

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ МЕТОДОМ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Головач А.П.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, РБ, golovach_anna@mail.ru

Method of the fluorescent spectroscopy allow to carry out the operative control and monitoring of presence of organic substances over various reservoirs. Also this technique is useful to supervise a degree of water treating from organic compounds.

Введение

По данным Всемирной организации здравоохранения, природные воды сейчас содержат 13 тысяч потенциально токсичных веществ, и каждый год добавляется от 500 до 1000 новых. Среди множества загрязнителей выделяются супертоксиканты – вещества, которые даже в минимальных количествах оказывают прямое или опосредованное влияние на здоровье человека. Всемирная организация здравоохранения определила перечень таких супертоксикантов. Сюда входят, прежде всего, те вещества, которые синтезировали и производят именно как ядовитые – инсектициды, гербициды и т. д. Другую группу составляют вещества, образующиеся в качестве побочных продуктов в различных процессах — горения топлива, разложения или синтеза органических веществ, работы автомобильных двигателей и т.п. Особую опасность представляют ароматические углеводороды – вещества, содержащие бензольное кольцо; полиароматические углеводороды – вещества, содержащие конденсированные бензольные кольца, содержание которых принято пересчитывать на бенз(а)пирен; полихлорированные бифенилы.

На станциях водоподготовки качественный состав воды также пополняется новыми химическими компонентами. Здесь и примеси, содержащиеся в реагентах, и соединения образовавшиеся в побочных реакциях, сопровождающих водоподготовку. Многие из побочных продуктов хлорирования и озонирования включены Всемирной организацией здравоохранения в список приоритетных токсикантов. Таким образом, безвредность химического состава природных и питьевых вод невозможно установить без определения содержащихся в них органических веществ.

Исследования органических примесей в воде флуоресцентным методом

Действующий СанПиН предусматривает контроль 10 токсикологических и 9 органолептических показателей, но среди нормируемых показателей токсичности упоминается содержание лишь одного органического вещества – остаточного полиакриламида, применяемого для осветления воды при водоподготовке. Определение других органических веществ (даже контроль побочных продуктов хлорирования воды), относящихся к токсикантам и супертоксикантам, не

предусмотрено. А ведь для питьевой воды установлены ПДК нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, фенолов, 6 алифатических и 23 циклических углеводородов (к этому классу относится супертоксикант бенз(а)пирен), 78 галогенсодержащих соединений и ПДК еще свыше шести сотен различных органических веществ.

Анализ воды по нормативам выполнялся с помощью самых доступных приборов — фотоколориметров, рН-метров, или химическими методами, вовсе не требующими специального оборудования. Органические загрязнители этими методами определять или невозможно, или очень сложно. Для современного контроля состава воды необходимы более чувствительные методы анализа. Для решения задач, связанных с анализом воды, в том числе питьевой, успешно применяется флуоресцентная спектроскопия.

С применением лазеров в качестве источников излучения, возбуждающих флуоресценцию, возможности флуориметрии значительно расширились: возникли дистанционная и нелинейная флуориметрия [1]. Флуориметрия была поставлена на строгую количественную основу благодаря применению метода внутреннего репера — калибровке сигнала флуоресценции примеси по сигналу комбинационного рассеяния. Для калибровки флуориметров можно использовать какой-либо сигнал сравнения, исходящий из среды, определяемый тем же световым полем в среде, что и полезный сигнал, и малозависящий от состояния среды. При лазерном зондировании атмосферы в качестве такого сигнала сравнения часто используется стоксова компонента комбинационного рассеяния (КР) сигнала в азоте, концентрация которого в воздухе велика и постоянна.

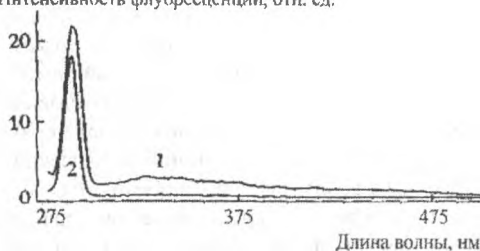
При количественном спектральном анализе водных сред в качестве сигнала сравнения можно использовать стоксову компоненту комбинационного рассеяния в воде. КР-спектроскопия не является высокочувствительным методом при непосредственном определении органических веществ в воде (предел обнаружения органических веществ 10^{-1} – 10^{-3} г/л). Для наиболее интенсивной рамановской линии воды дифференциальное сечение КР, проинтегрированное по регистрируемой спектральной линии КР, асимптотически равно 10^{-29} см²/ср, в то время как произведение сечения поглощения органических соединений на квантовый выход флуоресценции имеет типичные значения 10^{-16} – 10^{-18} см²/ср. В то же время интенсивность флуоресценции органических соединений сравнима с интенсивностью КР самой воды как растворителя, что позволяет использовать полосу КР воды в качестве внутреннего репера. В качестве аналитического сигнала используется отношение $I_{\Phi\lambda}/I_{\text{КР}}$, где $I_{\Phi\lambda}$ — интенсивность (в максимуме полосы) флуоресценции органических веществ; $I_{\text{КР}}$ — интенсивность линии КР воды при длине волны, соответствующей валентным колебаниям О–Н–О в жидкой фазе. Значение $I_{\Phi\lambda}$ измеряется относительно уровня шума; значение $I_{\text{КР}}$ получают путем вычитания сигнала флуоресценции из общего сигнала при длине волны КР воды.

