

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.544

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПИРЕНА НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. С. Ю. Васильева*, А. Ю. Оленин*, **, Г. И. Романовская*, Ю. А. Крутяков**,
В. И. Погонин*, А. С. Коротков*, Б. К. Зуев*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Поступила в редакцию 02.12.2008 г., после доработки 25.02.2009 г.

При восстановлении нитрата серебра боргидридом натрия в водной среде в присутствии бромида цетилтриметиламмония формируется устойчивый золь наночастиц серебра, способный концентрировать на поверхности металлических наночастиц неполярные органические соединения, например, полициклические ароматические углеводороды. При последующем люминесцентном определении возникает эффект сенсibilизированной люминесценции наночастиц серебра, который может быть положен в основу методики определения следов полициклических ароматических соединений в воде.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), относятся к группе суперэкоксикантов и требуют постоянного мониторинга в окружающей среде. Их содержание строго регламентировано (менее 1 нг/мл) [1]. Существующие методики определения ПАУ отличаются сложной и длительной пробоподготовкой, дорого стоят, требуют больших затрат времени и высококвалифицированного персонала. Поэтому проблема поиска простых методов определения ПАУ в различных типах вод на основе предварительного концентрирования в сочетании с доступным и недорогим детектированием до сих пор остается актуальной. Одним из перспективных направлений развития является комбинированный сорбционно-люминесцентный метод, сочетающий предварительное сорбционное концентрирование ПАУ с последующим люминесцентным определением [2].

Для определения ПАУ этим методом применяют различные сорбенты – активированный уголь [3], химически модифицированные кремнеземы [4], бумага Whatman IPS [5], Сефадекс G-25 [6], циклодекстрины [7], пенополиуретаны [8] и др. Отличительной особенностью использования данного подхода является отсутствие операции элюирования, при которой десорбция определяемых соединений, как правило, не бывает количественной.

Для концентрирования ПАУ из разбавленных водных растворов мы предлагаем в качестве сорбента использовать химически модифицированные наночастицы серебра, поверхностно стабилизированные катионами цетилтриметиламмония.

Цель настоящей работы – получение и исследование свойств самого сорбента, исследование возможности его использования для извлечения ПАУ из разбавленных водных растворов. В качестве модельного соединения выбран пирен. Во-первых, пирен входит в список соединений ряда ПАУ, подлежащих обязательному определению в объектах окружающей среды. Во-вторых, пирен часто используют в качестве флуоресцирующего зонда для изучения состояния сорбатов и физико-химических свойств сорбентов благодаря высокой чувствительности его спектров флуоресценции к изменению ближайшего окружения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворители. Боргидрид натрия (Lancaster, 98%), нитрат серебра (Реахим, 99%), бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) (Acros, 99+%), Пирен (Fluka, ≥99.0% для флуоресценции), диоксан (Экос-1, х.ч.) использовали без дополнительной очистки. Для получения органоэмульсий серебра в водно-органических эмульсиях использовали дистиллированную воду.

Получение аквазолей серебра. Наночастицы серебра получали в химическом стакане емкостью 50 мл, помещенном в ультразвуковую ванну ПСБ 2835-05, при непрерывном озвучивании. В 20 мл воды последовательно растворяли 0.44 г (1.2 ммоль) ЦТМАБ и 0.17 г (1 ммоль) нитрата серебра. После этого полученную массу выдерживали в ультразвуковом поле в течение 10 мин. Затем туда же порциями по 50 мкл вводили 5 мл свежеприготовленного водного раствора, содержащего 0.08 г (2 ммоль)

боргидрида натрия. После введения всего объема восстановителя смесь выдерживали в ультразвуковом поле в течение 20 мин.

Полученный аквазол серебра в качестве сорбента использовали без последующих химических трансформаций после разбавления его в 10 раз дистиллированной водой (разбавленный аквазол). Установлено, что спектр поглощения аквазоля серебра не изменяется в течение двух недель с момента синтеза.

