

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ  
ТЕХНОГЕННЫХ ТОКСИКАНТОВ НА ОСНОВЕ ФОТОННО-  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента IV курса 441 группы  
направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

Института химии

Пиденко Павел Сергеевич

Научный руководитель

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

Н. А. Бурмистрова

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

Д.Г. Черкасов

подпись, дата

Саратов 2017

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Одними из самых вредных и опасных веществ для живых организмов и окружающей среды, являются токсиканты – вещества, антропогенного характера, которые при длительном контакте с биологическим объектом могут вызвать отклонения от его естественного функционирования и вызывать летальный эффект.

Решение данной проблемы в первую очередь связано с необходимостью кардинального изменения подхода к вопросам антропогенного загрязнения. Основной концепцией будущего является переход на безотходные технологии и утилизацию материалов в производстве и потреблении, оборотные схемы водопользования и комплексное использование ресурсов. В тоже время на данном этапе развития промышленности данные технологии экономически не выгодны предприятиям.

**Научная новизна.** В связи с этим совершенствование методов контроля за содержанием токсикантов в объектах различной природы и разработка доступных широкому кругу лабораторий скрининговых методов их определения является актуальной задачей. Определенный интерес в этом направлении представляют оптические сенсоры.

**Практическая значимость.** Практическая значимость исследования заключается в возможности использования его результатов для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методами спектрометрии с улучшенными аналитическими характеристиками

**Цель работы** - изучение возможности применения сенсорных элементов на основе фотонно-кристаллических волноводов (ФКВ) для определения техногенных токсикантов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- изучить факторы влияния ПАУ на организм человека и нормативные документы обеспечивающие безопасную работу с ПАУ;
- оценить возможности применения ФКВ с полый сердцевинной (ФКВ ПС) различной архитектуры для определения ПАУ;

– сравнить аналитические характеристики методик определения ПАУ на основе ФКВ ПС и спектрофотометрии.

**Объекты исследования** - ПАУ являются представителями техногенных токсикантов, при отсутствии контроля наносят необратимый вред процессам жизнедеятельности различных организмов, обладая канцерогенными и мутагенными свойствами, способностью аккумулироваться в организмах. Значительные объёмы выбросов ПАУ в объекты окружающей среды, их кумуляция в биологических тканях, в сочетании с появлением более персистентных и токсичных соединений, чем исходные, ставят задачу непрерывного контроля над содержанием этих соединений.

**Структура и объём работы.** Работа состоит из введения, трёх разделов, заключения, библиографического списка, состоящего из 39 наименований. Работа изложена на 42 листах, включает 9 таблиц и 10 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, изложена новизна, сформулированы цель и задачи работы.

**В первом разделе первой главы** представлен обзор литературы (50 источников) по классификации техногенных токсикантов, произведен выбор группы техногенных токсикантов для дальнейшей работы(ПАУ), а также произведен анализ и области применения ФКВ различной структуры.

**Во втором разделе** описано модельное соединение для определения ПАУ выбранное в работе – пирен, а также описываются приборы использованные в работе их характеристики.

**В третьем разделе** описаны результаты измерений при использовании спектрометрии пропускания ФКВ, а так же рекомендации к повышению эффективности измерений при использовании люминесцентной спектрометрии.

## Классификация техногенных токсикантов

В системе государственных стандартов РФ существует несколько классификаций промышленных токсикантов. Условно их можно разделить на классификацию по токсическому воздействию и биологической активности (согласно ГОСТ 17.4.1.02-83) и классификацию по значениям предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) (ГОСТ 12.1.007-76).

## Полициклические ароматические углеводороды

ПАУ представляют собой обширный класс химических соединений, насчитывающий более 200 представителей (рис. 1). Они широко распространены в объектах окружающей среды и стабильны в течение длительного времени. ПАУ обладают канцерогенной и мутагенной активностью.

