

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Ni(II) НА ОСНОВЕ
ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

АВТОРЕФЕФРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы
направления 04.03.01 – «Химия»

Института химии

Алымовой Ольги Витальевны

Научный руководитель

д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

подпись, дата

Саратов 2019

Введение

Актуальность темы. Тяжелые металлы, в том числе никель и его соединения, образовали широкую группу загрязняющих веществ. Они представляют большую опасность для экологии в целом, так как ежедневно проникают в почву с отходами от предприятий, занимающихся цветной металлургией и обработкой металлов, и наносят колоссальный вред. Тяжелые металлы способны накапливаться в живых организмах, что приводит к отравлению и может вызвать различные заболевания и нарушения функции организма. Следует отметить, что прочность химических связей белков и других биологически важных компонентов крови с ионами любого металла достаточна для того, чтобы значительную часть времени своего пребывания в организме металл находился в виде комплекса с белками, аминокислотами и другими биологически активными соединениями. Поэтому при попадании в организм избытка металлов крайне нежелательно. Для контроля содержания данных веществ в объектах окружающей среды создаются тест-методы определения, что очень актуально для промышленных городов. Один из наиболее перспективных методов основан на получении пленок из поливинилхлорида с иммобилизованным органическим реагентом. Его актуальность подтверждает простота эксперимента, высокая чувствительность и широкий диапазон определяемых концентраций.

Цель работы : получение пленок на основе поливинилхлорида с иммобилизованными органическими реагентами и их применение для тест-определения Ni(II).

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Собрать и проанализировать литературные данные по методам определения никеля и тест-средствам.
2. Получить пленки на основе поливинилхлорида с иммобилизованными органическими реагентами на Ni(II): рубеоноводородной кислотой и диметилглиоксимом.

3. Изучить отклик исследуемых иммобилизованных реагентов на Ni(II) при различной величине рН и концентрации реагента в волокне. Выбрать оптимальные условия тест-определения Ni(II).
4. Апробировать полученные тест-средства на модельных сточных водах.

Структура и объем работы. Выпускная бакалаврская работа состоит из введения, обзора литературы, описания материалов исследования, изложения результатов и их обсуждения (3 разделов), заключения и списка литературы, содержащего 23 ссылки. Работа изложена на 55 страницах, содержит 34 рисунка и 5 таблиц.

Основное содержание работы. Во введении обоснована актуальность проделанной работы, поставлена цель и указаны задачи, выполнимые в ходе научно-исследовательской деятельности. В обзоре литературы проанализированы основные тест-методы определения Ni(II).

В разделе 3.1 изучали выбор оптимального рН тест-определения ионов Ni(II). Проводили выбор оптимального рН для того, чтобы установить условия, при которых пленка будет давать максимальный отклик на ионы Ni(II).

3.1.1 Пленки с диметилглиоксимом

На высушенную пленку в ячейки платы для иммуноанализа вносили по 50 мкл соли Ni²⁺ с концентрацией 10⁻³ моль/л, но с различным буферным раствором, затем проводили визуальный анализ полученных результатов. Окраска пленки изменялась в зависимости от рН (рис. 1).



Рисунок 1 – Отклик пленки с ДМГ на ионы Ni(II) при различных значениях рН раствора

Затем определяли цветометрические характеристики пятна. Для этого использовали программу «Фотошоп». Инструментом «Лассо» выделяли пятно, усредняли его цвет и определяли цветометрические параметры R, G, B. Чем насыщеннее окраска пятна, тем ниже значения интенсивности каналов (рис. 2).

