

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

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

Кафедра аналитической химии и химической экологии

Чувствительный элемент оптического сенсора для определения меди(II)

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Сержанской Анастасии Сергеевны

Научный руководитель

зав. каф., д.х.н., доцент

подпись, дата

Т.Ю. Русанова

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

подпись, дата

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Загрязнение тяжелыми металлами – серьезная экологическая проблема. Содержание тяжелых металлов в объектах хозяйственно-питьевого водоснабжения и питьевых водах регулируется нормативными документами, так как в больших количествах данные металлы обладают канцерогенными и токсическими свойствами, вызывая тяжелые поражения внутренних органов.

Одним из опасных тяжелых металлов является медь, которая оказывает разрушительное действие на организм человека. В России и других странах введены нормативы на содержание меди в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Традиционные методы определения меди, такие как атомная спектроскопия, фотометрия, вольтамперометрия предполагают наличие дорогостоящего оборудования и профессионального персонала. Поэтому актуальным является разработка портативных сенсоров для определения меди, одним из основных элементов которого является химически чувствительный слой. Такой слой может быть получен введением фотометрического реагента в различные матрицы.

Целью данной работы явилась разработка чувствительного элемента на основе пленки хитозана, содержащей металлохромный индикатор пирокатехиновый фиолетовый, изучение его комплексообразующих свойств и оценка возможности использования полученных пленок для определения ионов Cu(II) .

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- подобрать условия иммобилизации металлохромных индикаторов в полимерной матрице с сохранением оптической прозрачности полимерного носителя и аналитических свойств иммобилизованных реагентов;
- исследовать взаимодействие металлохромных индикаторов, иммобилизованных в полимерную матрицу на основе хитозана, с ионами Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) , Ag(I) , Bi(III) ;
- исследовать взаимодействие Cu(II) с ПКФ, иммобилизованным в полимерной матрице при различных рН раствора;
- на основании проведенных исследований разработать методику визуально-тестового определения Cu(II) и оценить диапазон определяемых концентраций и предел обнаружения c_{min} для визуальных тест-систем;
- методом «введено-найдено» оценить правильность разработанной методики на примере определения Cu(II) в модельных сточных водах.

Научная новизна. Впервые исследованы химико-аналитические свойства некоторых металлохромных индикаторов, иммобилизованных в полимерной матрице на основе хитозана. Установлено, что металлохромные индикаторы после иммобилизации в полимерной пленке сохраняют химико-аналитические свойства. Условия образования комплексов металлохромных индикаторов с ионами тяжелых металлов в полимерной матрице на основе хитозана совпадают с условиями образования данных комплексов в растворе.

Это позволяет использовать известные аналитические реагенты и соответствующие закономерности протекания реакций в растворе для создания новых оптических химических сенсоров на основе полимерной матрицы, созданной на основе хитозана. Впервые получены прозрачные оптические чувствительные элементы на Cu(II) на основе полимерной матрицы, позволяющие с высокой точностью проводить непосредственное измерение их оптических характеристик и использовать в качестве готовой аналитической формы для визуально-тестового определения ионов Cu(II) .

Практическое значение работы. Разработана методика тест-определения меди(II) с использованием реакции комплексообразования с пирокатехиновым фиолетовым, иммобилизованным в полимерной матрице на основе хитозана, и получена цветовая шкала для визуально-тестового определения Cu(II) фотографированием образцов. Определены метрологические характеристики методики и проведена ее апробация при анализе модельных сточных вод.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность разработки портативных сенсоров для определения меди, одним из основных элементов которого является химически чувствительный слой. Такой слой может быть получен введением фотометрического реагента в различные матрицы.

Представлен литературный обзор по использованию и разработки химических сенсоров, и модификация их поверхности металлохромными индикаторами, а также характеристика способов определения меди(II).

Описаны объекты и методы исследования; приведены методики синтеза полимерных пленок, модификация их различными металлохромными индикаторами и изучен отклик полученных пленок на ионы металлов.

На свойства получаемых полимерных матриц влияют следующие факторы:

- выбранный растворитель;
- температура формирования пленки;
- наличие модификатора;
- природа модификатора (ПЭО, ПЭГ, ДЭО, МЭО, глицерин, ионы поливалентных металлов и др.);
- природа самого биополимера;
- стадия введения модификатора;
- введение органического растворителя;
- наличие полиэлектролитных комплексов и др.

Экспериментальная часть

Получение пленок хитозана, модифицированных различными металлохромными реагентами

Выбор полимерной матрицы для иммобилизации реагентов определяется рядом факторов, в частности, последующим детектированием аналитического сигнала. Для детектирования аналитического сигнала в нашей работе использовали измерение параметров цветности пленки и

визуальное определение изменение тона и интенсивности ее окрашивания после контакта с определяемым компонентом. Поэтому при разработке чувствительного оптического элемента перспективными, на наш взгляд, являются, полимерные материалы, отвечающие следующим основным требованиям: отсутствие собственной окраски и прозрачность. Помимо этого полимерная матрица не должна отрицательно влиять на аналитические характеристики реагента. Этим требованиям отвечает полимерная пленка на основе хитозана.

