



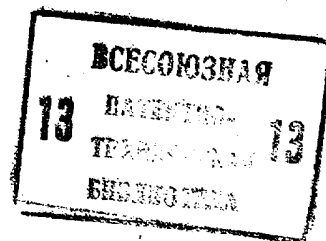
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1165988** **A**

4(51) G 01 N 33/18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

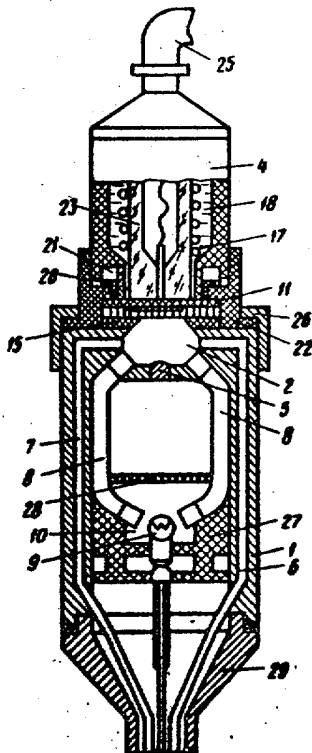
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3574073/28-13
(22) 01.04.83
(46) 07.07.85. Бюл. № 25
(72) Д.В.Савенко
(71) Всесоюзный научно-исследовательский институт по охране вод
(53) 628.314(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР № 855497, кл. G 01 N 33/18, 1979.

(54) (57) 1. ФОТОАКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ДЛЯ ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ

ЖИДКОСТИ, содержащий детектирующий электрод, биологический индикатор и блок подвода контролируемой жидкости и света, отличающийся тем, что, с целью сокращения времени измерения, биологический индикатор выполнен в виде двух слоев, причем один слой со стороны электрода представляет собой газопроницаемую пленку, а другой - диализную мембрану, содержащую цилиндрическую полость для энзима.



Фиг. 1

(19) **SU** (11) **1165988** **A**

2. Датчик по п. 1, отличающийся тем, что диаметр иммобилизованного энзимного слоя гидробионтов и диаметр отверстия направляющей светового потока определяют по соотношению

$$d_c = d_n = (0,2-0,5)d_3,$$

где d_c - диаметр иммобилизованного слоя, мм;

d_n - диаметр отверстия направляющей светового потока, мм;
 d_3 - диаметр электролитического канала детектирующего электрода, мм.

3. Датчик по п. 1, отличающийся тем, что газопроницаемая пленка выполнена толщиной 5-10 мкм.

1
 Изобретение относится к устройствам для исследования химических свойств веществ, точнее к анализу воды методом биотестирования с использованием микроводорослей и может быть использовано в лабораторных и полевых условиях при оценке токсичности различных источников загрязнения водных объектов, а также при определении очагов загрязнения в морях и океанах.

Цель изобретения - сокращение времени измерения.

Снизу на воспринимающей поверхности детектирующего электрода непосредственно установлен биологический индикатор так, что его газопроницаемая пленка обращена к воспринимающей поверхности, что позволяет значительно уменьшить динамическую ошибку, а следовательно, повысить точность оценки. Это обусловлено двумя основными факторами. Прежде всего воспринимающая поверхность детектирующего электрода не контактирует ни со слоем микроводорослей, ни с контролируемой жидкостью, так как она отделена от них газопроницаемой пленкой. Следовательно, воспринимающая поверхность не подвержена биообрастанию и появлению других труднорастворимых пленок, существенно влияющих на процессы в приэлектродных слоях, и находится всегда в готовом рабочем состоянии. Смена биологического индикатора также не сказывается на готовности воспринимающей поверхности. Вторым не менее важным фактором является инерционность детектирующего электрода, определяемая в основном структурой приэлектродного слоя, в

2
 данном случае структурой биологического индикатора. Эта структура от измерения к измерению остается строго постоянной, так как биологические индикаторы обладают абсолютной идентичностью. Газопроницаемая пленка не вносит искажений в динамические характеристики при смене биологического индикатора, так как константы скоростей реакции остаются строго одинаковыми.