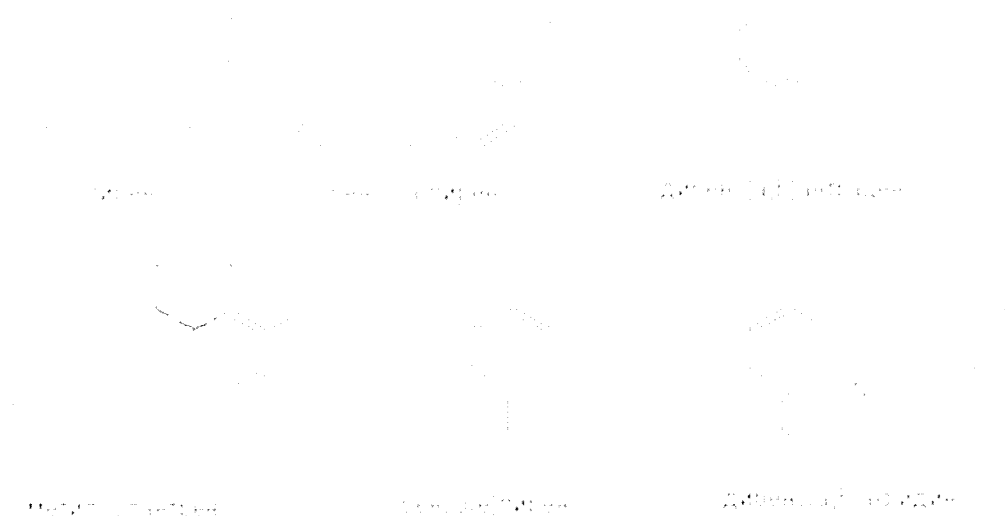


Рисунок 1 – Структурные формулы наиболее широко распространенных представителей ПАУ

Большинство ПАУ интенсивно поглощают УФ-излучение (300–420 нм) и быстро фотоокисляются в атмосфере с образованием хинонов и карбонильных соединений. Один из главных показателей токсичности ПАУ – их канцерогенность. Канцерогенная активность реальных сочетаний ПАУ на 70–

80% обусловлена бенз(а)пиреном, по присутствию которого в объектах можно судить об уровне их загрязнения ПАУ и степени онкогенной опасности для человека. Для получения реальной картины необходимо знать концентрацию 16 приоритетных веществ, которые формируют фоновое содержание ПАУ в атмосферном воздухе: нафталина, аценафталина, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена, тетрафена, 3,4-бензфлуорантена, 11,12-бензфлуорантена, 3,4-бензпирена, 1,12-бензперилена, 2,3-о-фениленпирена, 1,2,5,6-добензантрацена.

Широко распространенными методами определения ПАУ являются методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газовой хроматографии (ГХ) и люминесценции.

### **Фотонно-кристаллические волноводы, как перспективные элементы оптических сенсоров**

Фотонно-кристаллические (микроструктурированные) оптические волокна представляют собой структуры проявляющие свойства 2D фотонных кристаллов и характеризуются наличием определённого набора микро и нано размерных полостей коаксиальных по отношению волноведущему дефекту. Данные волокна обладают рядом уникальных оптических свойств, которые, в основном, определяются материалом, использованным для изготовления волокна и его архитектурой.

В основе распространения излучения в ФКВ различных типов могут лежать два механизма: образование так называемых фотонных запрещённых зон (тип а) (ФЗЗ) либо эффект полного внутреннего отражения (тип б). Одновременно ФКВ можно разделить на два основных класса по природе волноведущего дефекта. В общем случае, к первому классу относят ФКВ с полой сердцевиной, распространение излучения в которых соответствует типу, а, а ко второму- ФКВ с твёрдой сердцевиной, распространение излучения в которых соответствует типу б.

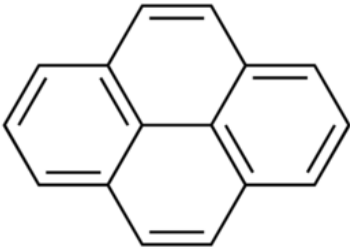
С точки зрения создания химических и биохимических сенсоров наибольший интерес представляют собой ФКВ с полой сердцевиной (ФКВ ПС).