Получение и обработка микрофотографий. Микрофотографии образцов аквазоля серебра получали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия) с рабочим ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1–2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку ($d = 3.05$ мм), которую затем высушивали на воздухе. Распределение наночастиц по размерам рассчитывали на основе полученных микрофотографий с помощью программы Femtoscan Online v. 2.2.91 (Центр Перспективных технологий, Россия). Величину удельной поверхности (S_a) оценивали на основе гистограмм распределения частиц по размерам, считая частицы соответствующего размера сферическими и монодисперсными, по формуле: $S_a = \frac{6}{\rho} \sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i} \eta_i$, где ρ – плотность металлического серебра (10.5 г/см³), d_i – размер частиц, а η_i – абсолютная доля частиц размера i .

Приготовление рабочих растворов. Исходный раствор пирена (10^{-3} г/мл) готовили растворением точной навески в диоксане. Полученный раствор хранили в темном месте во избежание фотохимического разрушения. Исследуемые водные растворы с концентрацией пирена 5×10^{-10} – 1×10^{-7} г/мл готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой непосредственно перед исследованием. Рабочие растворы для флуоресцентных исследований готовили непосредственно перед измерением добавлением различных количеств аквазоля наночастиц серебра в водные растворы пирена.

Регистрация спектров поглощения, возбуждения и испускания. Спектры поглощения в УФ и видимой области регистрировали на спектрофотометре Jenway 6310 (Wolf Laboratories Ltd., UK). Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS с ксеноновой газоразрядной лампой в качестве источника возбуждения люминесценции. Ширина щелей монохроматоров возбуждения и испускания варьировалась от 4 до 10 нм. Все спектральные измерения проводили при комнатной температуре. Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%.

Сорбция пирена на наночастицах серебра. Сорбцию пирена на наночастицах серебра проводили в

статическом режиме. Равновесные концентрации пирена в воде определяли измерением интенсивности флуоресценции растворов после сорбции наночастицами серебра при $\lambda_{\text{исп.}} = 372$ нм и $\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм по градуировочной зависимости для чистого пирена. Степени извлечения (R , %) и коэффициенты распределения (D) рассчитывали по уравнениям [10]:

$$R, \% = \frac{c_o - c}{c_o} 100, \quad D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \frac{V}{m},$$

где c_o – концентрация определяемого пирена в исходном водном растворе до сорбции, c – концентрация в растворе после сорбции, V – объем анализируемого раствора (мл), m – масса сорбента (г). Коэффициенты концентрирования рассчитывали по формуле [11]:

$$K = \frac{m_1}{m_2} R,$$

где m_1 – масса анализируемого раствора, равная его объему, при плотности раствора 1 г/мл, m_2 – масса сорбента, R – степень извлечения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии ЦТМАБ формируются устойчивые аквазолы наночастиц серебра. Их окраска свидетельствует о наличии поглощения в видимой области спектра, приписываемой поверхностному плазмонному резонансу наночастиц серебра [12]. В оптических спектрах аквазолов присутствует широкая полоса поглощения в области 260–500 нм с максимумом при 410 нм. Исследования свежеприготовленных золь серебра методом электронной микроскопии показывают (рис. 1), что в системе содержатся наночастицы размером от 1 до 7 нм с максимумом распределения около 2 нм. Расчеты на основе гистограмм распределения дают удельную поверхность около 270 м²/г. Следует отметить, что вся поверхность наночастиц доступна для сорбции из раствора, в отличие от традиционных неорганических сорбентов, большая часть поверхности которых находится в порах.

Для выбора условий концентрирования пирена из разбавленных водных растворов на химически модифицированных наночастицах серебра исследованы спектрально-люминесцентные характеристики пирена в его отсутствии и в присутствии.