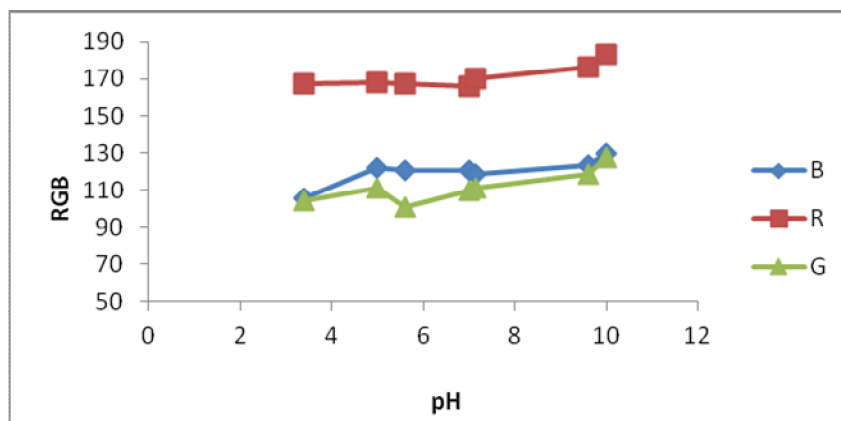


Рисунок 2 – Зависимость показателей RGB от pH раствора при определении Ni(II) пленкой с ДМГ

На основе полученных данных и визуального анализа можно сделать вывод о том, что при определении ионов никеля с использованием пленки, содержащей диметилглиоксим, оптимальным является pH порядка 9,6, обеспечивающий наиболее интенсивную окраску пленки.

Для подтверждения данных исследований на стеклянную подложку наносили 50 мкл пленки и высушивали, после чего добавляли 10 мкл Ni(II) с выбранным pH (рис. 3).



Рисунок 3 – Пленка с ДМГ на часовом стекле с добавкой ионов Ni(II) при оптимальном pH (9,6)

Таким образом, нами получен приблизительный интервал pH, в котором пленки давали наиболее яркий отклик. Далее провели более точное

исследование влияния рН на отклик с использованием буферных растворов шагом в 0,5 (рис. 4,5).

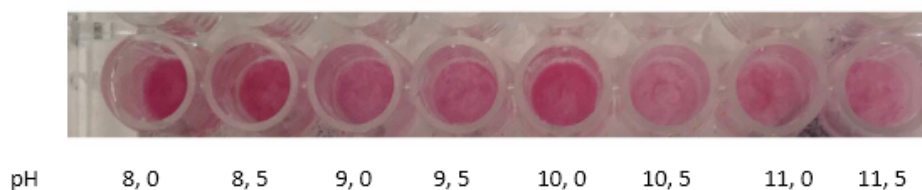


Рисунок 4 - Отклик пленки с ДМГ на ионы Ni(II) при различных значениях рН раствора

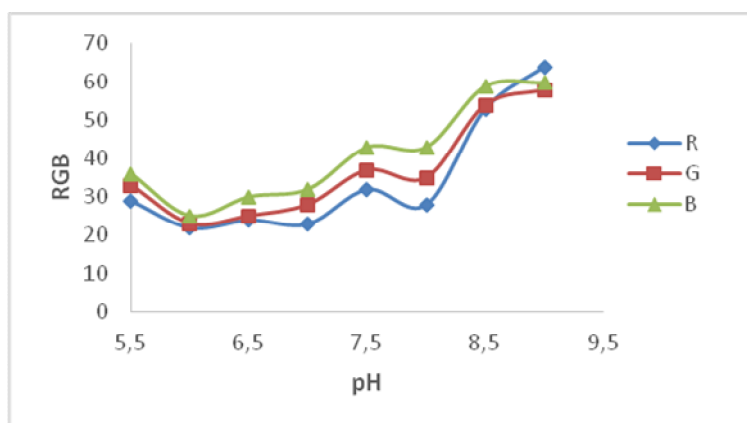


Рисунок 5 - Зависимость показателей RGB от рН для пленки с РК

Из рисунков 4,5 видно, что в интервале рН=8-11,5 пленки с ДМГ дают хороший отклик по всем трем показателям (R,G,B). Наиболее яркий отклик в интервале рН=8,0-8,5. Можно сделать вывод о том, что лучше проводить анализ с данными пленками в слабощелочной среде.

3.1.2. Пленки с рубеановодородной кислотой

Аналогичные исследования проводили с пленками, содержащими рубеановодородную кислоту (рис 6,7).