Возможность непосредственного помещения образца анализатора в полый центральный дефект, позволяет реализовать наиболее полное взаимодействие излучения с анализируемым образцом с наибольшей длиной оптического пути и, в полной мере, использовать возможности ФКВ, как коллектора и трансдюсера аналитического сигнала

### Экспериментальная часть

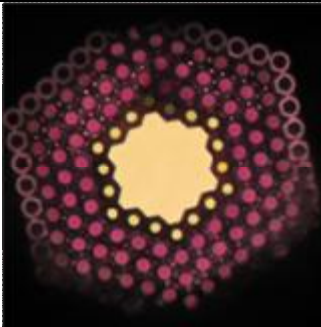
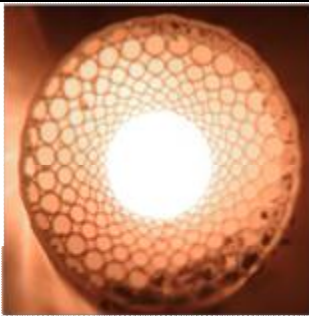
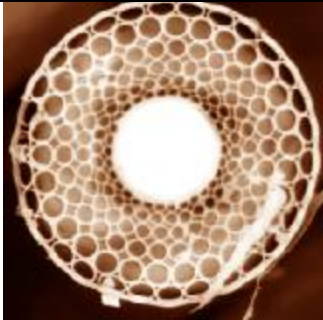
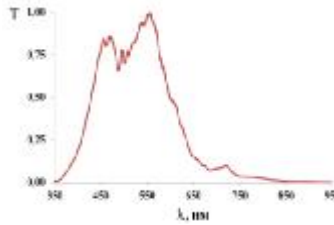
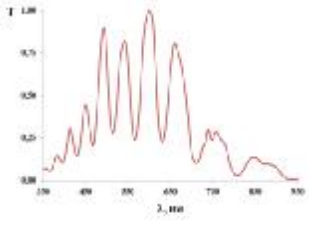
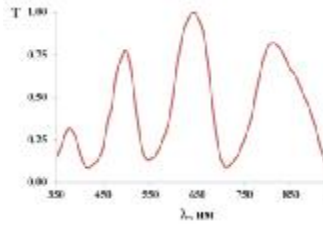
В работе изучена возможность определения ПАУ спектрометрическим методом при использовании ФКВ ПС на примере пирена, как модельного соединения (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики пирена

Вещество	Структурная формула	Свойства
Пирен (бензо[d.e.f.]фенантрен), $C_{16}H_{10}$ Aldrich (98%) $M_r$ - 202.25 г/моль		Растворимость: $H_2O$ - 0.135 мг/л, растворим в диэтиловом эфире и ароматических растворителях. Разлагается при нагревании с образованием токсичных паров.

В работе использованы ФКВ ПС с большим периодом решетки структурной оболочки производства фирмы «Нанотехнология стекла» (г. Саратов), которые характеризуются радиально увеличивающимся диаметром каналов в структурной оболочке и большим диаметром полый сердцевины (таблица 2).

Таблица 2 - ФКВ ПС, использованные в работе

Тип	I	II-1	II-2
Геометрические характеристики	$d_{\text{ПС}}=50$ мкм $d_{\text{ФКВ}}=500$ мкм	$d_{\text{ПС}}=200$ мкм $d_{\text{ФКВ}}=1500$ мкм	$d_{\text{ПС}}=220$ мкм $d_{\text{ФКВ}}=1300$ мкм
Вид поперечного сечения			
Спектры пропускания			

Электронные спектры поглощения ПАУ характеризуются рядом хорошо разрешенных спектральных полос (рисунок 2), что связано с особенностями структуры молекул, характеризующихся высокой жесткостью. Положение полос зависит от используемого растворителя.

Согласно представленным данным интенсивность полос поглощения пирена возрастает при увеличении концентрации пирена в диапазоне  $1.0 \cdot 10^{-7} - 4.0 \cdot 10^{-5}$  М. Градуировочная зависимость при 382 нм представлена на рисунке 3. Выбор полосы при 382 нм обусловлен тем фактом, что использование широкодиапазонного источника излучения (**ThorLabs sl5600**) в дальнейшей работе позволяет детектировать сигнал при длинах волн более 350 нм.

