

ванный контроль качества // Стандарты и качество. – 1970. – № 11. – С. 39 – 42. **6. Кнеллер В.Ю.** Об определении и специфике автоматического контроля // Автоматика и телемеханика. – 1962. – № 4. – С. 509 – 518. **7. Большевцев А. Д.** О категориях метрологии и их трактовках // Измерительная техника. – 1990. – № 5. – С. 69 – 70.

*Поступила в редколлегию 17.03.08*

УДК 543.426:547.53

**Н.А. АВРАМЕНКО, В.А. ДИОРДИЦА, А.П. ОМЕЛЬНИК,**  
**В.В. ЛЕВЕНЕЦ**, канд. физ.-мат. наук,  
**Н.П. УСИКОВ**, Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ

## **ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Показано застосування вдосконаленого аналітичного спектрально-люмінесцентного комплексу "Арома-34" для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), і в першу чергу забруднювача I класу небезпеки бенз-3,4-пирена (головного індикатора вмісту ПАУ в екологічному моніторингу навколишнього середовища), з використанням методу квазілінійчастих спектрів (КЛС). З метою поліпшення метрологічних характеристик установки враховувалося накладення аналітичних ліній різних порядків дифракції у видимій області фотолюмінесценції для установок подібного класу. Визначені інтенсивності ліній бенз-3,4-пирену й 1,12-бензперилену у другому порядку дифракції, які можуть впливати на ідентифікацію й точність визначення інших речовин.

Application of perfected analytical spectral-luminescence complex «Aroma-34» for determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), earliest pollutant of I class of danger benz-3,4-pierene (the main indicator of maintenance PAH at the ecological monitoring of environment) with using methods of quasilinear spectrum (QLS) is shown. In aim of improvement metrological description of setting imposition analytical lines different order of diffraction of visible regions photoluminescence for similar settings is take into account. Intensity of lines benz-3,4-pierene and 1,12-benzperilene at diffraction order two having an influence at the identification and accuracy adjectives at the other substances is determination.

### **Введение.**

Усиление внимания к проблемам окружающей среды и сохранения здоровья населения вызывает необходимость постоянного мониторинга загрязнителей, среди которых большую опасность представляют органические вещества – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1 – 3]. Ос-

новным источником поступления ПАУ в биосферу является сжигание органического топлива. Заметный вклад в загрязнение атмосферы больших городов вносит автотранспорт, основу которого в Украине в настоящее время составляют автомобили с бензиновыми карбюраторными двигателями. Все это приводит не только к загрязнению воздуха, воды, почвы, но и к таким последствиям, которые в дальнейшем могут привести и к изменениям климата.

ПАУ по степени убывания канцерогенности располагаются в ряд, первые места в котором занимают бенз-3,4-пирен, дибенз-1,2,5,6-антрацен, дибенз-1,2,5,6-фенантрен, дибенз-1,2,3,4-фенантрен, дибенз-1,2,3,4-пирен, дибенз-3,4,9,10-пирен и другие. Наиболее опасным ПАУ признан бенз-3,4-пирен (вещество I класса опасности) из-за степени его влияния на здоровье и практически постоянного присутствия в воздухе, почве, воде открытых водоемов. Именно поэтому на бенз-3,4-пирен прежде всего разработаны предельно допустимые концентрации (ПДК), которые составляют для атмосферного воздуха  $0,001 \text{ мкг/м}^3$ , воздуха рабочей зоны –  $0,15 \text{ мкг/м}^3$ , воды –  $0,005 \text{ мкг/л}$ , почвы –  $20 \text{ мкг/кг}$  [3, 4]. Причины канцерогенности ПАУ связаны с известными локальными областями активности молекул этих веществ [5].

