

УДК 614.445.351.77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

О. А. Сушко

Факультет электронных аппаратов
Харьковский национальный университет
радиоэлектроники
пр. Ленина, 14, г. Харьков, Украина, 61166
Контактный тел.: (057) 702-03-69
E-mail: olenkasushko@gmail.com

У роботі розглядається можливість використання квантово-розмірних напівпровідникових структур як детекторних елементів нанофотонного сенсору при проведенні аналізу та моніторингу водних об'єктів довкілля

Ключові слова: наноматеріали, квантово-розмірні структури, сенсорний пристрій, електрохемілюмінесценція, нанофотоніка, пестициди

В работе рассматривается возможность использования квантово-размерных полупроводниковых структур как детекторных элементов нанофотонного сенсора при проведении анализа и мониторинга водных объектов окружающей среды

Ключевые слова: наноматериалы, квантово-размерные структуры, сенсорное устройство, электрохемілюмінесценція, нанофотоніка, пестициди

In the paper the possibility is examined of the use of quantum-sizes semiconductor structures as detector elements of nanophotonic sensor in an analysis and monitoring of environment water object

Key words: Nanomaterially, quantum-dimensional structures, sensors, electrogenerated chemi-luminescence, nanophotonics

1. Введение

Вода – источник жизни. Здоровье начинается с воды. В современном мире здоровая, экологически чистая вода считается дефицитом для людей планеты. По статистике Всемирной организации здравоохранения 80% заболеваний и 52% детских смертей связано с некачественной водой. Человеческий организм более чем на 70% состоит из воды, которая каждые 18 дней обновляется. Без пищи человек может прожить несколько месяцев, а без воды лишь несколько дней.

Одной из наиболее важных проблем в современном мире является загрязнение окружающей среды - земли, воды, воздуха, продуктов питания и, как результат, организма человека (рис. 1). Разработка экспрессных, надежных и точных методов выявления загрязняющих веществ является одним из наиболее актуальных направлений.

Весьма опасными для человека химическими веществами, содержащимися в воде и продуктах питания, являются пестициды. Они широко используются в сельском и лесном хозяйстве, для регулирования роста растений и защиты их от различных вредителей и болезней, удаления сорняков, сохранения запаса зерна, защиты животных от эктопаразитов. В результате циркуляции пестицидов в окружающей среде они присутствуют в атмосфере, почве, растениях и воде [1]. Боль-

шинство пестицидов токсичны для человека, проникая в организм, они вызывают отравление. Пестициды являются причиной множества летальных и дегенеративных заболеваний среди них болезнь Паркинсона (из-за повреждения нервной системы), рак эндокринных желез (в результате гормонального расстройства) и др.

В основе механизма токсического действия пестицидов лежит угнетение ряда ферментов, в частности холинэстераз, в результате которого в крови и тканях накапливается ацетилхолин в количествах, вызывающих холинэргические признаки отравления. При неврологическом исследовании обнаруживаются вазовегетативные нарушения, в отдельных случаях нистагм, понижение роговичных рефлексов, сглаженность носогубной складки, тремор пальцев рук. Некоторые пестициды могут вызывать невриты, парезы, параличи.

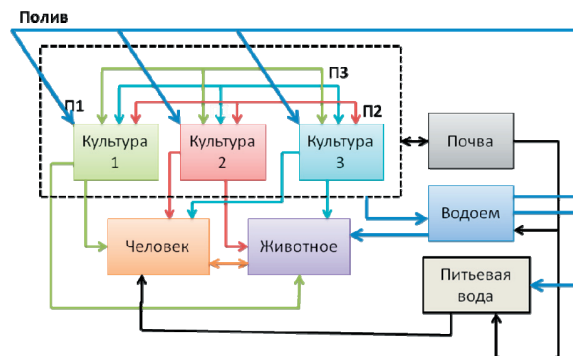
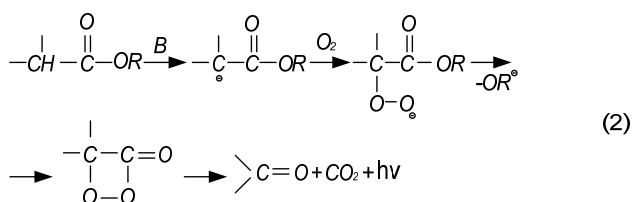
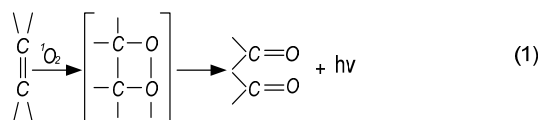


Рис. 1. Система круговорота пестицидов и воды (П1, П2, П3 – различные классы пестицидных препаратов; Культура 1,2,3 - поля, засаженные определенными овощными культурами)

Реакции окисления многих пестицидов протекают через четырехчленные циклические пероксиды (диоксетановые и диоксетановые интермедиаты), что позволяет объяснить образование карбонильных продуктов в этих процессах. Характерностью этих реакций является хемилюминесценция (ХЛ), возникающая в результате распада этих гиперэнергетических молекул.