Проницаемая для ионов и света диализная мембрана выполнена, например, из бумажного фильтра или сетки фитопланктона, а газопроницаемая пленка, например, из полиэтилена толщиной 5-10 мкм. Выполнение диализной пленки в виде бумажного фильтра или сетки обеспечивает качественную иммобилизацию энзимного слоя гидробионтов, от которой во многом зависят физиологические состояния биологического индикатора. Эта задача очень важна при подготовке строго одинаковых биологических индикаторов. Диализная мембрана обеспечивает надежный односторонний контакт с контролируемой жидкостью, удерживая при этом в одном положении иммобилизованный энзимный слой микроводорослей. Этим повышается точность оценки. Кроме того, диализная мембрана, проницаемая для искусственного света, обеспечивая возможность равномерного освещения слоя гидробионтов при включенном источнике света. Выполнение газопроницаемой пленки, например, из полиэтилена обеспечивает удержание и фиксацию иммобилизованного энзимного слоя микроводорослей в процессе его

работы и при транспортировке. Она проницаема для кислорода, выделяемого в процессе фотосинтеза, а также для света, необходимого при длительном хранении биологического индикатора в определенных условиях. Этим достигается сохранность индикатора и его основных характеристик. Нижний предел газопроницаемой пленки 5 мкм обусловлен максимальной газопроницаемостью, которая является функцией толщины пленки и отсутствие влияния на процессы в приэлектродном слое. Верхний предел обусловлен инерционностью, когда детектирующий электрод успевает определять скорость изменения кислорода в иммобилизованном энзимном слое без динамической погрешности.

Диаметр иммобилизованного энзимного слоя гидробионтов и диаметр отверстия направляющей светового потока определяют по соотношению

$$d_c = d_n = (0,2-0,5)d_s,$$

где d_c - диаметр иммобилизованного слоя, мм;

d_n - диаметр отверстия направляющей светового потока, мм;

d_s - диаметр электролитического канала детектирующего электрода, мм.

Выбор соотношения $d_c = d_n$ приводит к тому, что световой поток полностью, как это и требуется, поглощается иммобилизованным энзимным слоем гидробионтов, не попадая на воспринимающую поверхность электрода. Этим исключается часто встречающееся явление фототоков и повышается точность измерения. Кроме того, не происходит нагрев воспринимающей поверхности и элементов детектирующего электрода. Одновременно обеспечивается доступность контакта иммобилизованного энзимного слоя гидробионтов через диализную мембрану с контролируемой жидкостью по всей его плоскости. Выбор соотношения $d_c = (0,2-0,5)d_s$ обусловлен исключением попадания кислорода из иммобилизованного энзимного слоя в электролит детектирующего электрода, например, электрохимического датчика растворенного кислорода. Нижний предел определяется производительностью по кислороду иммобилизованного энзимного слоя и нижним пределом чувствительности детектирующего

электрода. Относительное увеличение, например обоих диаметров при сохранении их отношения по предельному минимальному значению также невозможно, так как при этом увеличиваются все габаритные размеры и влияние детектирующего электрода на процессы газообмена. Верхнее значение соотношений обеспечивает предельный случай, когда инерционность детектирующего электрода остается на том уровне, который позволяет достоверно следить за изменением кислорода в иммобилизованном энзимном слое гидробионтов. При этом соотношении кислород энзимного слоя не влияет на динамические характеристики детектирующего электрода, что позволяет повысить точность измерения фотосинтеза и дыхания и приводит к повышению точности оценки токсичности.

На фиг. 1 изображен фотоактивный электрохимический датчик для оценки токсичности жидкостей, разрез; на фиг. 2 - воспринимающая поверхность детектирующего электрода с биологическим индикатором и направляющей светового потока; на фиг. 3 - форма получения и обработка результатов измерения датчиком.

Фотоактивный электрохимический датчик для оценки токсичности жидкостей (фиг. 1) содержит три блока: детектирующий электрод, биологический индикатор и блок подвода контролируемой жидкости и света, и состоит из составного корпуса 1, в котором расположена камера 2, ограниченная сверху воспринимающей поверхностью 3 детектирующего электрода 4, снабженная термистором 5, впускной 6 и выпускной 7 трубками и соединенная световодами 8 с источником 9 света, который установлен в изолированной от камеры 2 и детектирующего электрода 4 полости 10 корпуса 1. Непосредственно на воспринимающую поверхность 3 детектирующего электрода 4 установлен биологический индикатор 11, выполненный в виде иммобилизованного в проницаемую для ионов и света диализную мембрану 12 (фиг. 2) энзимного слоя 13 гидробионтов, например микроводорослей, закрытого газопроницаемой пленкой 14.

Между биологическим индикатором 11 и камерой 2 установлена направляющая 15 светового потока.