Одним из наиболее эффективных аналитических методов, описанных в [6 – 8], для исследования тонкой структуры сложных органических молекул в задачах исследования канцерогенности, а также надежного мониторинга окружающей среды, является метод измерения флуоресценции и фосфоресценции, индуцированных внешним излучением. В настоящее время широкое распространение получил метод на основе эффекта Шпольского [9, 10] – измерения квазилинейчатых спектров (КЛС) флуоресценции и фосфоресценции сложных молекул в твердых растворах при низких температурах (например, температурах жидкого азота и гелия). На основе этого эффекта некоторыми авторами составлены справочные данные по длинам волн и интенсивностям флуоресценции и фосфоресценции для многих типов органических молекул [11]. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят уточнить энергии и интенсивности аналитических линий при разных условиях измерений, то есть в разных растворителях и совокупностях самих растворенных органических веществ.

Для проведения таких исследований нами был использован модернизированный аналитический спектральный комплекс “Арома-34”. Перед проведением систематических измерений были определены особенности установ-

ки при измерении флуоресценции и фосфоресценции ПАУ при низких температурах, имеющие общий характер для установок такого типа и влияющие на метрологические характеристики.

### **Экспериментальная часть.**

В первом варианте измерительный комплекс был создан на основе установки КСВУ-23. Затем в процессе модернизации с целью улучшения параметров измерений в систему возбуждения была установлена дополнительно еще одна установка КСВУ-23, монохроматор которой

МДР-23 выполняет роль эффективного узкополосного фильтра. В модернизированный комплекс входят следующие основные узлы: ультрафиолетовый источник ДРТ-230 или аналогичный ему; стеклянный сосуд Дьюара; два монохроматора МДР-23; фотоэлектронные умножители типа ФЭУ-100 и ФЭУ-62; источники питания; контроллер связи и управления с помощью ПК блоков питания, исполнительных механизмов и регистрации сигнала; регистрирующие блоки и ПК. Весь оптический путь от источника возбуждения до детектора полностью экранируется от случайных засветок. Минимальный шаг сканирования при измерении составляет 0,1 нм. Разработанный и введенный в действие в процессе модернизации комплекса контроллер позволяет автоматизировать измерения и эффективно управлять всеми периферийными устройствами комплекса, оптимально обрабатывать сигнал с ФЭУ с помощью ПК. При необходимости для очень малых концентраций на уровне предела обнаружения предусмотрено оперативное увеличение времени экспозиции на каждом шаге сканирования и увеличение чувствительности к сигналу. Схема комплекса приведена на рис. 1.

Растворы ПАУ готовятся для анализа путем экстрагирования в н-гексане в аппарате Сокслета, концентрированием и окончательным растворением в растворителе до необходимого объема 4 мл [12]. Пробирка с образцом помещается в жидкий азот и выдерживается 2 – 3 мин. до полного устойчивого замерзания.

Необходимая для анализа спектральная полоса возбуждения от источника выделяется первым монохроматором и фокусируется на образце. Индуцированное и рассеянное излучение регистрируется на выходе второго монохроматора с полным исключением фоновой засветки от случайных источников.

В связи с применением различных дифракционных решеток на разных диапазонах длин волн при измерениях необходимо знать, особенно при ис-