Синтез пленок на основе хитозана

Для формирования полимерной пленки на основе хитозана фирмы «FunakoshiLTD» использовали 1,5%-ный раствор хитозана в 2%-ной уксусной кислоте. Раствор готовили путем перемешивания при слабом нагревании около 1,5 часа. Далее 7,68 мл раствора полимера помещали в чашку Петри. Для полного испарения растворителя чашку Петри накрывали бумажным полотенцем и оставляли на сутки. Для перевода хитозана в O-форму пленочные образцы выдерживали в 0,5 М растворе NaOH в течение 12 часов до полного отделения от поверхности подложки и получения высокопористого материала. Гидролизованную пленку промывали несколько раз дистиллированной водой до pH=7, затем полученную мембрану хранили под дистиллированной водой в течении 12 часов и после сушили при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Пленки на основе хитозана, модифицированные различными металлохромными реагентами

На первом этапе работы нами определены оптимальные условия получения оптически прозрачных и устойчивых в водных растворах полимерных пленок, содержащих индикаторы.

Предварительно была оценена возможность иммобилизации широкого круга металлохромных индикаторов (ПКФ, сульфарсазен, дитизон, фуксин, тиомочевина).

10^{-4} М растворы индикатора готовили растворением точной навески индикатора в дистиллированной вод. Нами было изучено влияние добавления индикаторов на оптические свойства получаемых пленок. Металлохромные индикаторы иммобилизовали прямым выдерживанием полимерной плёнки в горячем растворе индикатора в течение 15 минут при температуре 85°C .

Затем плёнку тщательно промывали от избытка красителя дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в подвешенном состоянии. Окрашенную плёнку нарезали полосками 1×3 см и проводили их исследование методами электронной спектроскопии и цветометрии.

В случае дитизона введение красителя в реакционную смесь не приводило к иммобилизации в пленке; в случае тиомочевины оптическая плотность полученных пленок составляла менее 0,2 единиц, что не позволяло использовать их для анализа; а в случае сульфарсазена и фуксина

значительного изменения окраски иммобилизованных индикаторов при добавлении ионов металлов и варьировании pH в диапазоне от 5 до 9 не наблюдалось. Устойчивые, интенсивно окрашенные пленки, изменяющие свою окраску в зависимости от кислотности среды и добавления ионов металлов, были получены только для ПКФ, протолитические свойства и оптимальные условия комплексообразования в растворе которого будут изучены далее.

Для изучения стабильности полученных пленок измеряли их оптическую плотность при длине волны от 400 до 750 нм после многократного промывания в воде. Показано, что в процессе измерений оптическая плотность практически не изменялась, что свидетельствует об отсутствии вымывания реагентов из полимерных пленок в процессе их эксплуатации в качестве чувствительных элементов pH сенсоров.

Спектры поглощения полученных пленок на основе хитозана с иммобилизованными реагентами представлены на рисунке 1.

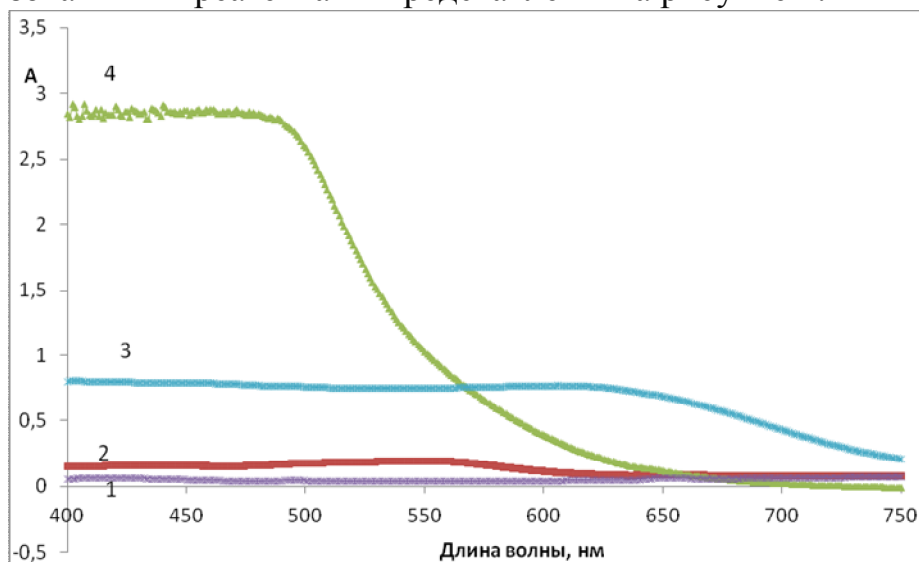


Рисунок 1 – Спектры поглощения полученных хитозановых пленок с иммобилизованными реагентами, где
образец № 1 – пленка на основе хитозана с тиомочевинной;
образец № 2 – пленка на основе хитозана с фуксином;
образец № 3 – пленка на основе хитозана с ПКФ;
образец № 4 – пленка на основе хитозана с сульфарсазеном.