Установлено, что все исследуемые разбавленные водные растворы пирена при возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм флуоресцируют в фиолетовой (350–400 нм) области спектра. Их спектры флуоресценции совпадают со спектрами мономеров пирена [13]. При введении в исследуемые растворы пирена небольших количеств (до 90 мкл разбавленного аквазоля) наночастиц серебра наблюдалось уменьшение интенсивности свечения мономеров пирена и

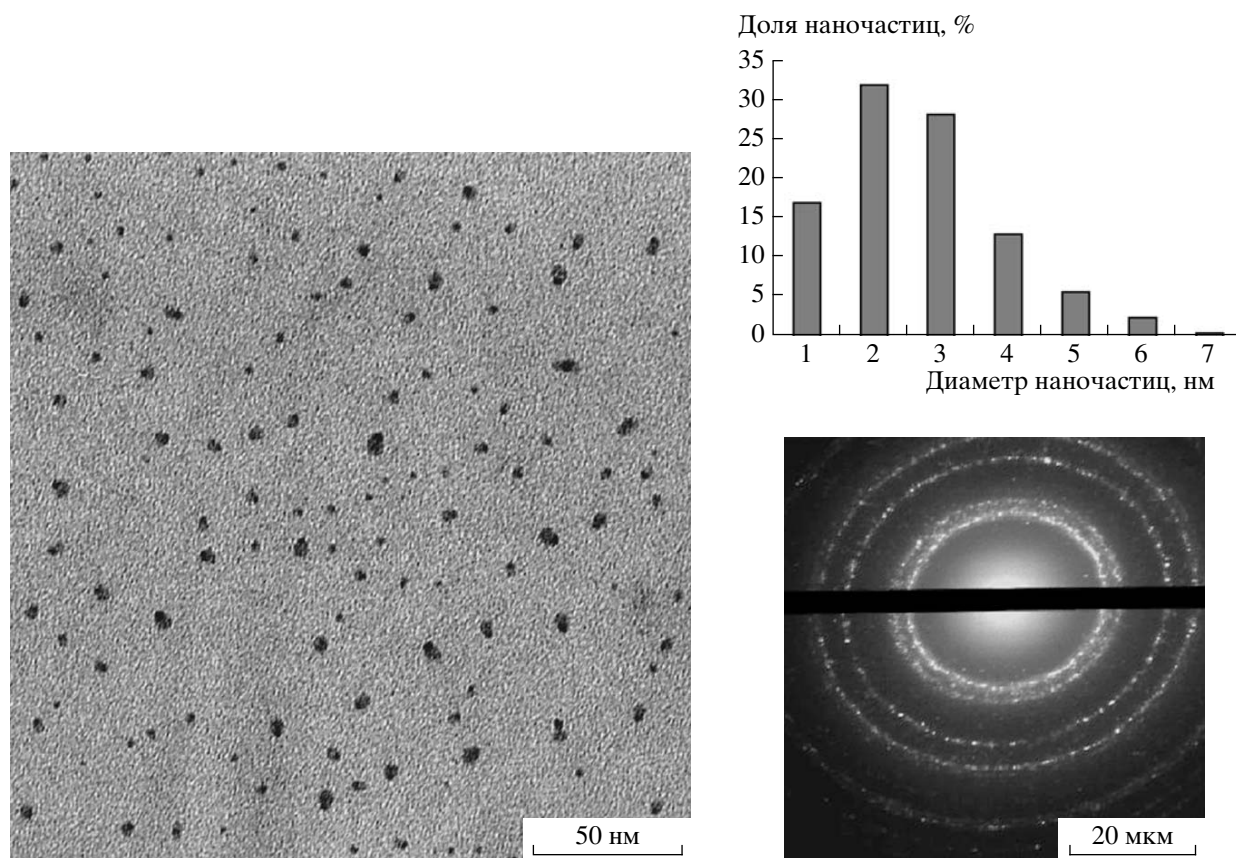


Рис. 1. Электронная микрофотография, микродифракция и гистограмма распределения по размерам аквазоля наночастиц серебра, стабилизированного ЦТМАБ.

