой 2 на рис. 1, а, описывающей полярность микроокружения пирена в мицеллах ДСН в растворе. Все это свидетельствует о высокой сорбции анионного ПАВ на диацетат целлюлозной матрицы и солюбилизации молекул пирена на ее поверхности. При увеличении концентрации ПАВ выше ККМ наблюдается снижение интенсивности твердофазной люминесценции. Возможно, что с увеличением концентрации ДСН процесс мицеллообразования в растворе становится более энергетически выгодным по сравнению с процессом сорбции анионного ПАВ на гидрофильную матрицу.

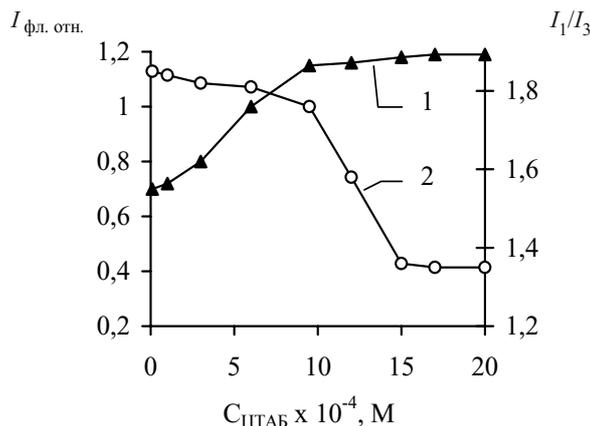


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции ($\lambda = 395$ нм) (I) и индекса полярности рабочего раствора пирена (2), сорбированного на матрице из ДАЦ, от концентрации ЦТАБ в растворе

При использовании катионного ПАВ в качестве модификатора пленки ДАЦ установлено, что увеличение концентрации ЦТАБ в растворе способствует возрастанию интенсивности флуоресценции пирена (рис. 3). Это позволяет заключить, что катионное ПАВ лучше, чем анионное, взаимодействует с гидрофильным полимером ДАЦ. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4, 11].

Сравнительная оценка интенсивности флуоресценции пирена в жидкой (водный раствор) и твердой (пленочная матрица из ДАЦ) фазах приведена на рис. 4. Максимальная относительная интенсивность флуоресценции пирена как в водно-мицеллярных растворах, так и на пленках, модифицированных ЦТАБ, оказалась выше, чем в растворах ДСН и на пленке, модифицированной этим ПАВ.

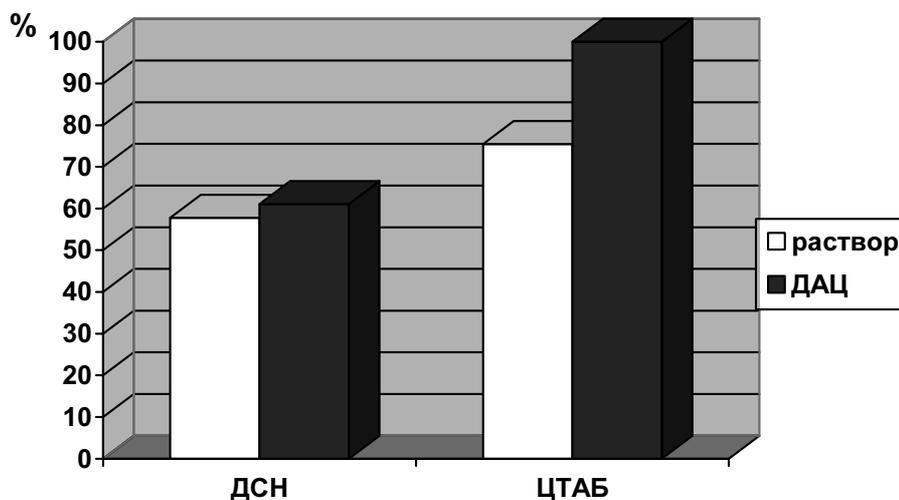


Рис. 4. Гистограмма относительной интенсивности флуоресценции пирена в растворах различных ПАВ и на пленке из диацетата целлюлозы ($C_{\text{ДСН}} = 8 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{ЦТАБ}} = 9.5 \cdot 10^{-4}$ М)



Выводы

Сорбция пирена из водной среды на матрицу из ДАЦ приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции этого ПАУ. При этом наблюдается снижения индекса полярности рабочих растворов пирена, что объясняется уменьшением полярности микроокружения сорбированных молекул.