К реакциям, которые идут через диоксетаноны и диоксетаны, относятся следующие: окисление синглетным кислородом алкенов и соединений с активированной электронодонорными атомами двойной связью (енолы, енольные эфиры, энамины, гетероарены) и автоокислением сложных эфиров, нитрилов, кетонов, катализируемое основаниями (1)-(2) [2].



Рассматриваемые реакции окисления охватывают чрезвычайно широкий круг соединений, в который попадают многие пестициды, изучение окислительных превращений которых представляется весьма важным в свете понимания процессов деградации соединений, потенциально опасных для окружающей среды.

Синтетические пиретроиды, одни из наиболее эффективных пестицидов, являются сложными эфирами хризантемовой и перметриновой кислот. Для соединений, имеющих сложноэфирную группу характерно то, что автоокисление в присутствии оснований протекает через диоксетановый интермедиат и сопровождается ХЛ. Такая ситуация имеет место и в случае автоокисления циперметрина и декаметрина.

Действительно, смешение аэрированных растворов пиретроидов и раствора *i*-PrONa в тетрагидрофуране сопровождается излучением света. Зависимость интенсивности ХЛ от времени проходит через максимум. Кинетика ХЛ отражает наличие ряда последовательных стадий окисления, ведущих к образованию возбужденного продукта.

Механизм окисления соединений, содержащих группу $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{OR}$ включает стадию отщепления протона $\text{C} - \text{H}$ связи, примыкающей к карбонильной группе. То, что именно эта стадия отвечает за нарастание интенсивности хемилюминесценции, следует из сокращения времени достижения максимума с ростом концентрации *i*-PrONa (рис. 2).

В аналогичных реакциях медленный спад ХЛ обусловлен распадом диоксенона. Промежуточные стадии присоединения кислорода к аниону и циклизация в диоксетанон достаточно быстрые (2), что подтверждается фактом отсутствия влияния аэрирования на интенсивность хемилюминесценции при окислении

растворов пиретроидов с концентрацией вплоть до $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

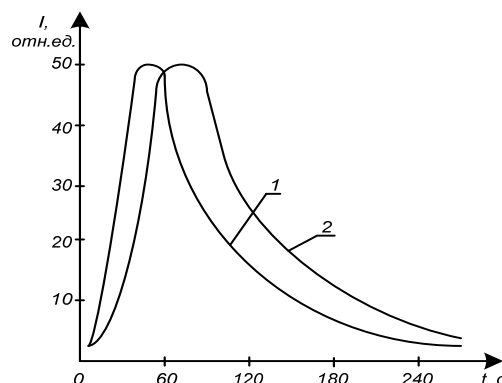


Рис. 2. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от времени для процесса окисления циперметрина и декаметрина в Тетрагидрофурен (ТГФ) в присутствии *i*-PrONa при 18°C

Таким образом, наблюдаемая кинетика ХЛ обусловлена реакцией депротонирования и распада диоксетанона. Спад хемилюминесценции протекает по экспоненте и отражает мономолекулярный распад диоксетанона. Время достижения максимума интенсивности ХЛ определяется соотношением констант первой и второй реакции:

$$t_m = \frac{\ln(k_2/k_1')}{k_2 - k_1'} \quad (3)$$

и не зависит от концентрации перетроида. Определив на участке затухания ХЛ константу скорости k_2 , решением уравнения (3) можно вычислить k_1' и k_1 [2].

2. Существующие методы исследования

Существует достаточное число методов и методик направленных на определение пестицидов. в окружающей среде, прежде всего, в воде: хроматография, капиллярный электрофорез, капиллярный анализ и другие химические методы, на ряду с положительными характеристиками, указанные методы имеют ряд недостатков: низкая эффективность, использование большого количества реактивов, негативное влияние использованных химических веществ на здоровье человека, большое количество выполняемых операций, длительность процедуры, дороговизна [3] в связи с этим актуальным является разработка новых методов определения пестицидов и отравляющих опасных загрязнителей в объектах окружающей среды, основанных на современных технологиях, прежде всего нанотехнологиях. Проведя аналитический обзор лабораторных методов (табл. 1) количественного обнаружения пестицидов можно сделать вывод о том, что высокочувствительным и менее затратным будет предложенный метод определения пестицидов в водной среде при помощи современных полупроводниковых наноматериалов (квантовых точек) в качестве активного покрытия рабочего электрода нанотехнологического сенсорного устройства [4].