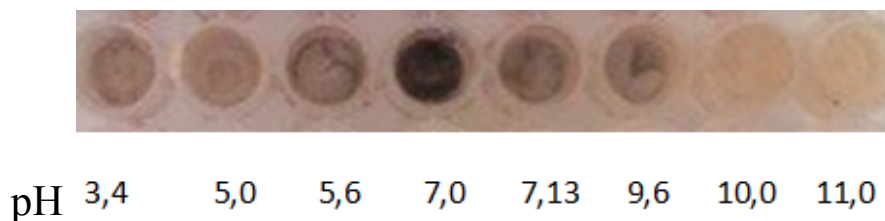


Рисунок 6 - Отклик пленки с РК на ионы Ni(II) при различных значениях рН раствора

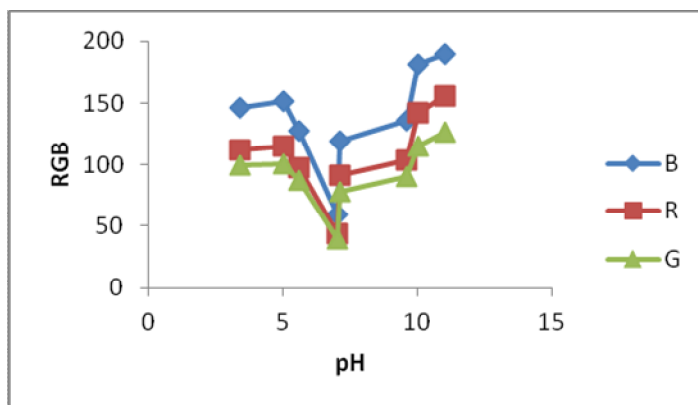


Рисунок 7 - Зависимость показателей RGB от pH раствора при определении Ni(II) пленкой с РК

На основе полученных данных и визуального анализа можно сделать вывод о том, что при определении ионов никеля с использованием пленки, содержащей рубеоноводородную кислоту, оптимальным является pH порядка 7,0 (рис. 6,7), что подтверждает отклик пленки, представленный на рис. 8.



Рисунок 8 – Пленка с РК на часовом стекле с добавкой ионов Ni(II) при оптимальном pH=7.0

Таким образом, нами получен приблизительный интервал pH, в котором пленки давали наиболее яркий отклик. Далее провели более точное исследование влияния pH на отклик с использованием буферных растворов шагом в 0,5 (рис. 9,10).

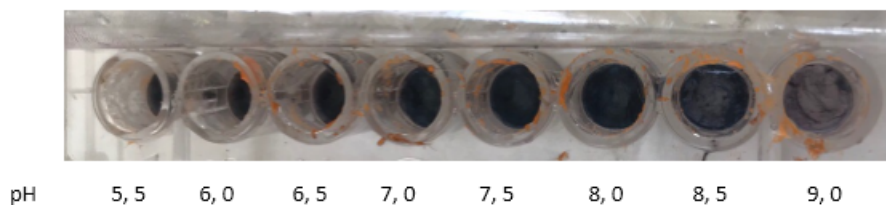


Рисунок 9 - Отклик пленки с РК на ионы Ni(II) при различных значениях pH раствора

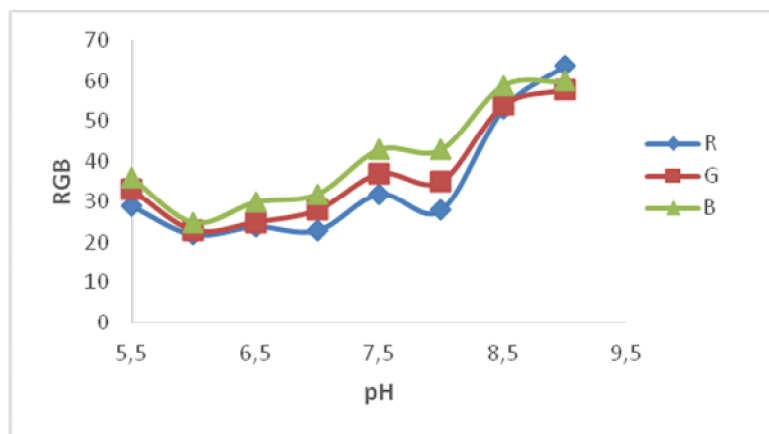


Рисунок 10 - Зависимость показателей RGB от pH раствора при определении Ni(II) пленкой с РК