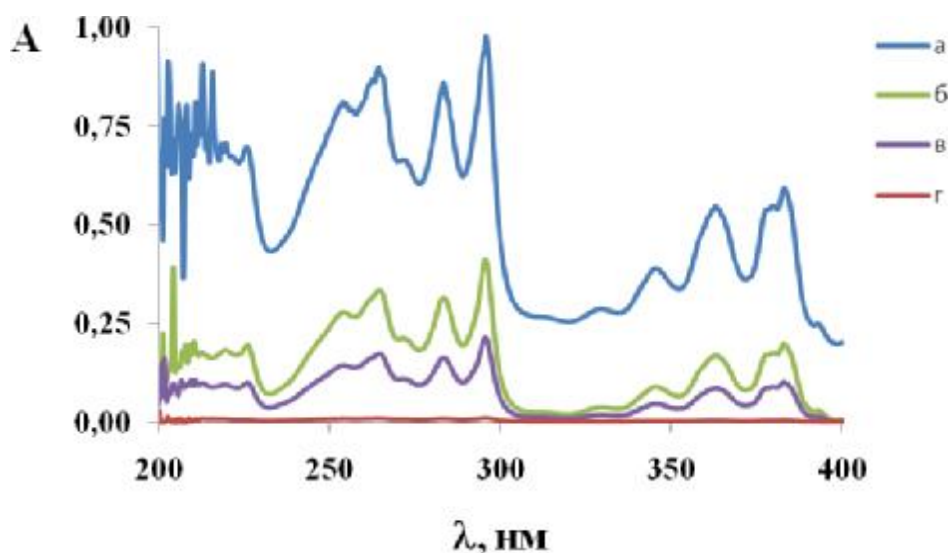


Рисунок 2 – Спектры поглощения растворов пирена в гексане:  $4.0 \cdot 10^{-5}$  М (а),  $2.0 \cdot 10^{-5}$  М (б),  $1.0 \cdot 10^{-5}$  М (в),  $1.0 \cdot 10^{-7}$  М (г)

Регрессионная зависимость описывается уравнением прямой ( $y=2,4x$ ) в диапазоне  $4.0 \cdot 10^{-5}$  -  $1.0 \cdot 10^{-7}$  М, с пределом обнаружения  $C_{\min, P} = 1.4 \cdot 10^{-5}$  М.

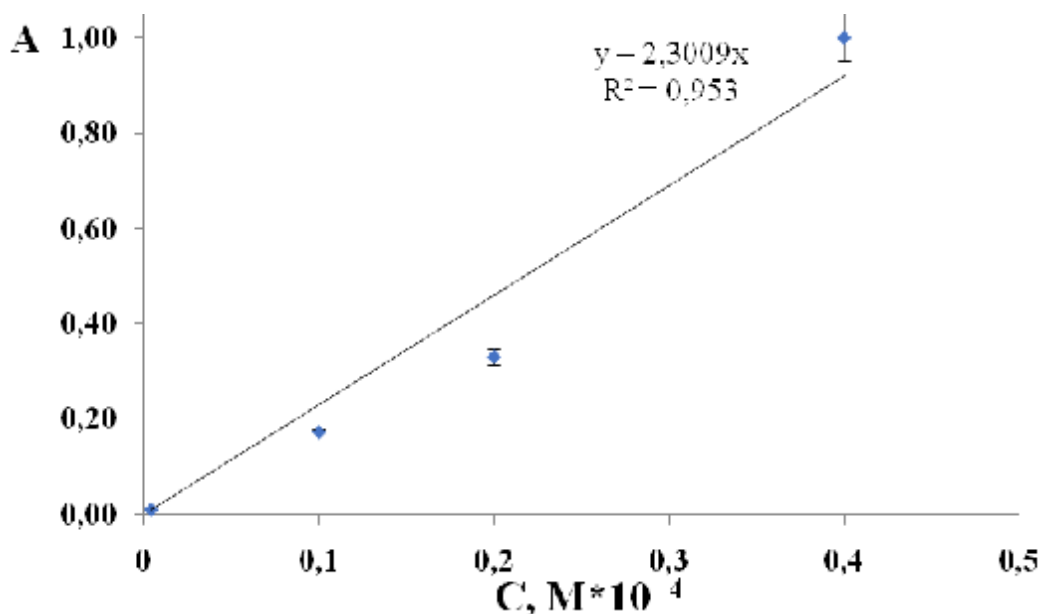


Рисунок 3 – Влияние концентрации пирена в растворе на интенсивность оптической плотности при 382 нм