появление нового свечения в области 420–600 нм. При этом для растворов пирена с концентрацией менее 10^{-8} г/мл в спектрах возбуждения флуоресценции, измеренных при $\lambda = 470$ нм, зарегистрированы полосы, принадлежащие мономеру пирена, для растворов больших концентраций – полосы, принадлежащие как мономеру, так и димеру пирена, а при $\lambda = 480$ нм – полосы, принадлежащие димеру. Полученные данные свидетельствуют в пользу образования эксимеров и возбужденных димеров пирена, образование которых возможно только при его высоких концентрациях [13, 14]. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры флуоресценции, а на рис. 3 спектры возбуждения флуоресценции водного раствора пирена (10^{-7} г/мл) в отсутствии и в присутствии различных количеств аквазоля серебра. При увеличении количества (~ 90 мкл) вводимого разбавленного аквазоля серебра в исследуемые растворы пирена наблюдали уменьшение свечения эксимеров ($\lambda = 470$ нм) и возбужденных димеров ($\lambda = 480$ нм) пирена. В спектрах возбуждения флуоресценции отношение интенсивностей полосы поглощения димера ($\lambda = 350$ нм) к полосе поглощения мономера ($\lambda = 337$ нм) увеличивается с 0.2 до 0.5 (рис. 3, кривые 2, 3). При дальнейшем увеличении вводимого аквазоля серебра (более 90 мкл) в синей

области спектра наблюдали полосу флуоресценции с $\lambda = 490$ нм (рис. 2, кривая 5). В спектре возбуждения флуоресценции при $\lambda = 490$ нм наблюдали только полосу с $\lambda = 350$ нм; полос, принадлежащих мономеру пирена, не обнаружено (рис. 3, кривая 4). При возбуждении данных растворов при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм интенсивность излучения при $\lambda_{\text{исп}} = 490$ нм возрастает. На основании этого можно утверждать, что при введении в разбавленные водные растворы пирена водного золя серебра молекулы пирена концентрируются на углеводородных радикалах ЦТМА, стабилизирующих поверхность наночастиц серебра. Аналогичную картину наблюдали при введении органозоля серебра в разбавленные гексановые растворы пирена [15, 16]. Свечение при $\lambda = 490$ нм можно отнести к сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра в присутствии пирена по аналогии с наблюдаемой нами ранее для гексановых растворов пирена [15, 16]. Обнаружено, что в водных растворах сенсibilизированная флуоресценция наночастиц серебра обладает большей интенсивностью. Это можно объяснить тем, что в полярных растворителях разгорание флуоресценции обусловлено уменьшением кислородного тушения, связанным с уменьшением содержания растворенного кислорода [17]. Благодаря этому факту оказалась