Из рисунка 12 видно, что в интервале pH=5,5-9,5 пленки с рубеановодородной кислотой дают хороший отклик по всем трем показателям (R,G,B). Наиболее яркий отклик в интервале pH=5,5-8,0. Можно сделать вывод о том, что лучше проводить анализ с данными пленками в нейтральной или слабощелочной среде.

В разделе 3.2 проводили оценку времени отклика поливинилхлоридных пленок на ионы никеля (II). При различных pH определяли время отклика пленок с РК и ДМГ на ионы никеля (II) ($C=10^{-3}$ М), для чего регистрировали параметры цветности через 1, 2, 3, 4, 5, 10, 30, 60, 300 с и строили зависимость показателей RGB от времени. Примеры полученных результатов представлены на рис. 11 для пленок с рубеановодородной кислотой и на рис. 12 для пленок с диметилглиоксимом.

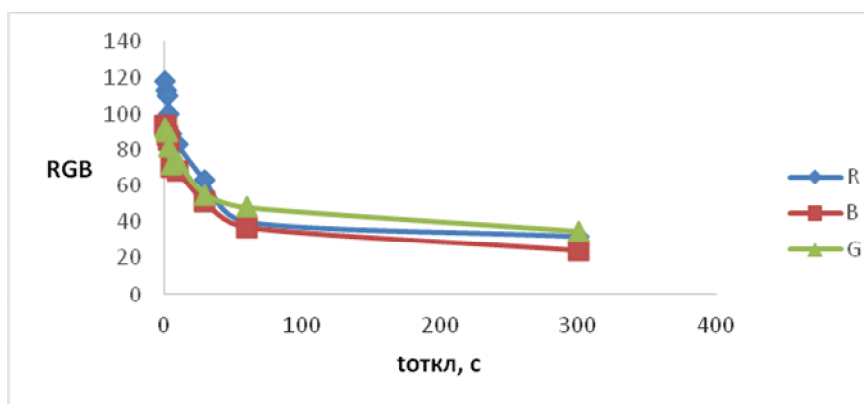


Рисунок 11 - Зависимость показателей RGB пленки с РК от времени при определении ионов никеля (II) ($C=10^{-3}$ М), pH=5,5

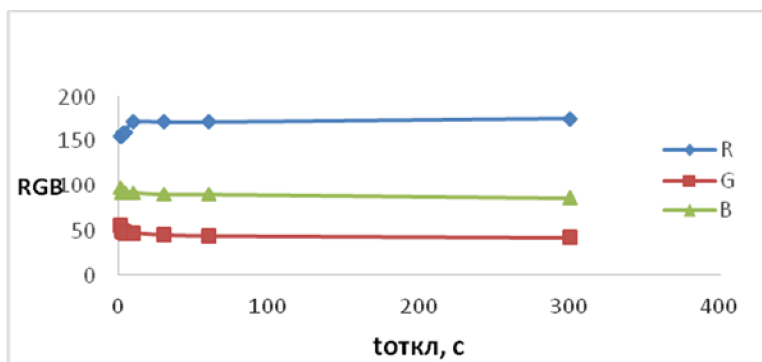


Рисунок 12 - Зависимость показателей RGB пленки с ДМГ от времени при определении ионов никеля (II) ($C=10^{-3}$ М), рН=8,0

Время отклика для пленок с ДМГ составило в среднем 10-35 секунд. С увеличением рН время отклика увеличивалось, следовательно для более быстрого и точного результата следует использовать рН=8,0-10,0.

В разделе 3.3 изучали зависимость параметров цветности от концентрации ионов никеля(II) и проводили выбор оптимального параметра. На сухую пленку наносили раствор никеля с определенной концентрацией и при выбранном оптимальном рН проводили визуальный и цветометрический анализ (рис. 13-20).