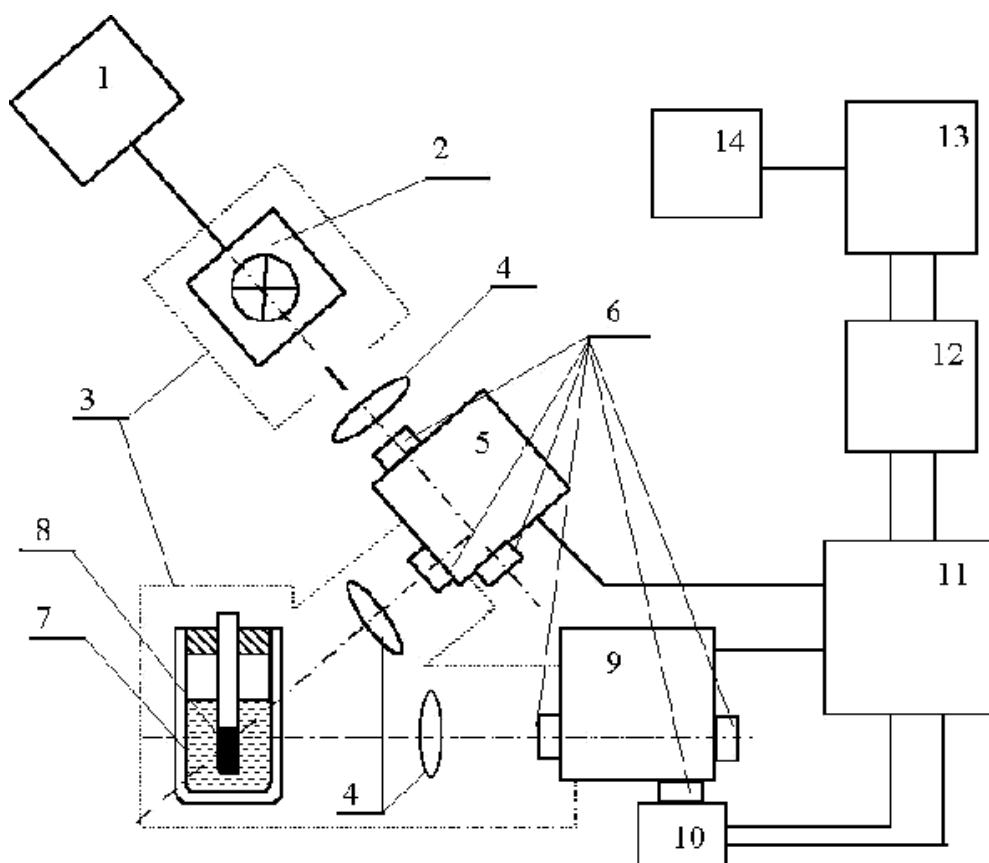


Рис. 1. Схема комплекса:

- 1 – блок питания источника; 2 – источник возбуждения;  
 3 – экран; 4 – линзы; 5 – первый монохроматор; 6 – щели монохроматоров;  
 7 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 8 – пробирка с образцом;  
 9 – второй монохроматор; 10 – ФЭУ; 11 – электронная стойка; 12 – контроллер;  
 13 – персональный компьютер; 14 – печатающее устройство.

пользовании двух монохроматоров, интервалы порядков дифракции для данного типа дифракционной решетки. Использовались три типа дифракционных решеток:

– 1200 штр./мм (1200-I) – рассчитана на спектральное разложение по длине волны фотонов с преимущественной интенсивной концентрации энергии в диапазоне  $\lambda \sim 200 - 500$  нм с максимальной интенсивностью при  $\lambda \sim 250$  нм;

– 1200 штр./мм (1200-II) – диапазон  $\lambda \sim 350 - 1000$  нм с максимальной интенсивностью при  $\lambda \sim 500$  нм;

– 600 штр./мм – диапазон  $\lambda \sim 700 - 2000$  нм с максимальной интенсивностью при  $\lambda \sim 1000$  нм.

Анализ спектральных свойств дифракционных решеток, проведенный на

основе измерений спектра источника с непрерывным излучением, установил следующие интервалы разных порядков дифракции для фотонов видимой области люминесценции.

Решетка 1200-I:

1-й порядок дифракции –  $\lambda \sim 390 - 840$  нм;

2-й порядок дифракции –  $N_{\text{счет.}} \sim 790 \dots > 1020$  ( $N_{\text{счет.}}$  – показания счетчика монохроматора,  $N_{\text{счет.}} = 1020$  – максимально возможное положение счетчика).

Решетка 1200-II:

1-й порядок дифракции –  $\lambda \sim 390 - 840$  нм;

2-й порядок дифракции –  $N_{\text{счет.}} \sim 790 \dots > 1020$  ( $N_{\text{счет.}}$  – показания счетчика монохроматора,  $N_{\text{счет.}} = 1020$  – максимально возможное положение счетчика).

Решетка 1200-III:

1-й порядок дифракции –  $\lambda \sim 390 - 840$  нм;

2-й порядок дифракции –  $N_{\text{счет.}} \sim 770 \dots > 1020$ .