Детектирующий электрод 4, в качестве которого можно использовать, например, электрохимический датчик растворенного кислорода, расположен в верхней части корпуса 1 и включает катод 16, анод 17, электролит 18, закрытые полимерной мембраной 19, которая посредством шайбы 20, резиновой прокладки 21 и фигурной гайки 22 плотно прижимается и равномерно натягивается к торцовой части датчика. Катод 16 вварен в стеклянный стержень 23, образующий в датчике электролитический канал 24.

Электрические выводы детектирующего электрода 4 выполнены через герметизированный кабель 25, который соединен с измерительным блоком (не показан). Детектирующий электрод 4 герметично крепится к корпусу 1 посредством гайки 26.

Источник 9 света 9 закреплен в теплоизоляционной муфте 27, на которой выполнены контактные выводы источника 9 света и термистора 5. Полость 10 изолирована от камеры 2 и детектирующего электрода 4 теплоизоляционной прокладкой 28.

Выводы впускной 6 и выпускной 7 трубок, а также электрические выводы источника 9 света и термистора 5 осуществлены в нижней части корпуса 1 через гайку 29.

Оценка токсичности фотоактивным энзимоэлектрохимическим датчиком осуществляется следующим образом.

Подготовленный заранее биологический индикатор 11 устанавливают газопроницаемой пленкой 14 непосредственно на воспринимающую поверхность 3 детектирующего электрода 4. Затем помещают направляющую 15 светового потока и детектирующий электрод 4 герметично крепят гайкой 26 к корпусу 1. Через впускную 6 трубку контролируемую жидкость подают в камеру 2 и выдерживают ее в течение 10 мин. За это время токсичные вещества проникают через диализную мембрану 12 и воздействуют на клетки микроводорослей энзимного слоя 13. Так как в камере 2 отсутствует естественное освещение, то клетки микроводорослей в этот период поглощают кислород (процесс

дыхания) в иммобилизованном энзимном слое 13, а также кислород контролируемой жидкости, экранируя при этом воспринимающую поверхность 3 детектирующего электрода 4 от проникновения кислорода на его поверхность. За время примерно 2-3 мин показание детектирующего электрода 4 равно нулю (концентрация кислорода на его воспринимающей поверхности равна нулю). Нулевое содержание кислорода используется для калибровки и проверки работоспособности детектирующего электрода 4.

Затем включают источник 9 света. Свет проходит по световодам 8 и равномерно освещает иммобилизованный энзимный слой 13 микроводорослей; начинается процесс фотосинтеза. Клетки микроводорослей продуцируют кислород, который через газопроницаемую пленку 14 попадает на воспринимающую поверхность 3 и измеряется детектирующим электродом 4. Очевидно, что кислород иммобилизованного энзимного слоя 13 может выходить и в контролируемую жидкость. Однако, это практически не происходит, так как градиент концентраций между контролируемой жидкостью и иммобилизованным слоем всегда значительно меньше или равен нулю, в то время как между слоем и воспринимающей поверхностью 3 детектирующего электрода 4 имеет максимальное значение за счет потребления кислорода датчиком.

В зависимости от степени поражения токсическими веществами иммобилизованного энзимного слоя 13 микроводорослей клетки микроводорослей по-разному фотосинтезируют, что выражено в наклоне кривой зависимости изменения кислорода во времени.

При достижении концентрации кислорода в иммобилизованном слое 13, например, 8,9 мг/л источник 9 света выключается (фиг. 3), и происходит последующее потребление кислорода в иммобилизованном слое 13, которое определяется детектирующим электродом 4. При достижении кислорода, например, 2,9 мг/л источник 9 света снова включается и начинается очередное выделение кислорода и его измерение детектирующим электродом 4, цикл повторится. Таким образом, можно получить серию кривых зависимости

скорости фотосинтеза или дыхания во времени при воздействии токсических веществ контролируемой жидкостью. Оценку токсичности производят например, по уменьшению на 50% скорости фотосинтеза или дыхания по сравнению с первоначальным калибровочным значением или по определению времени достижения заданного значения уменьшения скоростей фотосинтеза или дыхания. Для данного примера уменьшение скорости фотосинтеза на 50% происходит за 7,5 мин. Первоначальное калибровочное значение периодически получают, подавая в камеру 2 калибровочную жидкость, например водопроводную воду, которая одновременно промывает камеру 2 и трубки 6 и 7 и определяет указанным методом скорость фотосинтеза и дыхания. Для данного примера (фиг. 3) первоначальная скорость для фотосинтеза выбрана 6 мг/мин, а для дыхания 3 мг/мин. Выбор этой скорости для фотосинтеза может регулироваться интенсивностью освещения иммобилизованного энзимного слоя 13. Периодичность получения калибровочного значения определяется состоянием биологического индикатора и составляет, примерно, 1 для 20-30 измерений.