Спектр флуоресценции воды регистрируют в диапазоне 270–550 нм. Такой анализ не требует пробоподготовки, его время совпадает со временем регистрации спектра. Регистрируемая на спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции

дистиллированной и бидистиллированной воды сильная узкая линия с длиной волны 292,6 нм (рис.1) является сигналом комбинационного рассеяния воды I_{KR} , который используют в качестве внутреннего опорного сигнала, с него нормируют сигнал лазерно-индуцированной флуоресценции $I_{\Phi\Lambda}$.

В пробе дистиллированной воды (рис. 1, спектр 1) наблюдался максимум лазерно-индуцированной флуоресценции на длине волны 330 нм; его интенсивность небольшая ($I_{\Phi\Lambda}/I_{KR}=0,13$). В пробе бидистиллированной воды (рис. 1, спектр 2) $I_{\Phi\Lambda}/I_{KR} = 0,05$, максимум – на длине волны 336 нм. Это свидетельствует о значительном снижении органических соединений при двойной перегонке и соответствует представлению, сложившемуся в аналитической спектроскопии, об отсутствии в самой чистой воде флуоресценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением [2]. Соединения, флуоресцирующие в пробах дистиллированной и бидистиллированной воды, являются низкомолекулярными, их основной вклад в поглощение находится в области 250-300 нм, для них характерна флуоресценция в диапазоне 300-360 нм.

Интенсивность флуоресценции, отн. ед.



- 1 – дистиллированная вода;
- 2 – бидистиллированная вода

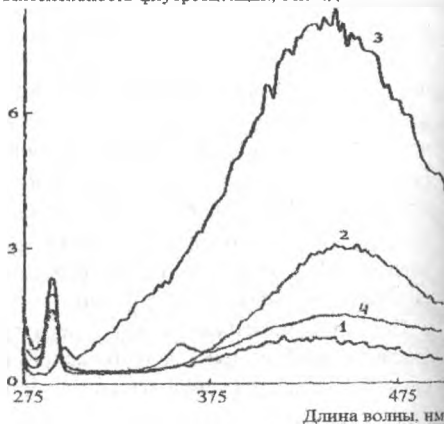
Рисунок 1 – Спектры лазерно-индуцированной флуоресценции

Существует корреляция между величиной отношения $I_{\Phi\Lambda}/I_{KR}$ и общим содержанием органических веществ в воде. На рис. 2 представлены спектры лазерно-индуцированной флуоресценции воды из различных источников, содержащих высокомолекулярные органические соединения, о чем свидетельствует их флуоресценция в области 420–450 нм ("голубая" флуоресценция воды) [3].

- 1 – бутилированная питьевая вода;
- 2 – водопроводная вода; 3 – речная вода;
- 4 – водопроводная вода, обработанная озоном

Рисунок 2 – Спектры лазерно-индуцированной флуоресценции

Интенсивность флуоресценции, отн. ед.



Полоса флуоресценции 420–450 нм связана с гуминовыми веществами, а полоса 300–350 нм – с низкомолекулярными веществами (протеинами, фенолами и полифенольными соединениями) [4]. При большой концентрации высоко-молекулярных органических соединений в пробе воды флуоресценция низкомолекулярных попадает в полосу поглощения высокомолекулярных соединений (300-380 нм) и эффективно тушится, поэтому преобладает "голубая" флуоресценция (рис.2, спектр 3).

Для спектра лазерно-индуцированной флуоресценции водопроводной воды характерно наличие широкой полосы флуоресценции с максимумом 435 нм (рис. 2, спектр 2). После обработки водопроводной воды озоном (рис. 2, спектр 4) наблюдается максимум лазерно-индуцированной флуоресценции в области, характерной для низкомолекулярных соединений (388 нм), что свидетельствует о распаде органических соединений до веществ с низкой молекулярной массой. Спектр бутилированной питьевой воды (рис. 2, спектр 1) характеризуется очень низким содержанием высокомолекулярных органических соединений ($I_{ФЛ}/I_{КР}=0,6$) с максимумом 438 нм.

При совместном применении спектрометра и разделительных систем (например высокoeffективной жидкостной хроматографии) возможна идентификация веществ, составляющих органическую примесь, и их количественная оценка. Это позволит идентифицировать отдельные органические вещества (например, образующиеся в результате озонирования и хлорирования питьевой воды на станциях водоподготовки), входящие в состав анализируемого объекта, и оценить степень их опасности для окружающей среды и водопотребителей.

Заключение

Таким образом, с помощью спектрометра можно оценивать эффективность различных способов очистки воды. Флуоресцентная спектроскопия позволяет регистрировать примесь растворенных органических веществ в воде, дифференцировать низко- и высокомолекулярные органические вещества, контролировать степень очистки воды от органических соединений.

Метод флуоресцентной спектроскопии позволяет проводить оперативный контроль и мониторинг содержания органических веществ в различных водоемах, питьевых источниках, сточных водах, технологической, талой и дождевой воде; оценивать степень загрязнения водоемов; контролировать качество сверхчистой воды в различных производствах. При использовании метода флуоресцентной спектроскопии образцы проб не требуют предварительной обработки, при которой могут происходить необратимые изменения структуры органических соединений.

Список использованных источников

1. Сэм, М.Ф. Лазеры и их применения / М.Ф. Сэм // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996 – № 6. – С. 9–98.
2. Карабашев, Г.С. Флюоресценция в океане / Г.С. Карабашев – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 200с.
3. Изучение природы происхождения "синей" люминесценции в воде / Н.Л. Лаврик и [др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 175–181.
4. Использование комплекса спектроскопических методов для анализа природных и сточных вод / М.В. Ахманова и [др.] // Журн. аналит. хим. – 1987. – Т. 42. – Вып. 12. – С. 2151–2162.