Полимерная пленка с иммобилизованной тиомочевинной не поглощает свет в видимой области спектра, так как сама пленка получилась прозрачная. Полимерная пленка с фуксином имеет слабоинтенсивную полосу поглощения с λ_{max} при 560 нм, это говорит о том, что произошла иммобилизация реагента в пленку за счет взаимодействия молекулы с хитозановой матрицей. Пленка с сульфарсазеном показала очень интенсивное поглощение света в области 400-500 нм, что приводило к зашкаливанию сигнала в этой области, то есть реагент эффективно закрепился на полимерной матрице. Пленка с иммобилизованным ПКФ дала

размытую полосу поглощения с максимумом при 620 нм, что сходится с литературными данными, т.о. удержание органического реагента достигнута.
Предварительное изучение отклика полученных пленок на ионы металлов

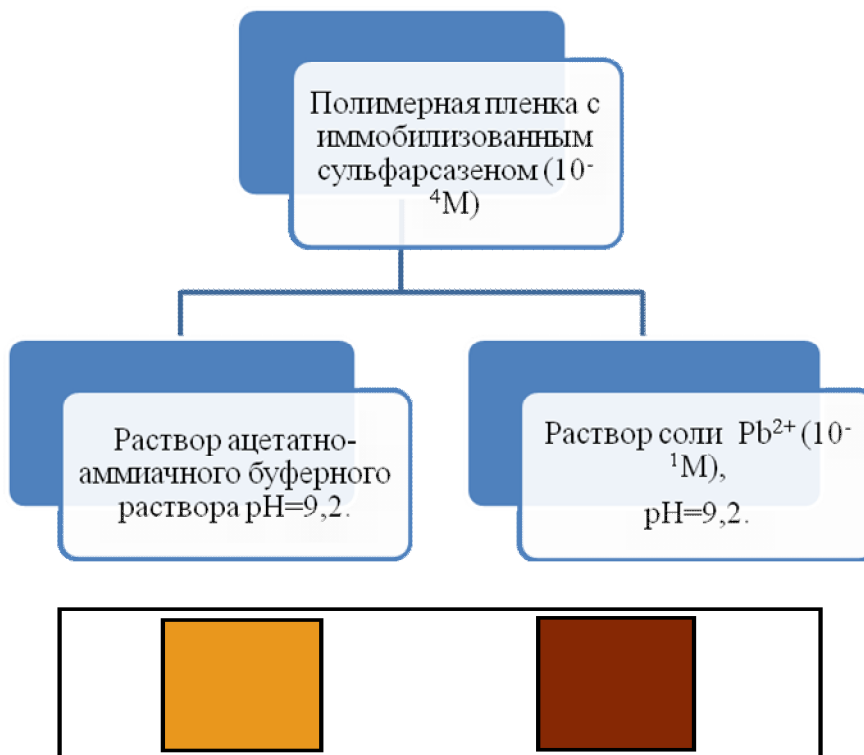


Рисунок 2 – Изменение цвета полимерной пленки с сульфарсазеном при взаимодействии с раствором соли Pb^{2+}

Как видно из представленных данных иммобилизованный сульфарсазен проявляет оклик на ионы свинца в буферном растворе с pH 9,2, приобретая интенсивное красно-коричневое окрашивание.

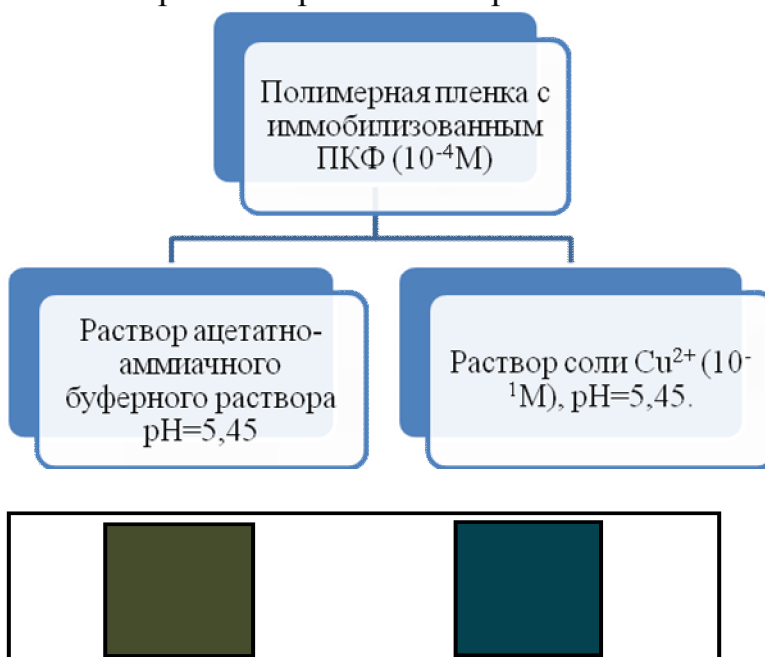


Рисунок 3 – Изменение цвета полимерной пленки с ПКФ при взаимодействии с раствором Cu^{2+}

Пленка с ПКФ резко изменяла свою окраску и при воздействии просто буферного раствора и проявляла отклик на ионы меди (II), образуя с ними сине-зеленый комплекс.