После завершения измерения контролируемую жидкость через выпускную

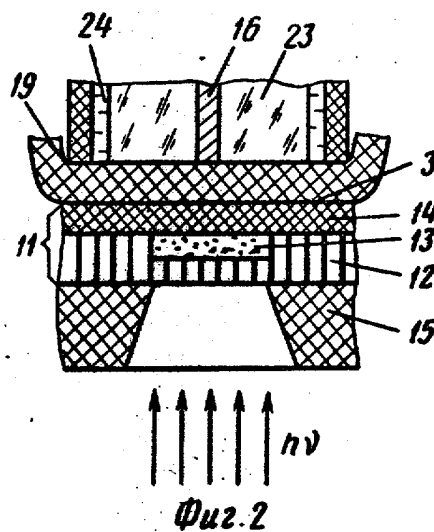
трубку 7 отводят из камеры 2 и измерительный цикл повторяется.

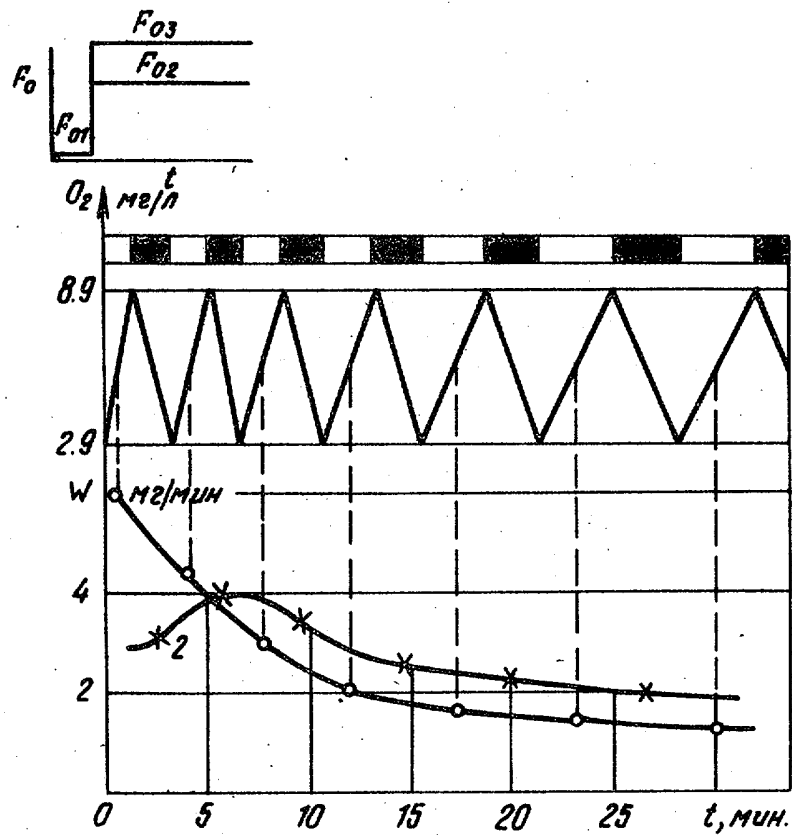
Контролируемая жидкость может иметь различную температуру. Поэтому, измеряя температуру жидкости в камере 2 термистором 5, выполненным в виде бескорпусного транзистора, вводят соответствующие поправки на изменение выходного сигнала детектирующего электрода 4 от температуры.

Предлагаемый энзимозлектрохимический датчик прост в изготовлении, не требует высококвалифицированного персонала для обслуживания. Он может быть использован в переносных лабораторных и промышленных приборах и сигнализаторах при контроле состава сточных вод промышленных предприятий. Если детектирующий электрод 4 отсоединить от корпуса 1, он работает как датчик для определения содержания растворенного кислорода в жидкостях и газах.

Применение предлагаемого датчика позволит значительно упростить и удешевить стоимость анализов по оценке токсичности сточных вод, и достичь единства инструментальной оценки независимо от условий и места измерения.

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения датчика ориентировочно составит 38,2 тыс. руб.





Фиг. 3

Редактор Р. Цицика
 Составитель О. Силантьева
 Техред О. Неце
 Корректор А. Обручар

Заказ 4304/38
 Тираж 897
 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4