Полупроводниковые наноматериалы обладают свойствами маркеров, адсорбентов и селективностью, что дает возможность использовать их для определения пестицидов в жидкостях и разработка новых детекторных элементов с целью создания надежных, экспрессных, селективных и экономичных сенсорных устройств для их регистрации, функционирующих на принципах нанопотоники.

Полупроводниковые наноматериалы обладают рядом примечательных качеств, которые широко используют в разных областях науки, это селективность, стабильность при воздействии агрессивных сред, нанометровый размер частиц, легкая модификация их полимерного покрытия с целью выявления определенного вещества и т.д. Кроме того, наночастицы можно использовать в качестве маркеров и адсорбентов. Все это говорит о перспективности и широкой возможности использования наноматериалов для создания разнообразных сенсорных систем [5].

Таблица 1

Методы определения пестицидов в водной среде

Метод определения	Реактивы, оборудование/чувствительность	Время анализа
Хроматография	Хроматограф, элюент, сорбент / 10 мкг/мл	в среднем 3-4 часа
Капиллярный электрофорез	флакон для нанесения образца, стартовый флакон, конечный флакон, электролит, капилляр, электроды, мощный источник питания, детектор и устройство обработки данных / 0,25 г/л	30-60 мин
Капиллярный анализ	растворы, электро-инъекционный анализатор, капилляр / 0,18 г/л	около 60 мин
Детекторный элемент	растворитель, наноматериалы, подложка, анализатор / 10^{-8} моль/л	~10 мин

3. Цель работы

Разработка метода определения пестицидов в водной среде с помощью полупроводниковых наноматериалов, а также высокочувствительного нанотехнологического сенсорного устройства.

4. Результаты

Для определения пестицидов в воде нами предложено использовать нанопотонное сенсорное устройство (рис. 3).

Рассмотрим подробнее составляющие детали сенсорного устройства для определения пестицидов в водных объектах среды.

Основу электрохимической ячейки - сенсора составляют два электрода: 1 – рабочий диск и 2 – вспомогательный электрод-кольцо. Данные электроды могут быть выполнены из различных материалов, весьма перспективным является использование стеклоуглерода с модифицированной поверхностью алмазоподобными пленками и/или пленками Ленгмюра-Блоджетт, содержащими слой/слой квантовых точек. В

конструкции эти два электрода разделены фторопластовой втулкой 3. Данные элементы конструкции зафиксированы во втулке держателе-электродов 6. Вторую часть ячейки образует прозрачная подложка с системой каналов 8.

В качестве материала для данной детали разумно использовать прозрачный материал, например, такой как полиметилметаакрилат (ПММА), также возможно использование и других химически стойких и конструктивно прочных прозрачных полимерных материалов. Использование недорогих полимеров позволяет добиться легкости обработки, технологичности и дешевизны конструкции всего сенсора в целом. Объем рабочей зоны ячейки определяется зазором между двумя втулками 6 и 8, который задается высотой фторопластовой прокладки 7.

Обеспечение целостности конструкции осуществляется сжатием двух элементов шайбы уплотняющей 9 и крышки 4, посредством вкручивания стягивающих винтов 5.

Регистрация оптического излучения, возникающего в процессе электролиза раствора осуществляется модулем ФЭУ 10, укрепляемого напротив смотрового окна шайбы уплотняющей с помощью винтов крепежных 11 для модуля ФЭУ.

Для прокачки раствора через сенсор используется система каналов. Через центральный канал осуществляется ввод пробы, а через боковые каналы осуществляется отвод раствора из рабочей зоны сенсора. Таким образом, поток имеет радиальный характер. Скорость прокачки подбирается таким образом, чтобы отсутствовала турбулентция, а поток был ламинарным. Это позволяет реализовать конвекцию в системе эквивалентную методике вращающегося диска с кольцом, являющейся одной из наиболее эффективных в электрохимических методах анализа.

Прокачка раствора через ЭХЛ-сенсор может осуществляться непрерывно или же на время измерения прокачка пробы может прекращаться; после чего проба удаляется из рабочей области сенсора промывкой буферным раствором. Это обстоятельство обуславливает экспрессность проведения ЭХЛ-анализа в сенсоре, что также является отличительной характеристикой данной конструкции.

Сенсор адаптирован к методикам с иммобилизацией реагентов на рабочем электроде методами Ленгмюра-Блоджетта или spin-coating. Данное обстоятельство позволяет осуществлять проведение анализа, фактически не расходуя реагент, поскольку он зафиксирован на электроде. По этой причине проводимый анализ становится более экономичным, это особенно актуально при использовании дорогостоящих люминофоров - реагентов.