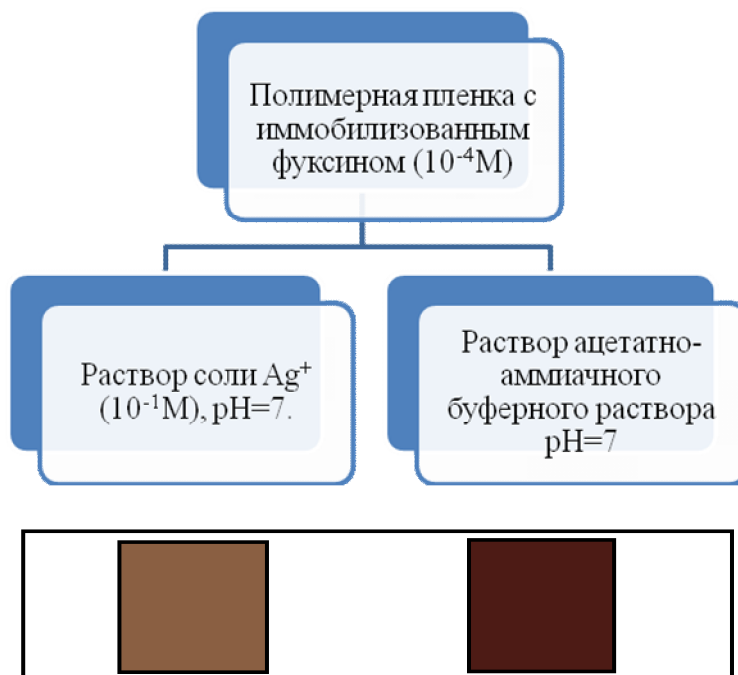


Рисунок 4 – Изменение цвета полимерной пленки с фуксином при взаимодействии с раствором Ag^+

При воздействии на полимерную матрицу с иммобилизованным фуксином ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 7 наблюдаем изменение окраски пленки: от красно-коричневого в слабо-коричневый цвет. При выдерживании пленки в растворе соли $Ag(I)$ при pH 7 явных изменений окраски не наблюдается, т.е. образования комплекса фуксин- $Ag(I)$ не произошло.

Полимерная пленка с тиомочевинной при взаимодействии с раствором соли металла Bi^{3+} не дала отклик и оставалась бесцветной.

Для дальнейших исследований выбрана пленка с ПКФ, так как она дает наиболее контрастный отклик при взаимодействии с ионами Cu^{2+} . Также можно отметить, что определенным потенциалом для определения ионов $Pb(II)$ обладает пленка, содержащая сульфарсазен.

Изучение отклика хитозановой пленки с ПКФ на ионы меди(II)

Изучение отклика хитозановой пленки с ПКФ на ионы меди(II) при различной концентрации

Далее строили градуировочные зависимости параметров R,G,B для фотоизображений пленок с ПКФ при выдерживании их в растворах ионов меди(II) различной концентрации.

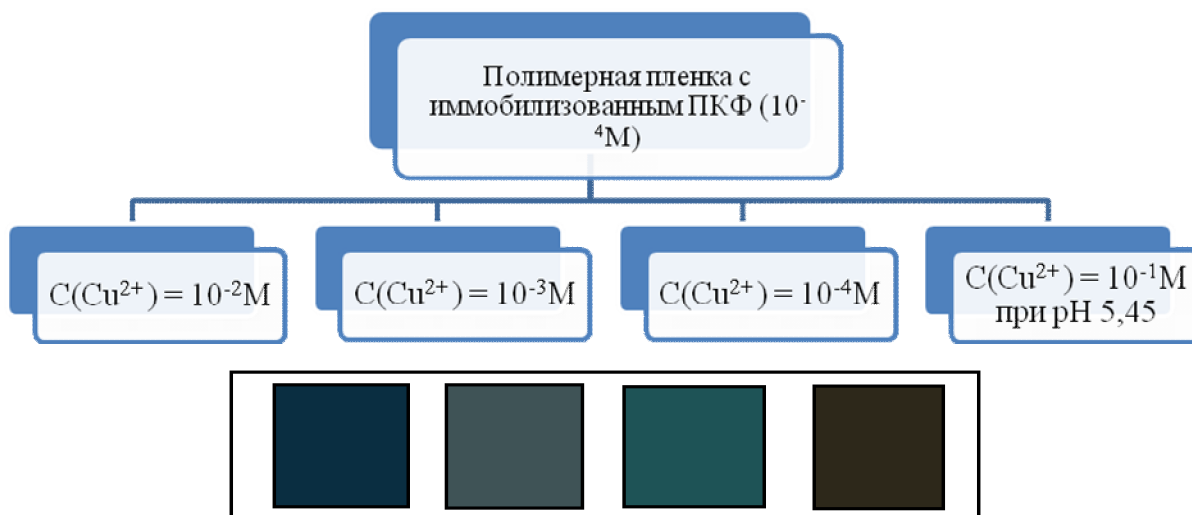


Рисунок 5 – Изменение окраски полимерной пленки с ПКФ при взаимодействии с раствором меди(II) различной концентрации при pH 5,45

Построенные градуировочные зависимости параметров R,G,B от концентрации ионов меди (II) представлены на рис. 6. Как видно из представленных данных, наибольшие коэффициент аппроксимации и коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона) наблюдаются для параметра B. т.е. данный параметр позволяет проводить наиболее чувствительные и прецизионные измерения концентрации ионов меди (II).