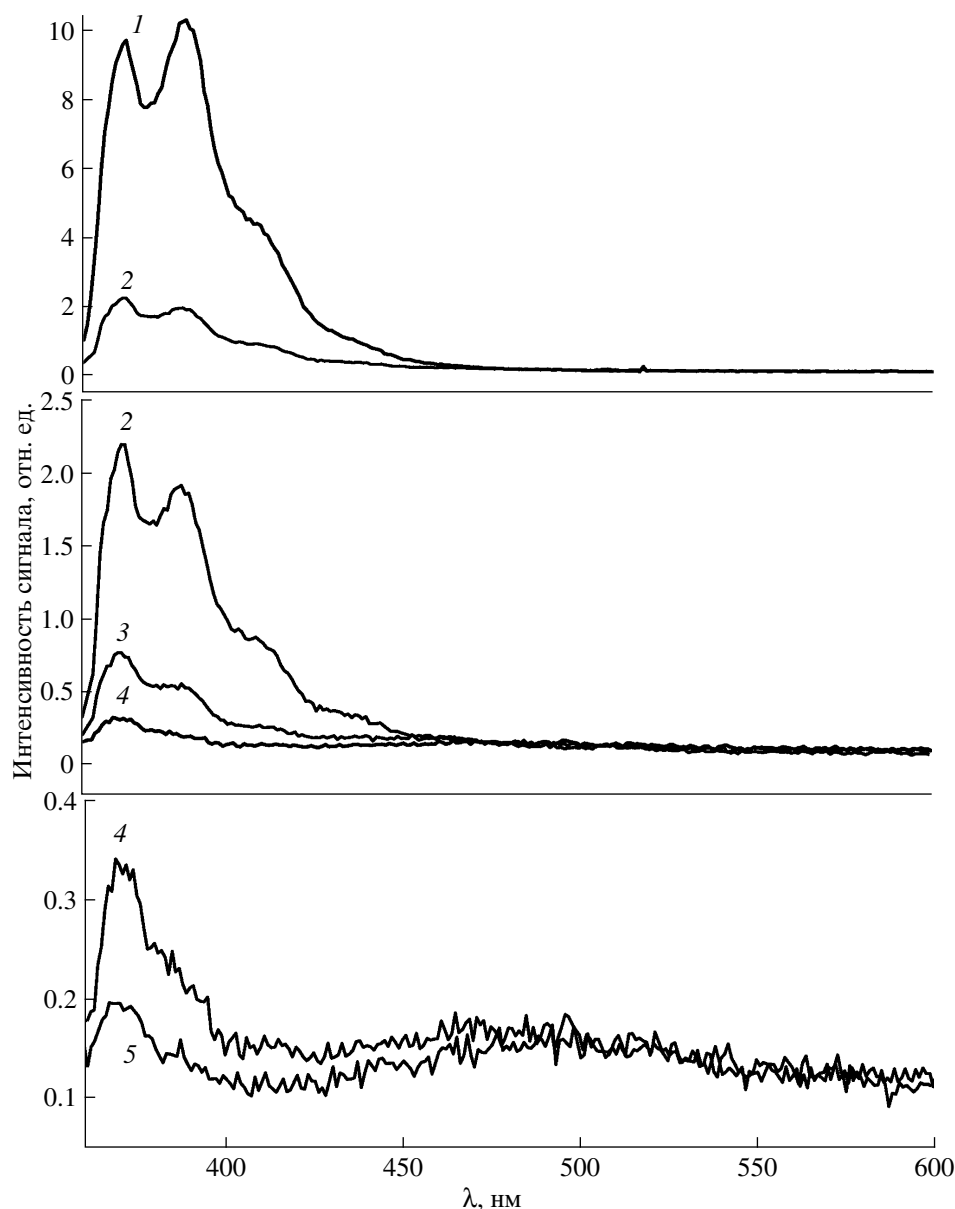


Рис. 2. Спектры флуоресценции системы 3 мл водного раствора пирена (10^{-7} г/мл) + аквазол наночастиц серебра (4 мМ) при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм.

Объем вводимого аквазоля, мкл: 1 – 0; 2 – 45; 3 – 90; 4 – 135; 5 – 180.

возможной регистрации сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра при введении аквазоля серебра в водные растворы пирена с концентрацией менее 10^{-8} г/мл.

Возникновение сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра (акцептор) в присутствии сорбированного пирена (донор) в водных растворах можно объяснить тем, что выполняются условия, необходимые для диполь-дипольного переноса энергии электронного возбуждения от сорбированных молекул пирена на наночастицы серебра [18]. В нашем случае необходимое расстояние между донором и акцептором не превышает 10 нм,

что составляет ближнюю сферу частицы, в которой происходят сорбционные явления.