При протекании реакции квантовых точек с анализируемым веществом - пестицидом, происходит их возбуждение с последующим переходом в основное состояние и испусканием квантов ЭХЛ-аналитического сигнала, это и позволяет определять наличие аналита. Достоинствами использования КТ в данном устройстве является простота технологии, чувствительность КТ, подобные реакции достаточно селективны.

Существенными преимуществами предлагаемой конструкции ЭХЛ-сенсора по сравнению с традиционными ЭХЛ-ячейками для анализа являются:

- а) возможность использования реагентов, нерастворимых в объектах типа биожидкости, т.е. водных средах, что существенно расширяет номенклатуру электрохемилюминофоров-реагентов;
- б) значительное сокращение расхода реагента;
- в) высокая технологичность изготовления;
- г) малая себестоимость изделий при массовом производстве и др.

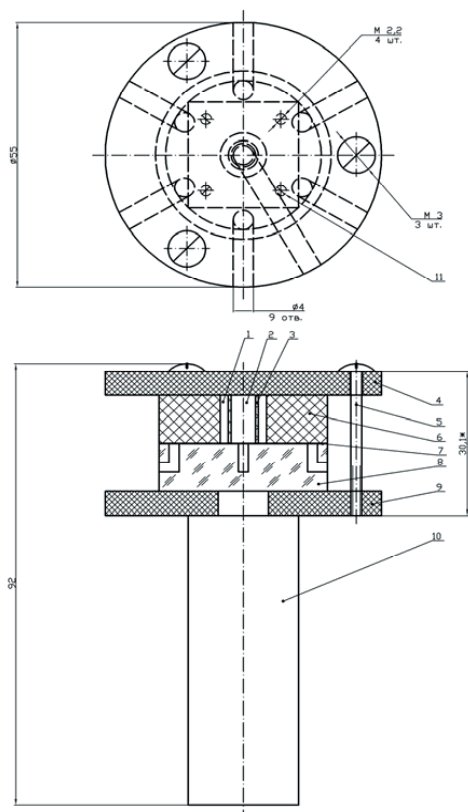


Рис. 3. Конструкция сенсорного устройства:
 1 – вспомогательный электрод-кольцо; 2 – рабочий электрод диск с модифицированной торцевой поверхностью; 3 – втулка изоляционная; 4 – крышка;
 5 – винт стягивающий; 6 – подложка держатель электродов; 7 – прокладка; 8 – подложка; 9 – шайба уплотняющая; 10 – модуль ФЭУ; 11 – винт крепежный для модуля ФЭУ

Главной отличительной особенностью предложенного детекторного элемента будет являться надежность сенсора, экспрессность анализа, селективность выявления пестицидов в следовых количествах [6].

5. Выводы

В работе рассмотрена возможность определения опасных для здоровья органических соединений – пестицидов с помощью нанофотонного сенсорного устройства, использующего явление электрохемилюминесценции. Исходя из проведенного теоретического обзора можно сделать вывод о целесообразности использования в качестве активного элемента сенсорного устройства полупроводниковые наноматериалы для определения пестицидов в воде.

Работа выполнена в рамках международного проекта №5067 Украинского Научно-Технологического центра.

Литература

1. Саловарова В.П. Введение в биохимическую экологию / В.П. Саловарова, А.А. Приставка, О.А. Берсенева; учебное пособие.-Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2007. – 159 с.
2. Г.Л. Шарипов, А.И. Волошин, В.П. Казаков, Г.А. Толстиков Хемилюминесцентная окислительная деструкция пестицидов / Г.Л. Шарипов – Уфа, 1989г. – 22 с
3. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика. Методы хроматографии и капиллярного электрофореза / Ю. Беккер.- М.: Издательство: Техносфера, 2009.-472 с.
4. Галайченко Е.Н. К возможности использования квантовых точек в качестве детекторных элементов нанотехнологических оптических сенсоров / Е.Н.Галайченко, Н.Н. Рожицкий // Радиотехника. – 2008. №153. – с. 90-95.
5. Galaichenko O.M. Electrochemiluminescence nanoanalytical device for diagnostics of infectious diseases / O.M. Galaichenko, M.M. Rozhitskii //Ukrainian-German Symposium on Nanobiotechnology, December 14-16, 2006. – Kyiv: Thesis. – Kyiv. – 2006. – P.63.
6. Галайченко О.М. Квантові точки CdTe – детекторні елементи нанотехнологічних оптичних сенсорів / О.М. Галайченко, М.М. Рожицький // 3-й Міжнародний радіоелектронний форум «Прикладна електроніка. Состояние и перспективы развития».Актуальные проблемы биомедицины: Сб. материалов форума, 22 – 24 октября 2008 г. Харьков. Харьков: ХНУРЕ. – 2008.- Т.4. – с.319-321.