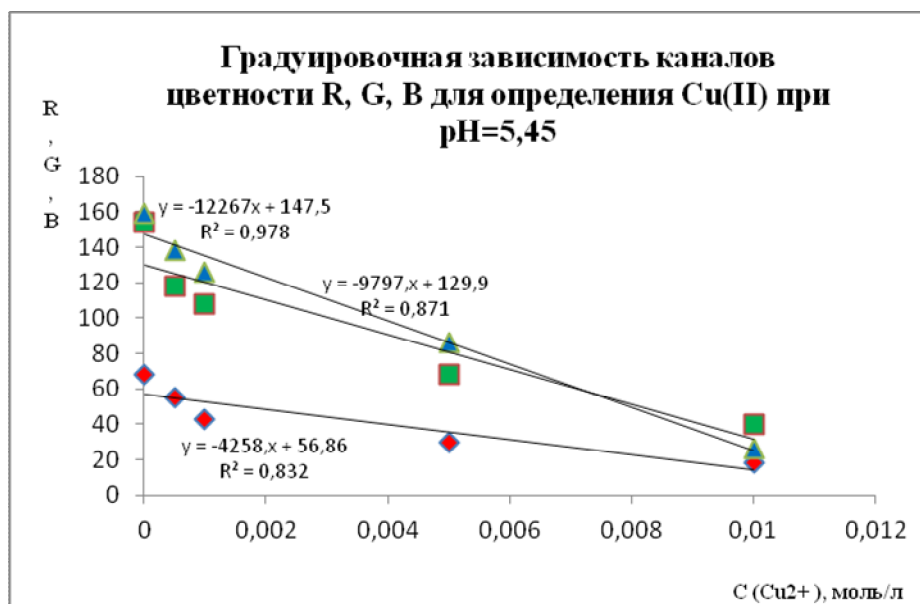


Рисунок 6 – Градуировочная зависимость каналов цветности R (красный), G (зеленый), B (голубой) от концентрации Cu(II) при pH=5,45.

Цвет маркеров соответствует параметру цветности.

Изучение отклика хитозановой пленки с ПКФ на ионы меди(II) при различной величине pH

Так как эффективность комплексообразования зависит от величины pH раствора, далее нами изучен отклик пленки с ПКФ на ионы меди (II) ($10^{-2}M$) при различном pH среды. При этом оптимальная величина pH

комплексообразования для иммобилизованного индикатора может отличаться от таковой в растворе. Результаты изменения окраски пленки при воздействии растворов с различным рН, не содержащих ионы меди(II) и содержащих 10^{-2} М ионов меди представлены на рис. 8,9. Как видно из рис. 8, ПКФ является и кислотно-основным индикатором и проявляет отклик на изменение рН раствора. Таким образом, при использовании ПКФ в качестве металлохромного индикатора, необходимо поддерживать рН раствора постоянным. Сравнение рисунков 7 и 8 показывает, что для одной и той же величины рН наибольшая контрастность окраски в отсутствие и присутствии ионов Cu(II) наблюдается при рН=6,5. Время отклика чувствительных элементов на основе хитозановой пленки составило не более 1 минуты.



Рисунок 7 – Изменение окраски полимерной пленки с ПКФ при взаимодействии с ацетатно-аммиачным буферным раствором: рН= 6; 6,5; 7; 7,5; 8

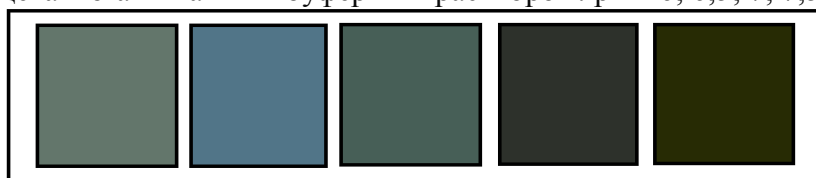


Рисунок 8 – Изменение окраски полимерной пленки с ПКФ при взаимодействии с раствором меди(II) (10^{-2} М CuSO_4) в ацетатно-аммиачном буферном растворе при рН = 6; 6,5; 7; 7,5; 8

При рН=8 полимерная пленка изменила окраску, следовательно, рабочее значение ацетатно-буферного раствора для полимерной пленки на основе хитозана с иммобилизованным ПКФ будет равно 8.

Далее изучен отклик пленок с ПКФ на изменение концентрации ионов меди(II) при различном рН. На рис. 9 представлена цветовая шкала при изменении концентрации ионов меди(II) при рН 6,5.

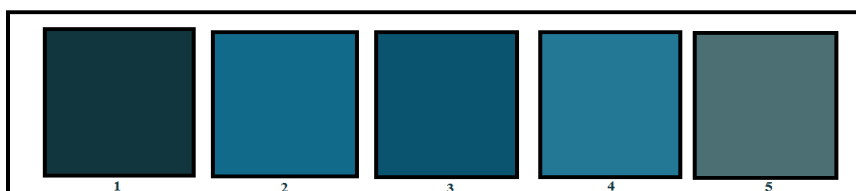


Рисунок 9 – Зависимость изменения цвета полимерной пленки при взаимодействии с раствором CuSO_4 различной концентрации при рН=6,5, где
1) 10^{-3} М CuSO_4 ; 2) 5×10^{-4} М CuSO_4 ; 3) 10^{-4} М CuSO_4 ; 4) 5×10^{-5} М CuSO_4 ; 5) 5×10^{-6} М CuSO_4 .

Построенные градуировочные зависимости параметров R,G,B от концентрации ионов меди(II) представлены на рис. 10. Как видно из

представленных данных, наибольшие коэффициент аппроксимации и коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона) наблюдаются для параметров G и B, соответственно. т.е. данные параметры позволяют проводить наиболее чувствительные и прецизионные измерения концентрации ионов меди (II).