Мы полагаем, что в описываемой системе происходит координация мономера пирена вблизи катионных групп четвертичного аммония, которые располагаются во внешней части стабилизирующего поверхностного слоя. Затем пирен может входить вглубь поверхностного слоя, сольубилизоваться углеводородными радикалами $C_{16}H_{33}$ ЦТМАБ, приближаясь таким образом к полярной поверхности металлического серебра (рис. 4). В пользу этого предположения может служить увеличение отношения интенсивностей первой и третьей полос в

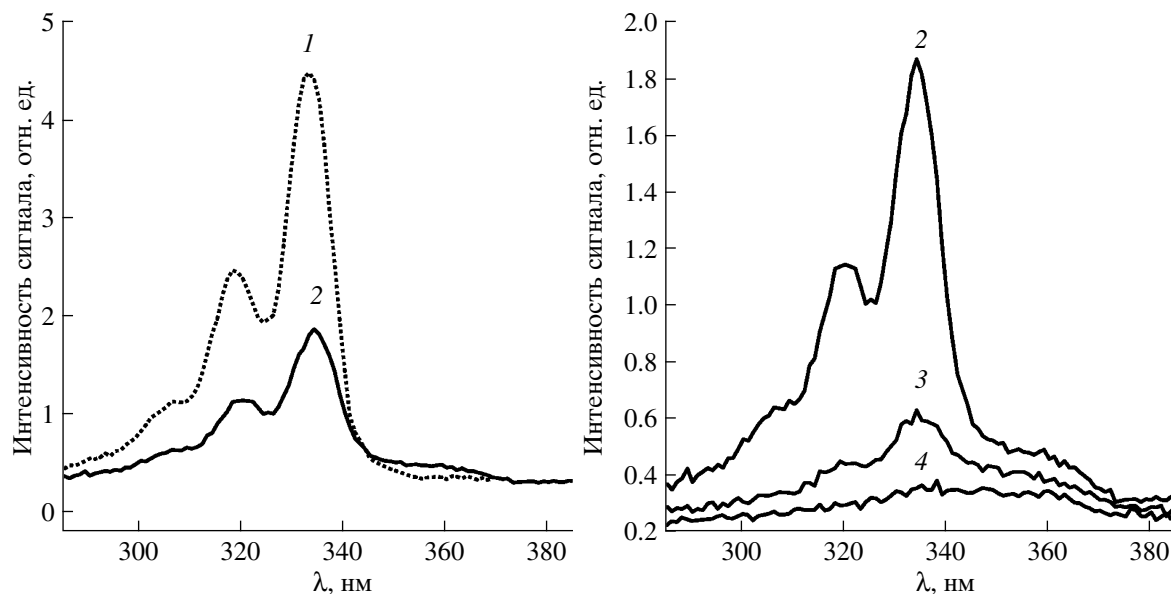


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции системы 3 мл водного раствора пирена (10^{-7} г/мл) + аквазол наночастиц серебра (4 мМ).

Объем вводимого аквазоля, мкл: 1 – 0; 2 – 45; 3 – 90; 4 – 135. Спектр 1 измерен при $\lambda_{\text{исп}} = 390$ нм, спектры 2 и 3 – при $\lambda_{\text{исп}} = 470$ нм, спектр 4 – при $\lambda_{\text{исп}} = 490$ нм.