Решетка 600 штр./мм:

1-й порядок дифракции –  $\lambda \sim 400 - 800$  нм;

2-й порядок дифракции –  $N_{\text{счет.}} \sim 780 - 1400$ ;

3-й порядок дифракции –  $N_{\text{счет.}} \sim 1340 \dots > 2040$ ;

4-й порядок дифракции –  $N_{\text{счет.}} \sim 1760 \dots > 2040$ ; (для решетки 600 штр./мм показания счетчика умножаются на два).

Проведенный анализ показывает, что уже для видимого диапазона существует перекрывание различных порядков дифракции. Так, для дифракционной решетки 1200-II перекрывание первого и второго порядков составляет значительный диапазон  $\Delta\lambda \sim 70$  нм. Поэтому при реальных измерениях всегда необходимо учитывать возможность появления пиков иных, кроме первого, порядков дифракции от аналитических линий. С другой стороны, в случае исследования многокомпонентных проб часто происходит наложение аналитических линий (к тому же, очень разных интенсивностей) флуоресценции разных ПАУ в первом порядке дифракции. В таких случаях может оказаться целесообразным проводить измерения более длинноволновой флуоресценции. Согласно [11] линии флуоресценции многих ПАУ имеют длины волн более 600 нм. Кроме того, линии флуоресценции и фосфоресценции других органических веществ находятся еще ближе к ИК области [13]. Поэтому на примере данной установки рассмотрим роль вторых

порядков дифракции линий источника возбуждения и флуоресценции ПАУ для области флуоресценции органических веществ.

На рис. 2а показан спектр линий ртути источника возбуждения в первом порядке дифракции при применении одного монохроматора [3] и широкополосного фильтра УФС-6. Спектры источника получены при измерении рассеянного от пробирки с образцом и сосуда Дьюара излучения источника возбуждения. На рис. 2б – спектры источника возбуждения во втором порядке дифракции при этих же условиях и при применении двух монохроматоров, когда первый из них применяется в качестве эффективного узкополосного фильтра.