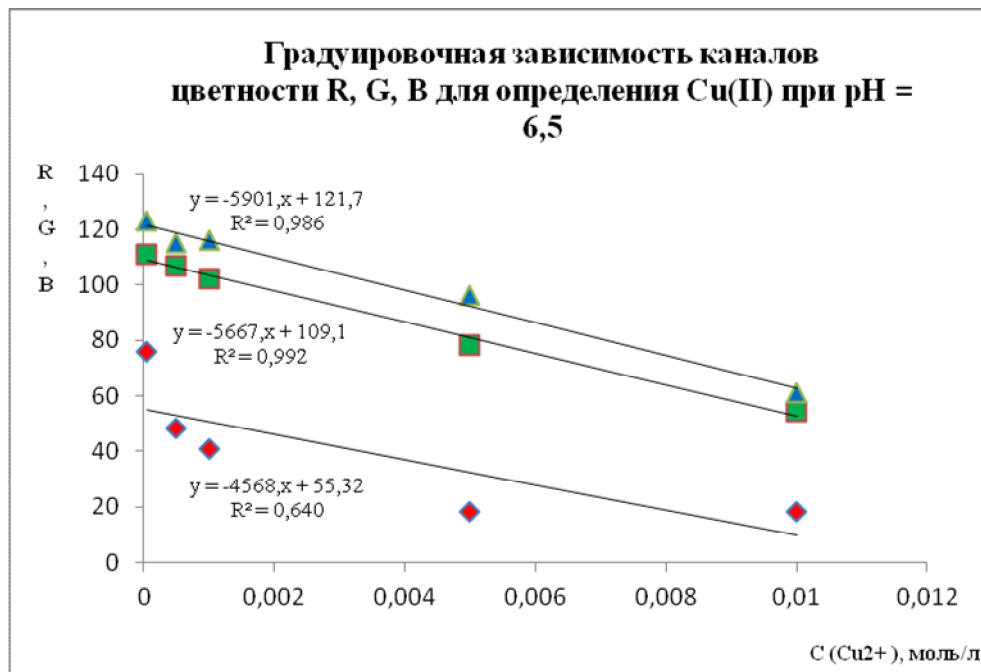


Рисунок 10 – Градуировочная зависимость каналов цветности R, G, B от концентрации Cu(II) при pH = 6,5

На рис. 11 представлена цветовая шкала при изменении концентрации ионов меди(II) при pH 8,0.

Построенные градуировочные зависимости параметров R,G,B от концентрации ионов меди(II) представлены на рис. 12. Как видно из представленных данных, наибольшие коэффициент аппроксимации и коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона) наблюдаются для параметра B. т.е. в данном случае именно параметр B позволяет проводить наиболее чувствительные и прецизионные измерения концентрации ионов меди (II).

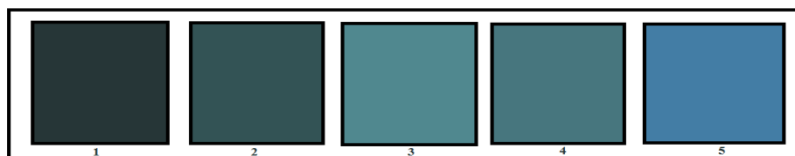


Рисунок 11 – Зависимость изменения цвета полимерной пленки при взаимодействии с раствором CuSO₄ различной концентрации при pH=8, где
 1) в отсутствие ионов меди(II); 2) 10⁻³ М CuSO₄; 3) 10⁻⁴ М CuSO₄; 4) 5×10⁻⁴ М CuSO₄; 5) 5×10⁻⁵ М CuSO₄.

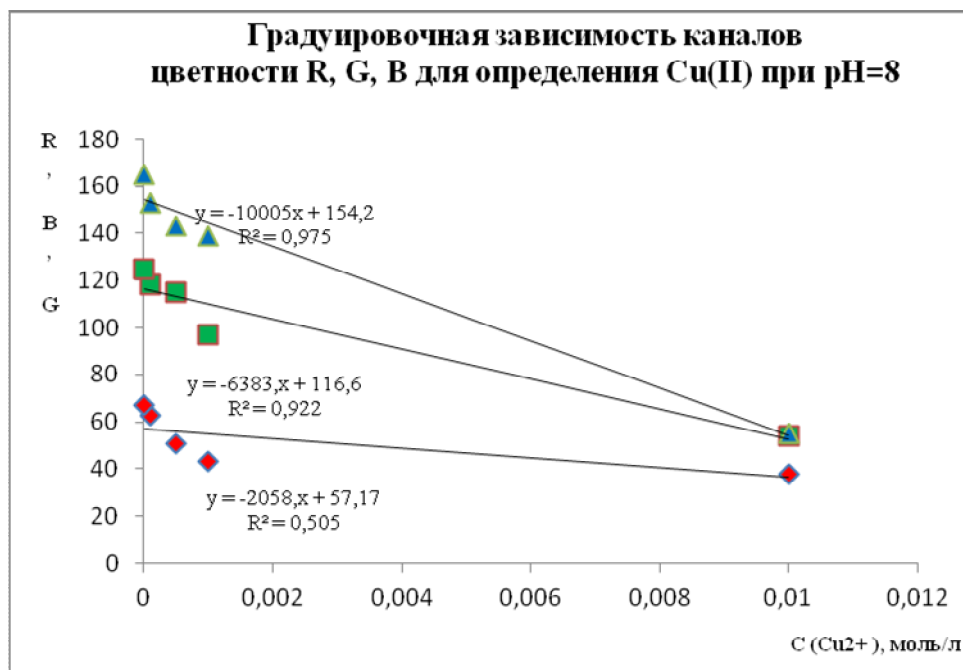


Рисунок 12 – Градуировочная зависимость каналов цветности R, G, B от концентрации Cu(II) при pH = 8

Проведенные исследования показали, что ПКФ при иммобилизации в полимерной матрице на основе хитозана сохраняет свои аналитические свойства и способность к комплексообразованию. Условия образования, поведение и комплексов ПКФ с медью(II) практически совпадают с приведенными в литературе для растворов.