3.3.1. Пленки с диметилглиоксимом



С Ni(II),					
моль/л	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}

Рисунок 13 - Отклик пленки с ДМГ на ионы Ni(II) различной концентрации.

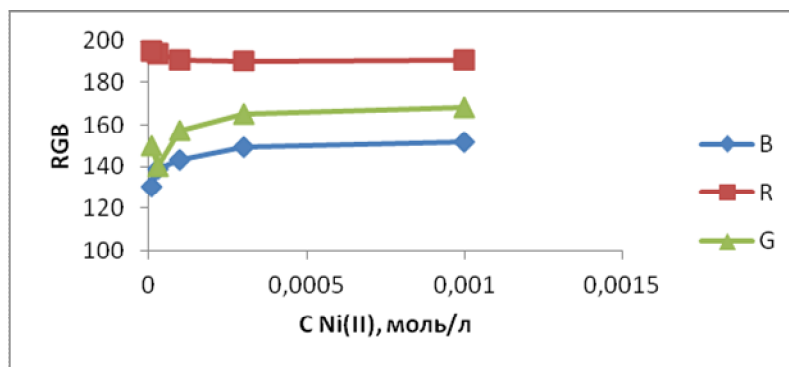


Рисунок 14 - Зависимость показателей RGB от концентрации Ni^{2+} для пленки с ДМГ

Как видно из рис. 7,8 пленки с ДМГ наиболее чувствительны к ионам $Ni(II)$ в диапазоне концентраций от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ М.



С Ni(II),						
моль/л	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	0

Рисунок 15 – Отклик пленки с ДМГ при разных концентраций $Ni(II)$.

На основе данного рисунка находили параметры R,G,B и строили градуировочную зависимость от концентрации $Ni(II)$.

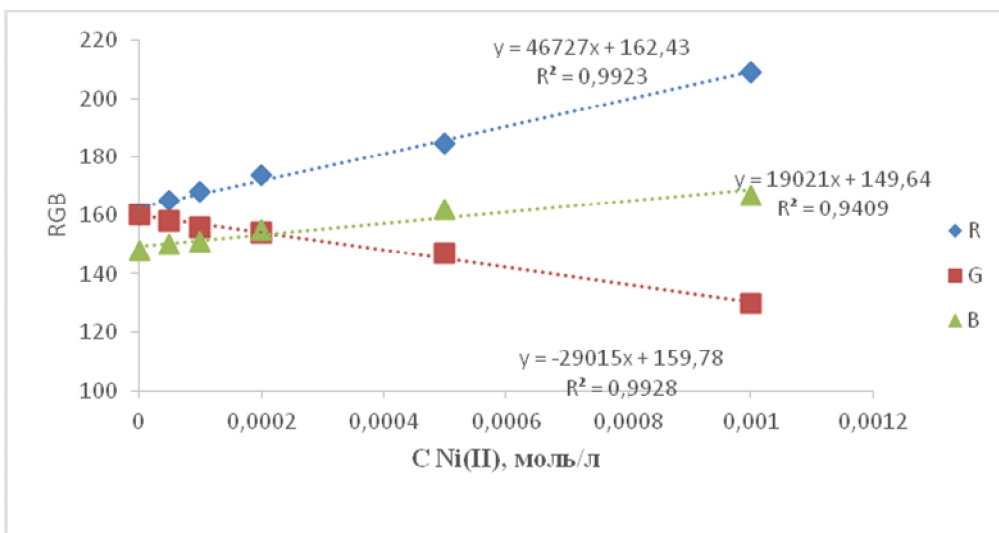


Рисунок 16 – Градуировочная зависимость показателей RGB пленок с ДМГ от C(Ni(II))

Из градуировочного графика видно, что наиболее воспроизводимо можно определять концентрацию Ni(II) по показателям R и B (квадрат коэффициента аппроксимации более 0,99), а наиболее чувствительным является параметр R (тангенс угла наклона 46727 единиц).