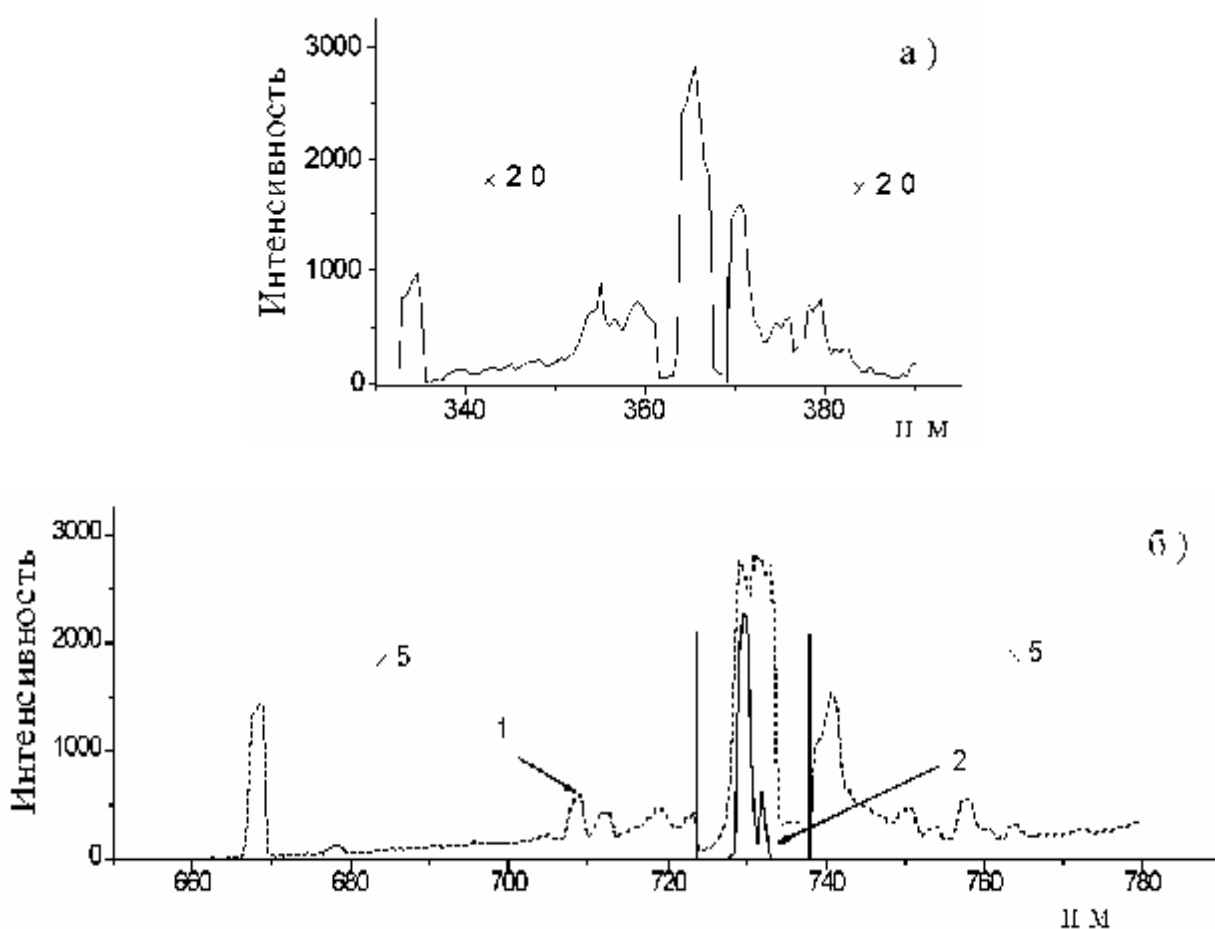


Рис. 2. Спектр рассеянного излучения источника возбуждения:

- а) в первом порядке дифракции для схемы с одним монохроматором;
- б) во втором порядке дифракции, 1 – схема с одним монохроматором, 2 – схема с двумя монохроматорами.

На рисунке видно, что в случае широкополосного фильтра и одного монохроматора ширина полосы пропускания составляет  $\sim 330 - 400$  нм ( $\Delta\lambda \sim 70$  нм) в первом порядке дифракции, что приводит к очень широкой

«паразитной» с точки зрения возможного появления линий флуоресценции веществ многокомпонентной пробы полосе  $\sim 660 - 800$  нм ( $\Delta\lambda \sim 140$  нм – в два раза более широкой) во втором порядке дифракции в этой области спектра.

Применение первого монохроматора в качестве фильтра приводит к резкому сужению в 28 раз «паразитной» полосы  $\sim 728 - 733$  нм ( $\Delta\lambda \sim 5$  нм). Величина «освобожденного» диапазона составляет, таким образом,  $\sim 135$  нм в той области, в которой могут быть аналитические линии триплетных уровней флуоресценции. Отметим также, что второй порядок дифракции дает возможность лучше идентифицировать линии в мультиплете источника возбуждения.

Негативную роль второго порядка дифракции можно оценить при измерении спектров флуоресценции ПАУ. Так, на рис. 3а представлены спектры бенз-3,4-пирена и 1,12-бензперилена в первом порядке дифракции, на рис. 3б – спектры бенз-3,4-пирена и 1,12-бензперилена во втором порядке дифракции (концентрация обоих веществ в н-гексане равна 0,5 мкг/4мл). Видно, что «паразитная» по отношению к линиям флуоресценции полоса во втором порядке дифракции составляет для этих ПАУ  $\sim 800 - 870$  нм ( $\Delta\lambda \sim 70$  нм) со значительной интенсивностью главных линий мультиплета.

Для данного комплекса были определены метрологические параметры для определения содержания бенз-3,4-пирена. Для этого использовался метод внешнего стандарта, а градуировочная прямая строилась по стандартным растворам в диапазоне концентраций 0,01 – 0,5 [мкг/4мл] бенз-3,4-пирена в н-гексане. Индуцированное излучение после рассеяния на дифракционной решетке 1200-Г регистрировалось с помощью ФЭУ-100.