При выбранных значениях pH 6,5 и 8 образование комплекса ПКФ – Cu(II) происходит в диапазоне концентраций 10^{-2} - 5×10^{-5} М, при дальнейшем разбавлении раствора металла отклик сопоставим с погрешностью определения.

Получение пленок на основе низкомолекулярного хитозана, содержащих ПКФ, и изучение их отклика на ионы меди(II)

В качестве металлохромного индикатора на медь использовали ПКФ. ПКФ иммобилизовали прямым выдерживанием полимерной плёнки в горячем растворе индикатора (10^{-4} М) в течение 15 минут при температуре 85°C . Затем плёнку тщательно промывали от избытка красителя дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в подвешенном состоянии. На рис. 13 представлен отклик полученной пленки на ионы меди(II) (0,1 М CuSO_4) при pH 8,0.

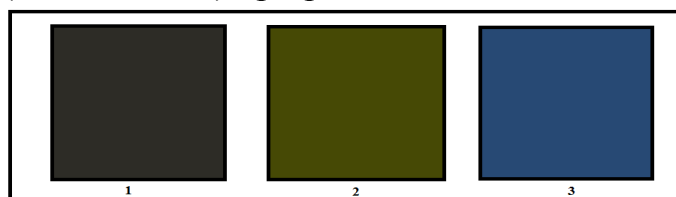


Рисунок 13 – Цвет хитозановой пленки с ПКФ, где
1) исходная пленка; 2) пленка, обработанная раствором с pH=8;
3) пленка, обработанная 0,1 М раствором CuSO_4 с pH=8.

Полимерная пленка из низкомолекулярного хитозана в отличие от пленки, изготовленной из хитозана, имеющего большую молекулярную массу, имеет более равномерную структуру. Металлохромный индикатор ПКФ иммобилизуется более равномерно. При взаимодействии с ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH=8 наблюдается изменение окраски. При выдерживании в 0,1 М растворе CuSO₄ при pH=8 пленка приобретает заметное синеватое окрашивание, т. е. образуется комплекс с медью (II).

При этом контрастность отклика в случае низкомолекулярного хитозана выше, чем для высокомолекулярного, что делает его более перспективным для получения чувствительных элементов оптических сенсоров. Возможно, это связано с тем, что повышается степень кристалличности пленки, сформированной из более однородного полимера. Однако требуется дополнительное изучение стабильности таких пленок.

Тест-определение ионов меди(II) в модельных сточных водах методом «введено-найдено»

Для оценки возможности применения разработанных чувствительных хитозановых пленок с ПКФ для определения ионов меди(II) в сточных водах готовили модельные растворы, содержащие в качестве мешающих катионов Pb(II), Ni(II) и Zn(II).

Повторно строили градуировочную зависимость отклика пленки от концентрации ионов меди(II) при pH=8 (рис. 14,15).

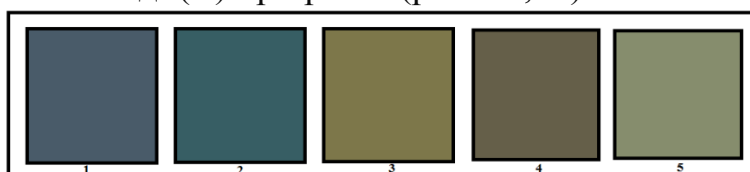


Рисунок 14 – Цвет пленки при взаимодействии с раствором CuSO₄ различной концентрации при pH=8, где 1) 10⁻⁴ М CuSO₄; 2) 2x10⁻⁴ М CuSO₄; 3) 10⁻⁵ М CuSO₄; 4) 2x10⁻⁵ М CuSO₄; 5) 5x10⁻⁵ М CuSO₄.

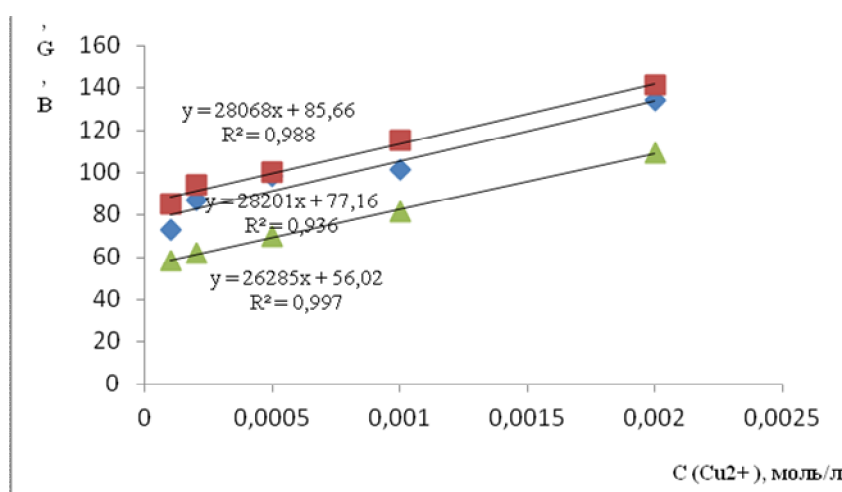


Рисунок 15 –Градуировочная зависимость каналов цветности R, G, B от концентрации Cu(II) при pH=8

Как видно из рис. 15, наибольшие коэффициент аппроксимации и коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона) наблюдаются в этом случае для параметра G, который использовали для определения концентрации ионов меди (II) в модельных сточных водах.