3.3.2. Пленки с рубеановодородной кислотой



С Ni(II),
 моль/л 10^{-3} $3 \cdot 10^{-4}$ 10^{-4} $3 \cdot 10^{-5}$ 10^{-5}

Рисунок 17 - Отклик пленки с РК на ионы Ni(II) различной концентрации

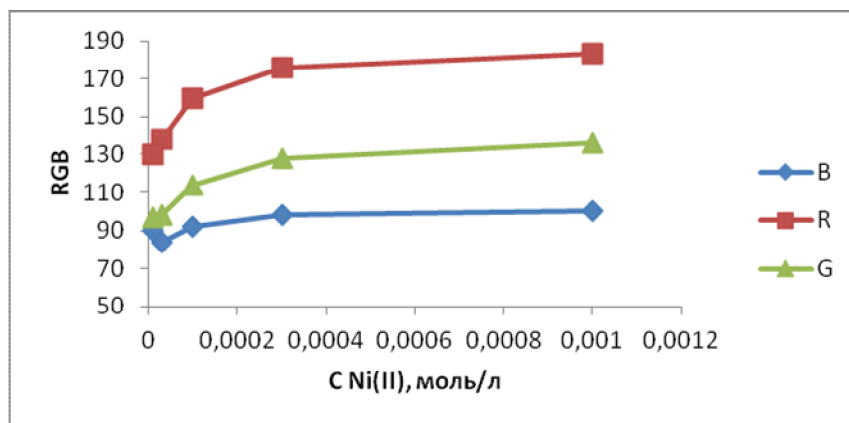
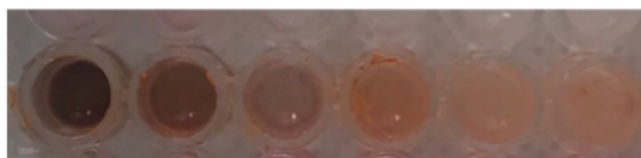


Рисунок 18 - Зависимость показателей RGB от концентрации Ni^{2+} для пленки с РК

Как видно из рис. 9,10 пленки с РК чувствительны к ионам $\text{Ni}(\text{II})$ в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-3} М.

Для последующего анализа необходимо построить градуировочную зависимость. Для этого готовили растворы $\text{Ni}(\text{II})$ с концентрациями 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$ М при $\text{pH}=6,5$ и наносим по 50 мкл на пленку с органическим реагентом.



С Ni(II), моль/л	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	0
------------------	-----------	-------------------	-------------------	-----------	-------------------	---

Рисунок 19 – Отклик пленки с РК при разных концентрациях $\text{Ni}(\text{II})$

На основе данного рисунка находили параметры R,G,B и строили градуировочную зависимость от С Ni(II).

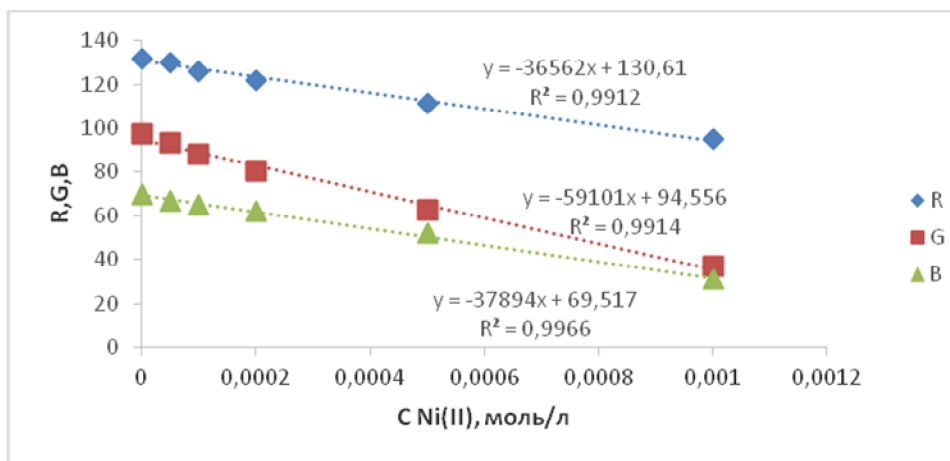


Рисунок 20 – Градуировочная зависимость показателей RGB пленок с РК от $C(\text{Ni(II)})$

Из градуировочного графика видно, что наиболее чувствительно и воспроизводимо можно определять концентрацию Ni(II) по показателям R и B (квадрат коэффициента аппроксимации более 0,99), тангенсы угла наклона для этих параметров близки.