По полученным значениям интенсивностей на линии 402,1 нм по методу наименьших квадратов была рассчитана линейная зависимость «концентрация (С) – интенсивность (I)»:

$$C[\text{мкг/4мл}] = (1,802 \cdot I + 769,1) \cdot 10^{-5}$$

Относительное стандартное квадратическое отклонение рассчитывалось по 4 – 7 измерениям для каждого образца (при 5 – 6 образцах в каждой точке концентрации) и составляет не более 6 % в выбранном диапазоне концентраций [12]. Предел обнаружения методики на данном комплексе составляет  $\sim 10^{-10}$  г/мл.

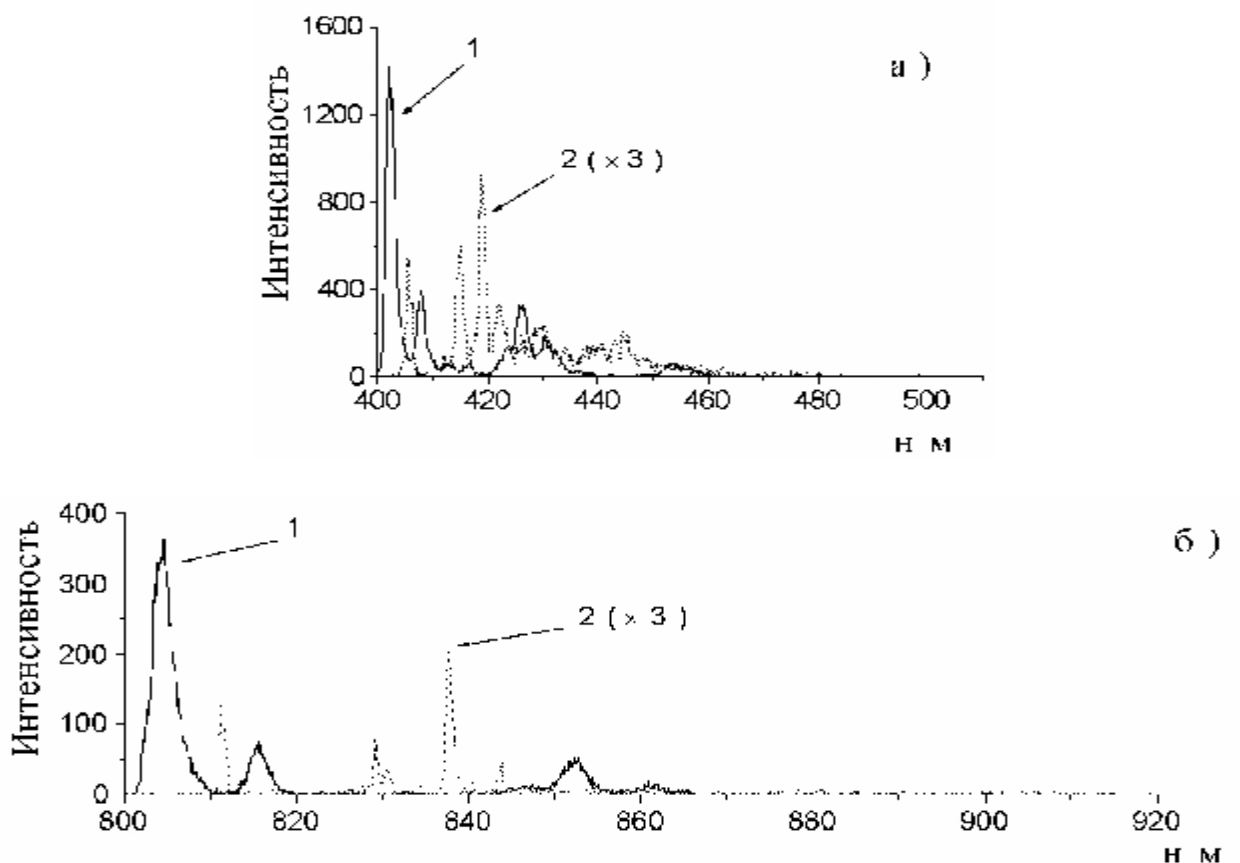


Рис. 3. Спектр флуоресценции бенз-3,4-пирена (1) и 1,12-бензперилена (2):  
 а) в первом порядке дифракции; б) во втором порядке дифракции.