Правильность тест-определения оценивали методом «введено-найденно». Для этого готовили 2 пробы с различной концентрацией определяемого иона Cu^{2+} и постоянной концентрацией мешающих ионов, и измеряли отклик пленок, выдержанных в этих пробах (рис. 16):

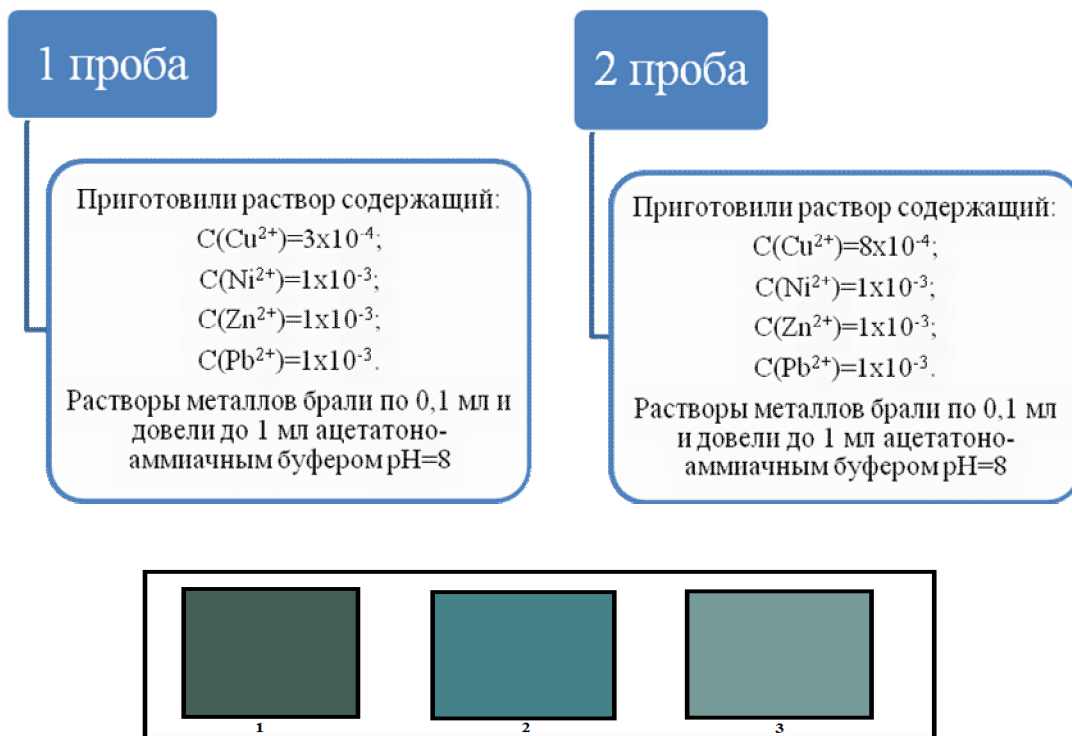


Рисунок 16 – Отклик пленки при взаимодействии с модельными сточными водами: 1) исходная пленка с иммобилизованным ПКФ; 1) I проба; 3) II проба.

Методом «введено-найденно» нашли концентрацию ионов меди в пробах модельных сточных вод, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты тест-определения концентрации ионов меди(II) в модельных сточных водах

Введено $\text{Cu}(\text{II})$, М	Найдено $\text{Cu}(\text{II})$, М	S_r , %
3×10^{-4}	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	21,3
8×10^{-4}	$(7,2 \pm 2,1) \times 10^{-4}$	19,8

Таким образом, чувствительная полимерная пленка, изготовленная из хитозана и модифицированная ПКФ, применима для определения ионов меди(II), и может быть перспективной для определения других тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

1. Проведен сбор и анализ литературных данных по использованию хитозановых пленок в качестве чувствительных элементов сенсоров для определения тяжелых металлов, выбраны металлохромные реагенты для их включения в пленку, показана актуальность разработки чувствительных элементов для определения ионов меди(II).

2. Получены оптически прозрачные пленки на основе хитозана, содержащие металлохромные индикаторы (пирокатехиновый фиолетовый, сульфарсазен, фуксин дитизон, тиомочевина) и оценена возможность их применения для определения ионов Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Bi(III).

3. Установлено, что пирокатехиновый фиолетовый, иммобилизованный в полимерной пленке на основе хитозана, образует комплекс с ионами меди(II) с изменением окраски пленки. Выбраны оптимальная величина рН и параметр цветности для тест-определения ионами меди(II) полученными пленками.

4. Разработана методика цветометрического определения ионов меди(II) с использованием полимерной пленки на основе хитозана, которая апробирована на модельных сточных водах.