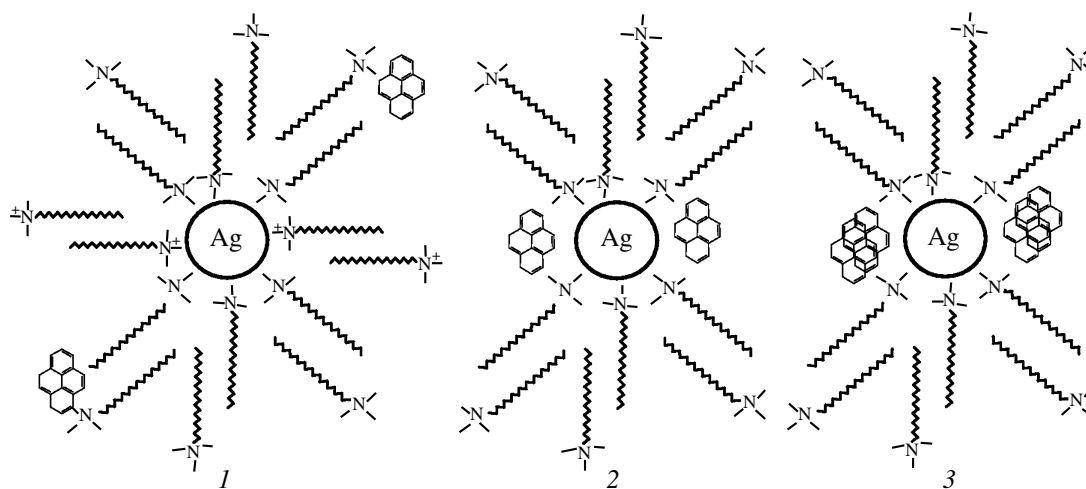


Рис. 4. Возможная схема процессов при сорбции пирена на химически модифицированных наночастицах серебра: 1 – координация пирена по катиону ЦТМАБ; 2 – вытеснение ЦТМАБ молекулами пирена; 3 – димеризация молекул пирена.

спектре флуоресценции пирена (индекса полярности) [19]. Так, при введении аквазоля наночастиц серебра в водные растворы пирена индекс полярности изменяется от 1 до 2. На начальных этапах сорбции вблизи поверхности наночастиц находятся мономерные пирены. Затем за счет π - π – взаимодействия в стабилизирующем слое возможно формирование димеров пирена [20]. С увеличением концентрации пирена в анализируемых растворах доля этого процесса увеличивается. Содержание пирена

в исследуемых модельных растворах можно представить градуировочной зависимостью, построенной на основе усреднения данных, полученных для пяти независимо синтезированных образцов аквазолей наночастиц серебра. Зависимость отношения интенсивностей флуоресценции наночастиц серебра при $\lambda = 490$ нм к интенсивности флуоресценции пирена при $\lambda = 390$ нм от концентрации пирена в растворе хорошо описывается линейной функцией: $I_{490}/I_{390} = -(0.90 \pm 0.05) \lg(C_{\text{пир}}) - (5.74 \pm 0.34)$ с коэф-

Результаты определения пирена в модельных растворах по градуировочной зависимости ($n = 5$, $p = 0.95$)

Введено пирена, нг/мл	Найдено пирена, нг/мл	s_r
70	64 ± 8	0.09
100	96 ± 4	0.03
170	160 ± 10	0.05
250	230 ± 20	0.08

коэффициентом корреляции $r = 0.992$. Последующее исследование пяти других образцов аквазолей серебра и водных растворов пирена известной концентрации показало хорошую воспроизводимость результатов анализа (таблица).

Исследование сорбционных характеристик аквазоля серебра показало, что сорбционное равновесие устанавливалось в течение 5–10 минут, о чем свидетельствовало постоянство интенсивности полосы сенсibilизированной флуоресценции наночастиц серебра. Степень извлечения незначительно падает с уменьшением концентрации исходного раствора пирена от 5×10^{-10} до 10^{-7} г/мл и составляет 96–99%. Коэффициент распределения пирена при его сорбции из исследуемых водных растворов довольно высок ($\lg D \sim 6$), что характерно для гидрофобных сорбентов, например, активированных углей [3]. Коэффициенты концентрирования также характеризуются высокими значениями $\sim 10^5$. На рис. 5 приведена изотерма сорбции пирена на наночастицах серебра из водных растворов. Изотермы