В табл.4 представлены уравнения градуировочных зависимостей и R^2 для параметров RGB.

Таблица 4 – Параметры градуировочных зависимостей.

Параметр цветности	Уравнение градуировочной зависимости	R^2
ДМГ		
R	$46727x+162,4$	0,992
G	$-29015+159,7$	0,992
B	$19021x+149,6$	0,940
РК		
R	$-36562x+130,6$	0,991
G	$-59101x+94,6$	0,991
B	$-37894x+69,5$	0,997

В разделе 3.4 представлен анализ модельных сточных вод, содержащих ионы Ni(II) и другие ионы тяжелых металлов. Проведена оценка правильности разработанных тест-систем. На основе полученных градуировочных зависимостей можно определять содержание ионов Ni(II) в пробе. Для проверки правильности был смоделирован образец сточной воды, содержащий заданное количество ионов Ni(II) и других тяжелых металлов, который наносился на пленку с РК и ДМГ при оптимальных pH 5,5 и 8,5 соответственно.

Первый образец, наносимый на пленку с ДМГ, содержал $3 \cdot 10^{-4}$ М Ni(II), $5 \cdot 10^{-4}$ М Cu(II), 10^{-5} М Fe(II). Второй образец, наносимый на пленку с ДМГ содержал $6 \cdot 10^{-3}$ М Ni(II), 10^{-5} М Cu(II), 10^{-5} М Fe(II) М. Параметру R пленки после обработки составил 149 и 130 для I и II образца соответственно.

Первый образец, наносимый на пленку с РК, содержал $3 \cdot 10^{-4}$ М Ni(II), $5 \cdot 10^{-4}$ М Cu(II), 10^{-5} М Fe(II). Второй образец, наносимый на пленку с РК содержал $2 \cdot 10^{-3}$ М Ni(II), 10^{-5} М Cu(II), 10^{-5} М Fe(II) М. Параметру R пленки после обработки составил 119 и 60 для I и II образца соответственно.

Рассчитанные на основании градуировочных зависимостей концентрации ионов никеля (II) в образцах представлены в табл. 5. Правильность разработанной тест-методики подтверждали методом «введено-найдено».

Таблица 5 – Результаты определения ионов Ni(II) в модельных сточных водах

Введено Ni ²⁺ , моль/л	Найдено, моль/л	Sr, %
Пленки с ДМГ		
$3,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	1,9
$6,0 \cdot 10^{-3}$	$(6,3 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$	3,0
Пленки с РК		
$3,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	3,8
$2,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	3,1

Найденные результаты достаточно близки к истинным значениям. Погрешность измерения не превысила 4%. Ионы Cu(II) и Fe(II) не мешают определению.

Заключение:

1. Собраны и проанализированы литературные данные по тест-методам на ионы Ni(II).

2. Получены тест-системы на Ni(II) на основе поливинилхлорида с органическими реагентами (диметилглиоксимом и рубеановодородной кислотой).

3. Выбраны оптимальные условия тест-определения Ni(II) с использованием полученных пленок. Изучена зависимость аналитического сигнала исследуемых реагентов от pH среды и концентрации Ni(II).

4. Тест-системы на основе поливинилхлоридных пленок обладают чувствительностью по отношению к ионам Ni(II). Построены градуировочные графики для определения ионов Ni(II). Предел обнаружения $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л для пленок с диметилглиоксимом, 10^{-5} моль/л для пленок с рубеановодородной кислотой.

5. Методика апробирована на модельной сточной воде.