### Выводы.

Применение в методе определения КЛС флуоресценции и фосфоресценции ПАУ и других органических веществ при низких температурах двух монохроматоров, первый из которых является эффективным узкополосным фильтром, приводит к значительному уменьшению «паразитного» диапазона в области фосфоресценции ПАУ и других органических веществ по сравнению с применением одного монохроматора и широкополосного фильтра, что улучшает метрологические возможности анализа в задачах экологии, медицины и биофизики. Однако появление в этой же области достаточно интенсивных линий второго порядка дифракции части самих анализируемых веществ в случае многокомпонентной пробы требует учитывать это при идентификации и количественном определении веществ.

**Список литературы:** 1. Методические рекомендации по исследованию выбросов канцерогенных углеводородов в атмосферу от парогенераторов тепловых электростанций. / М.Г. Шандала. – МЗ УССР. – К., 1982. – 16 с. 2. Санитарно-химические исследования на промышленных предприятиях / Методические указания МЗ СССР. – М., 1976. – 295 с. 3. Диордица В.А., Левенец В.В.



Бенз(а)пирен и другие циклические ароматические углеводороды как загрязнители окружающей среды. Х.: ННЦ ХФТИ, 2004. – 18 с. – (Препринт ННЦ ХФТИ; 2004-03). **4.** Усиков Н.П., Авраменко Н.А., Левенец В.В., КолотВ.Я. Спектрально-люминесцентный анализ бенз(а)пирена. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1998. – № 5(71). – С. 97. **5.** Пюльман Б. Электронная биохимия / Пер. с франц. Д. Арнольд. – М.: Наука, 1966. – 104 с. **6.** Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Наука, 1989. – 199 с. **7.** Спектроскопия фотопревращений в молекулах. // И.А.Акимов, Ф.И. Вилесов и др. – Л.: Наука, 1977. – 312 с. **8.** Булычев А.А., Верхотуров В.Н., Гуляев Б.А. и др. Современные методы биофизических исследований. М.: Высшая школа, 1988. – 360 с. **9.** Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климов Л.А. Спектр флуоресценции коронена в замороженных растворах. // ДАН СССР. – 1952. – Т. 87, № 6. – С. 935 – 938. **10.** Романовская Г.И., Королев С.В., Узикова О.А. Определение ароматических соединений в бинарных смесях по синхронным, асинхронным и контурным спектрам флуоресценции. // ЖАХ. – 1992. – Т. 47, № 12. – С. 1976 – 1982. **11.** Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А., Вальдман М.М. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции. М.: Изд-во МГУ, 1978. – 177 с. **12.** СТП ННЦ ХФТИ 74.3-027. Методика определения содержания 3,4-бензпирена в выбросах предприятий и атмосферном воздухе. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2006. – 13 с. **13.** Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф. Дискретные спектры люминесценции больших органических молекул и их применения. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1991. – Т. 54, № 3. – С. 383 – 395.

*Поступила в редколлегию 05.03.08*

УДК 504

**О.М. ПРОСКУРНЯ**, канд. техн. наук,  
**І.В. ГУРЕНКО**, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»,  
**Ю.М. ЛАНТУХ**, ВАТ «Фармак»

## **ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕДУРИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ НА ПІДПРИЄМСТВІ ПРИ ФОРМУВАННІ ЕКОЛОГІЧНОЇ ПОЛІТИКИ**

У статті наведено опис основного елементу системи екологічного управління підприємством – визначення та ідентифікації екологічних аспектів підприємства як причин утворення різного характеру впливів на навколишнє середовище й робочу зону при виробництві продукції.

Description of basic element of the system of ecological management an enterprise is resulted in the article – determination and authentication of ecological aspects of enterprise as reasons of formation of different character of influences on an environment and working area at the production of goods.

У промислово розвинутих країнах політика в сфері використання відходів, головним чином, орієнтована на зменшення кількості відходів, що утво-