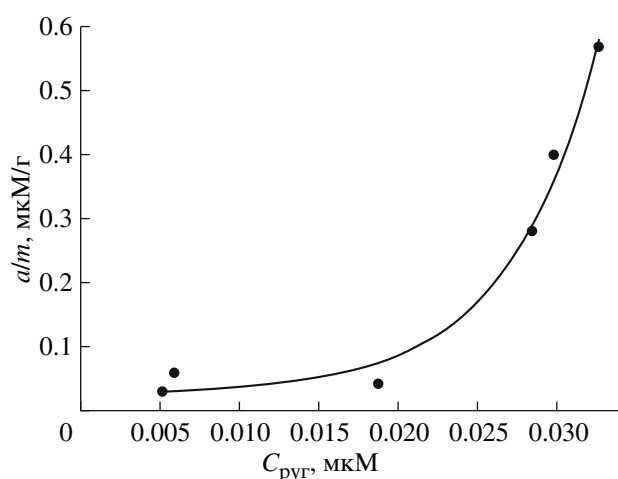


Рис. 5. Изотерма сорбции пирена наночастицами серебра, стабилизированными ЦТМАБ, a – концентрация пирена на сорбенте, масса сорбента 8.64×10^{-6} г, объем анализируемого раствора 3 мл, время контакта фаз 30 мин.

строили для концентраций пирена от 5×10^{-8} до 10^{-6} г/мл. Нижнее значение концентрации определяется чувствительностью методики флуориметрического определения равновесной концентрации пирена; верхнее – растворимостью пирена в воде. Согласно классификации [21], полученную изотерму сорбции можно отнести к вогнутой изотерме Ленгмюра. Кривая сорбции не выходит на плато из-за невозможности введения большого количества сорбента (интенсивная окраска аквазоля серебра приводит к эффекту внутреннего фильтра, сильно уменьшающего интенсивность свечения исследуемых растворов). Из вида кривой сорбции можно предположить, что вначале восходящий начальный участок соответствует сорбции мономеров, а затем заметную роль в общий процесс вносит адсорбция ассоциатов (димеров). Такой ход кривой сорбции может служить дополнительным доводом в пользу механизма сорбции, высказанного выше.

Таким образом, можно утверждать, что химически модифицированные наночастицы серебра, содержащие на своей поверхности молекулы с длинными углеводородными радикалами, могут быть использованы в качестве сорбентов для концентрирования пирена из разбавленных водных растворов с последующим люминесцентным определением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
2. Сониясси Р., Сандра М., Шлет К. Анализ воды: органические микропримеси. Санкт-Петербург: ТЕЗА, 1995. 248 с.
3. Smith S.R., Tanaka J., Futoma D.J., Smith T.E. // Anal. Chem. 1981. V. 10. № 4. P. 394.
4. Ланин С.Н., Лигаев А.Н., Никитин Ю.С. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 8. С. 1411.
5. Chen J., Hurtubise R.J. // Talanta. 1998. V. 45. P. 1081.
6. Capitan-Vallvey L.F., Del Olmo Iruela M., Avidad Castaneda R., Vilchez Quero J.L. // Anal. Lett. 1993. V. 26. № 11. P. 2443.
7. Hagestuen E., Campiglia A.D. // Talanta. 1999. V. 49. P. 547.
8. Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н., Гурарий Е.Я., Кочетова М.В., Шнигун О.А., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии 2002. Т. 57. № 11. С. 1189.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
10. Schumach L., Chow A. // Talanta. 1987. V. 34. P. 957.
11. Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н., Жигулев А.В., Шнигун О.А., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии 1997. Т. 52. № 11. С. 1036.
12. Evanoff D.D., Chumanov G. // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. № 7. P. 1221.
13. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.

14. *Барашиков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А.* // Успехи химии 1993. Т. 62. №. 6. С. 579.
15. *Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Зуев Б.К., Лисичкин Г.В.* // ДАН. 2008. Т. 419. С. 91.
16. *Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Васильева С.Ю., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В.* // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 32.
17. *Некрасов В.В., Гасанов Д.Р., Сергеев А.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1313.
18. *Forster T.* Excitation transfer, comparative effect of radiation. New York: J. Wiley & Sons, 1960. P. 300.
19. *Itoh H., Ishido S., Hayakama T., Mitaku S.* // J. Phys. Chem. B 1996. V. 100. P. 9047.
20. *Winnik F.M.* // Chem. Rev., 1993. V. 93. С. 587.
21. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. / Под ред. Рочестера К.М., Парфита Г. М.: Мир, 1986. 297 с.