Использованные в работе ФКВ ПС характеризуются спектрами пропускания гребенчатой структуры с наличием зон разрешенных (фотонно-разрешенная зона, ФРЗ) и запрещенных (фотонно-запрещенных зон, ФЗЗ) энергий фотонов (таблица 2). Установлено, что заполнение полой сердцевины ФКВ ПС раствором пирена ( $4.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ) в гексане приводит к смещению полосы в спектре пропускания ФКВ ПС, расположенной в области характеристических пиков пирена. Наиболее значимый сдвиг полосы спектра пропускания ФКВ ПС ( $\sim 7 \text{ нм}$ ) наблюдался для образца П-2, для которого характеристическая полоса поглощения пирена находится в зоне разрешенной энергии фотонов.

### Определение пирена в ФКВ ПС

Изучено влияние концентрации пирена в растворе на спектр пропускания ФКВ ПС (образец П-2) (Рисунок 4).

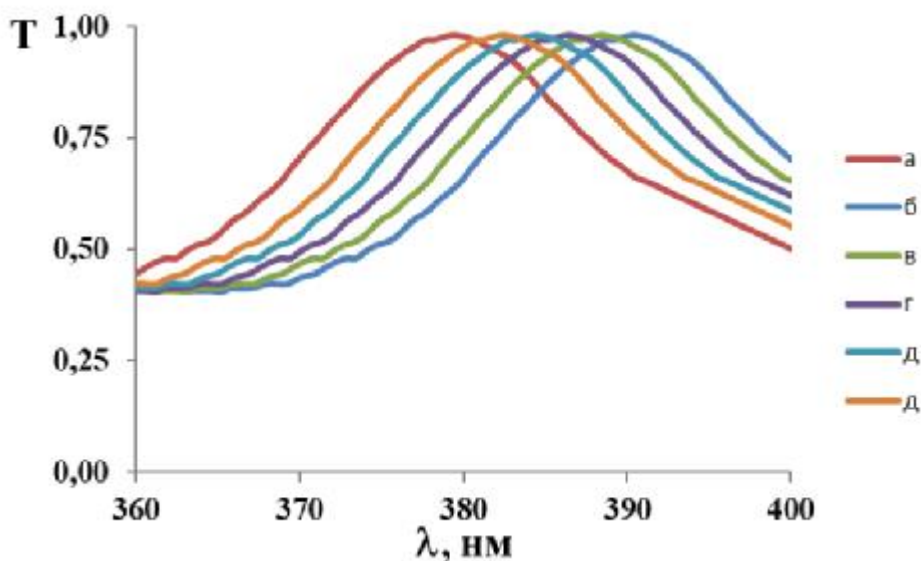
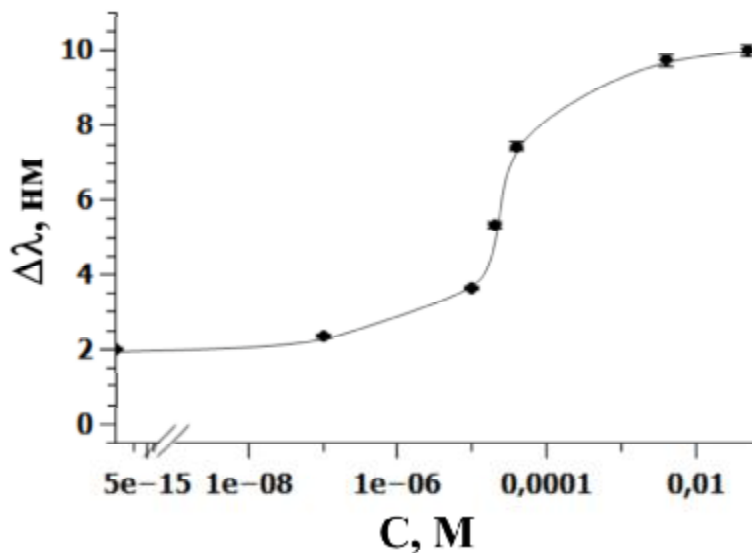


Рисунок 4 – Влияние концентрации раствора пирена на спектр пропускания ФКВ ПС: 0 (а),  $4.0 \cdot 10^{-3}$  (б),  $4.0 \cdot 10^{-5}$  (в),  $2.0 \cdot 10^{-5}$  (г),  $1.0 \cdot 10^{-5}$  (д),  $1.0 \cdot 10^{-7}$  (е) М

Установлено, что увеличение концентрации раствора пирена в диапазоне  $1.0 \cdot 10^{-7} - 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  сопровождается сдвигом положения полосы ФРЗ (2-10 нм) в спектре пропускания ФКВ ПС.

