

МОНИТОРИНГ ФЛУОРЕСЦЕИНА В ПЛАСТОВЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

А.А.ДУДКИНА, М.А.ГАВРИЛЕНКО

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет"
E-mail: ann.star1207@gmail.com

Перспективным направлением развития методов контроля различных объектов является создание оптических сенсоров, преимуществами которых являются низкая стоимость, возможность миниатюризации и автоматизации контроля. Среди оптических сенсоров особый интерес представляют оптоды. Их действие основано на твердофазной экстракции целевого вещества с последующим изменением цвета или интенсивности флуоресценции при обнаружении аналита, что позволяет получить легко измеряемый аналитический сигнал. Как правило, оптод представляет собой твердый носитель с иммобилизованным реагентом. Нами предложено использовать прозрачную полиметакрилатную матрицу для иммобилизации реагентов без потери их способности вступать в аналитическую реакцию с определяемым веществом, сопровождающуюся оптическим эффектом с сохранением прозрачности носителя [1–3].

Разработан способ определения флуоресцеина на полиметакрилатном оптоде при сокращении времени анализа за счет исключения стадии пробоподготовки и улучшения воспроизводимости результата. Результат получен за счет комбинирования твердофазной экстракции, включающей взаимодействие между полимерной матрицей со сшитой внутренней структурой и веществом, последующее отделение матрицы от раствора и оценку концентрации флуоресцеина. В качестве полимера применяют прозрачную полиметакрилатную матрицу, аналитический сигнал представляют в виде интенсивности полосы флуоресценции при 440 нм, количественную и/или качественную оценку количества экстрагированного флуоресцеина проводят по градуировочному графику. Такое обнаружение возможно вследствие взаимодействия флуоресцеина с эфирными группами полиметилметакрилата и его экстракции в полимерную матрицу.

Условия взаимодействия флуоресцеина с полиметакрилатной матрицей определены в результате изучения изменения интенсивности полосы флуоресценции при 440 нм от концентрации при различном времени контакта с раствором аналита объемом 10–50 мл. Установлено, что оптимальное значение pH раствора аналита для экстракции в полиметакрилатную матрицу и образования окраски соответствует 9. С увеличением времени контакта диапазон линейного характера зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации снижается, но при этом возрастает чувствительность к малым концентрациям. Поэтому в качестве условий определения флуоресцеина выбраны время контакта 15 мин при pH 9 раствора.

Для проведения анализа внутрь шприца объемом 20 мл помещали пластинку 4x5 мм прозрачной полиметакрилатной матрицы, затем шприц опускали в пластиковую жидкость таким образом, чтобы можно было отобрать смесь фракций объемом 10 мл. После отбора впускали небольшое количество воздуха 2–4 мл в шприц для того, чтобы было удобно встряхивать шприц, содержащий пластинку с анализируемым раствором. После 15-минутного встряхивания сливали анализируемый раствор, вынимали пластинку полиметакрилатной матрицы, высушивали ее фильтровальной бумагой и измеряли интенсивность флуоресценции при 440 нм с использованием серийного спектрофотометрического анализатора Флюорат 02-3М.

Сравнение с эталонным фотометрическим способом проводили следующим образом. Пробу пластовой воды из нефтеперерабатывающей скважины, содержащая флуоресцеин, предварительно отделяли от нефти в делительной воронке, механические примеси удаляли фильтрованием через бумажный фильтр ФОФС-17 "синяя лента". Затем пробу осветляли путем осаждения коллоидных примесей с помощью коагулянта FeCl₃ в щелочной среде. Полученный раствор центрифугировали вместе с осадком при 8–10 тыс. об/мин до тех пор,

пока проба не приобретала прозрачность. В пробу добавляли 3-5 капель 2 н NaOH для получения раствора с pH 9. При этом значительно возрастает интенсивность при максимуме флуоресценции 440 нм, что обеспечивает определение концентрации флуоресцеина в исследуемой пробе (таблица 1).

Предлагаемый способ обеспечивает значительное повышение воспроизводимости определения флуоресцеина в буровой жидкости по сравнению с известным способом за счет концентрирования флуоресцеина в объеме полимерной матрицы. Относительная погрешность определения уменьшилась в среднем в 1.5 раза для концентраций свыше 0,10 мг/л при одновременном исключении стадии пробоподготовки.

Таблица 1 – Сравнительные данные экспериментальной проверки известного и предлагаемого способа в воде (Sr, относительная погрешность определения)

Концентрация флуоресцеина мг/л	Оптод		Флуориметрия раствора	
	Найдено, мг/л	Sr, %	Найдено, мг/л	Sr, %
0.10	0.09±0.02	13	0.10±0.02	16
0.50	0.48±0.03	3.0	0.49±0.05	4.4
Время, мин	65		20	

Для определения флуоресцеина в модельной и буровой жидкости в образец объемом 1 л вносили 0,7 мг флуоресцеина, затем встряхивали на механическом вибрационном смесителе со скоростью встряхивания 30 вибраций в минуту в течение 15 минут для равномерного распределения вещества. Затем проводили определение по разработанной методике (таблицы 2, 3).

Таблица 2 – Результаты определения флуоресцеина в буровой жидкости ($n=3\div 4$, $P=0,95$)

Метод	Время, мин	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Оптод	20	0,70	0,77±0,11
Флуориметрия раствора	65	0,70	0,72±0,24

Таблица 3 – Результаты определения флуоресцеина с концентрацией 8 мкг/л в водно-углеводородной эмульсии ($n=3\div 4$, $P=0,95$)

Метод	Время, мин	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
Оптод	20	8,0	7,6±1,1
Флуориметрия раствора	65	8,0	7,8±1,7

Коэффициент корреляции между аналитическим сигналом и концентрацией флуоресцеина натрия составляет 0,9999 в области 0,5 – 120 мкг/л и снижается до 0,998 при более низких концентрациях, что затрудняет анализ. Таким образом, рекомендуемый диапазон определения флуоресцеина составляет 0,5 – 50 мкг/л и ниже.

Список литературы

1. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое иодометрическое определение нитрита и селена (IV) с использованием полиметакрилатной матрицы // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – №5. – С. 546–560.
2. Gavrilenko N.A., Volgina T.N., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor for determination of thiocyanate in fossil and drill waters // Mendeleev Communication. – 2017, –V.27. – P. 529–530
3. Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A. Novel colorimetric sensor for determination of low molecular heparin // Mendeleev Communication. – 2017, –V.27. – P. 419–420