Проведена модификация матрицы из диацетата целлюлозы поверхностно-активными веществами. Установлено, что максимальный сигнал люминесценции пирена на пленках ДАЦ наблюдается при концентрациях ПАВ в растворах, соответствующих ККМ.

Сорбция катионного ПАВ на полимерной матрице более эффективна по сравнению с анионным ПАВ.

Модифицированный поверхностно-активными веществами сорбент на основе диацетата целлюлозы значительно снижает пределы обнаружения полициклических ароматических углеводородов. Это позволяет расширить границы возможности экологического мониторинга ПАУ и обеспечить высокую производительность анализа за счет автоматизации процесса в режиме онлайн.

Список литературы

1. Шитовская А. Б., Гегель Н. О., Щеголев С. Ю., Тимофеева Г. Н. Новый путь формирования структуры диацетатцеллюлозных материалов // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, вып. 3. С. 19–23.
2. Седелкин В. М., Рябухова Т. О., Окишева Н. А., Поздеева М. Г. Адсорбция белка на мембранах из вторичного диацетата целлюлозы, наполненного древесным углем // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, вып. 1. С. 59–62.
3. Ward J. L., LueYen-Bower E., Winefordner J. D. The use of rinsing and heating of filter paper in an attempt to reduce phosphorescence background at room temperature // Talanta. 1981. Vol. 28. P. 119–120.
4. Djachuk O. A., Tkachenko A. V. The luminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons on modified by surface-active agent cellulose // Proc. SPIE. 2008. Vol. 6791. 67910P-1 – 67910P-6.
5. Ткаченко А. В., Дячук О. А., Губина Т. И. Применение люминесцентного метода для определения полициклических ароматических углеводородов в водных средах // Экологические проблемы промышленных городов : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во СГТУ, 2007. С. 245–247.
6. Dmitrienko S. G. Solidphase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry // Anal. Lett. 2001. Vol. 34, № 3. P. 425–438.
7. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон : в 3 т. 2-е изд. перераб. М. : Химия, 1974. Т. 1. 520 с.
8. Суворова А. И., Суворов А. Л., Иваненко М. В., Шишкин Е. И. Нанокompозитные мембранные пленки на основе эфиров целлюлозы и тетраэтоксилана // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 154–161.
9. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах : основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
10. Савин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М. : Наука, 1991. 251 с.
11. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия, 1990. 256 с.

УДК 541.123.3:543.572.3

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ТРЕУГОЛЬНИКОВ $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaI}$, $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{KI}$ И $\text{LiNO}_3 - \text{RbNO}_3 - \text{RbI}$ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ РЯДА $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb}$)



А. В. Мальцева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: samara200687@mail.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) впервые экспериментально исследованы фазовые комплексы и определены характеристики точек невариантного равновесия фазовых треугольников трехкомпонентных взаимных систем ряда $\text{Li, M} \parallel \text{I, NO}_3$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb}$). Определены составы эвтектик (мол. %) $\text{Li, Na} \parallel \text{I, NO}_3$: (E_1) $\text{NaNO}_3 - 42,5\%$, $\text{NaI} - 5,0\%$, $\text{LiNO}_3 - 52,5\%$ с температурой плавления 178°C . $\text{Li, K} \parallel \text{I, NO}_3$ (E_2) $\text{LiNO}_3 -$

$44,0\%$, $\text{KI} - 2,0\%$, $\text{KNO}_3 - 54,0\%$ (мол.) с температурой плавления 117°C . $\text{Li, Rb} \parallel \text{I, NO}_3$: (E_3) $\text{RbI} - 13,25\%$, $\text{RbNO}_3 - 39,75\%$, $\text{LiNO}_3 - 47,0\%$ с температурой плавления 115°C ; (E_4) $\text{LiNO}_3 - 25,0\%$, $\text{RbNO}_3 - 70,0\%$, $\text{RbI} - 5,0\%$ с температурой плавления 144°C .

Ключевые слова: трехкомпонентная взаимная система, дифференциальная сканирующая калориметрия, $t - x$ диаграмма, эвтектика, температура плавления.