Градуировочная зависимость сдвига характеристических полос спектра пропускания при изучении растворов различной концентрации представлена на рисунке 5.

а)



б)

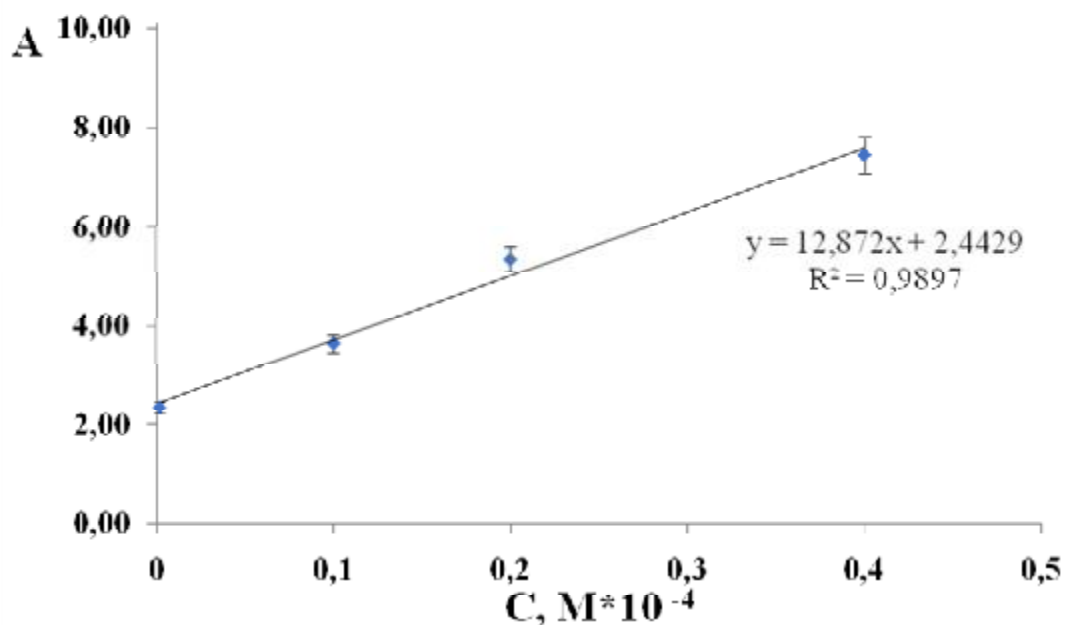


Рисунок 5. Влияние концентрации раствора пирена на сдвиг характеристической полосы ФКВ ПС (а) и градуировочная зависимость для определения пирена (б)

Регрессионная зависимость описывается уравнением прямой ( $y=12,872x + 2,4429$ ) в диапазоне  $1,0 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-5}$  М, с пределом обнаружения ( $C_{\min, p} = 6,4 \cdot 10^{-6}$  М).

Результаты определения пирена по спектру пропускания ФКВ ПС показали более высокое значение коэффициента чувствительности и более низкий предел обнаружения по сравнению со спектрофотометрическим определением, что характеризует ФКВ ПС как перспективную платформу для создания оптических сенсоров для определения ПАУ.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- Систематизированы данные по влиянию ПАУ на организм человека, нормативные документы Российской Федерации по определению ПАУ
- Показано что наложение характеристичного пика поглощения пирена приводит к сдвигу положения ФРЗ на спектре пропускания ФКВ ПС
- Разработана методика определения пирена на основе сдвига положения ФРЗ в спектре пропускания ФКВ ПС, в диапазоне до  $4,0 \cdot 10^{-3}$  М с пределом обнаружения  $6,4 \cdot 10^{-6}$  М
- Использование ФК ПС расширить возможности спектрометрического определения ПАУ