

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Индикаторные бумаги на основе иммобилизованного
8-оксихинолина для тест-определения некоторых
ионов тяжелых металлов**
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 421 группы
по направлению 44.03.01 Педагогическое образование, профиль «Химия»

Института химии

Айтугановой Аиды Жармугамбетовны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

подпись, дата

И.В. Косырева

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

подпись, дата

Т.Ю. Русанова

Саратов 2016

ВВЕДЕНИЕ

В задачу аналитической химии входит разработка теоретических основ методов, установление границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, создание методик анализа различных объектов.

Методы и средства анализа постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы, явления, часто из далеких областей знания.

Под методом анализа понимают достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и к анализируемому объекту. Когда говорят о методе анализа, имеют в виду принцип, положенный в основу, количественное выражение связи между составом и каким-либо измеряемым свойством; отобранные приемы осуществления, включая выявление и устранение помех; устройства для практической реализации и способы обработки результатов измерений.

Тест-методы в настоящее время в химии актуальны так как-это экспрессные, простые и дешевые приемы обнаружения и определения вещества на месте (on site).

Тест-методы в большинстве случаев служат для оценки присутствия и содержания определенных компонентов в анализируемых образцах. В идеальном случае роль этих аналитических средств должна быть такой, чтобы любая домохозяйка, используя наборы реактивных бумажек, таблеток, ампул, трубочек, могла на собственной кухне быстро и безошибочно оценить качество водопроводной воды, наличие и содержание вредных, токсичных примесей в пищевых продуктах.

Целью выпускной квалификационной работы является разработки тест-средств на ионы некоторых металлов с помощью индикаторной бумаги на основе иммобилизованного 8-оксихинолина.

2.3 Спектрофотометрическое изучение реакции взаимодействия ионов Co(II) , Ni(II) , Al(III) с 8-оксихинолином в водном растворе

Для приготовления раствора ионов металлов с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ М отбирали аликвоту 2 мл из исходного раствора 10^{-3} М, далее к аликвоте добавляли 1 мл 8-оксихинолина и 2 мл ацетатно-аммиачного буфера. Затем регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре UV-1800 ($l=1$ см, раствор сравнения – вода) в диапазоне длин волн от 270 до 470 нм.

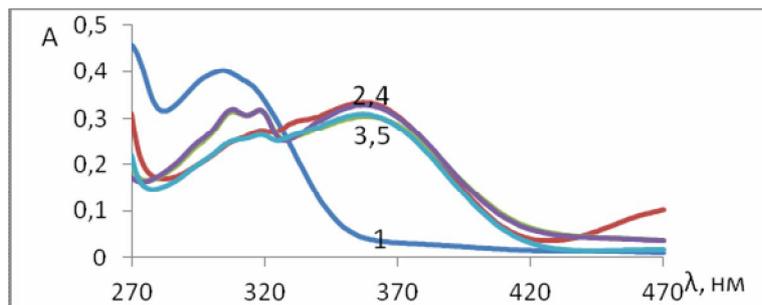


Рисунок 1 – Спектры поглощения системы: 8-ох($2 \cdot 10^{-4}$ М)-металл;
1 – 8ох ($2 \cdot 10^{-4}$); С (металлов): 2 – Co^{2+} ($4 \cdot 10^{-4}$); 3 – Ni^{2+} ($4 \cdot 10^{-4}$); 4 – Al^{3+} ($4 \cdot 10^{-4}$).
Раствор сравнения – H_2O , pH=8

На рисунке 2 представлены, спектры поглощения системы Me (Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Al^{3+}) – 8-оксихинолин. Концентрация металлов $4 \cdot 10^{-4}$, данный рисунок показывает, что полоса поглощения для 8-оксихинолина находится в диапазоне 270-470 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 305$ нм. При введении в систему ионов металлов наблюдается появление полосы с $\lambda_{\text{макс}}$: Co^{2+} $\lambda_{\text{макс}} = 365$, Ni^{2+} $\lambda_{\text{макс}} = 365$, Al^{3+} $\lambda_{\text{макс}} = 365$.

2.3.3 Изучении реакции взаимодействия ионов Co(II) , Ni(II) , Al(III) с 8-оксихинолин в присутствии поверхностно-активных веществ

Для приготовления раствора отбирали 1 мл 8-оксихинолина из исходного раствора 10^{-3} М и добавляли 1 мл ионов металлов с концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ из исходного раствора 10^{-3} М, далее добавляли 0,1; 0,01 мл ПАВ и доводили до метки 5 мл ацетатно-аммиачным буфером (pH=8). Затем регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре UV-1800 ($l=1$ см, раствор сравнения – вода) в диапазоне длин волн от 270 до 470 нм

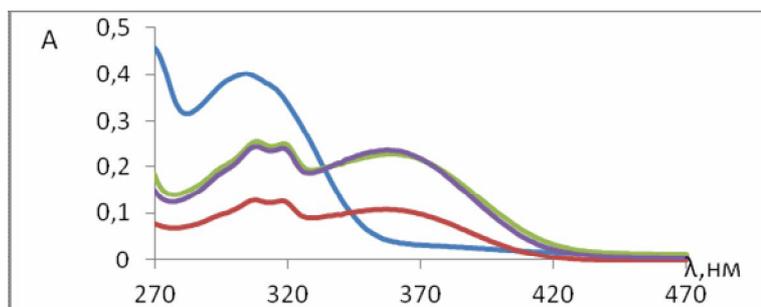


Рисунок 2 – Спектры поглощения системы: 8-ox($2 \cdot 10^{-4}$ M)-Me (Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}) - ПАВ; 1 – 8ox ($2 \cdot 10^{-4}$); 2-8-ox + Co^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$) ДДС ($2 \cdot 10^{-5}$) + буфер; 3-8-ox + Ni^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$) ДДС ($2 \cdot 10^{-5}$) + буфер; 4-8-ox + Al^{3+} ($2 \cdot 10^{-4}$) ДДС ($2 \cdot 10^{-5}$) + буфер.

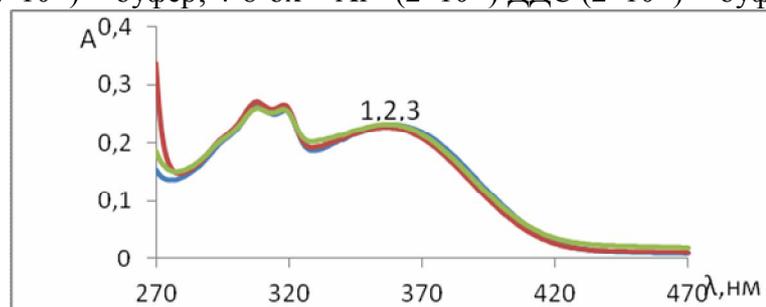


Рисунок 3 – Спектры поглощения системы: 8-ox($2 \cdot 10^{-4}$ M)- Ni^{2+} - ПАВ; 1- 8-ox + Ni^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$) ДДС ($2 \cdot 10^{-5}$) + буфер; 2-8-ox + Ni^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$) ЦПХ ($2 \cdot 10^{-5}$) + буфер; 3- 8-ox + Ni^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$) + буфер;

Как видно из рисунков 4-6 при введении третьего компонента (ПАВ) в систему характер спектров не меняется, что свидетельствует о том, что в среде ацетатно-аммиачного буфера ($\text{pH} = 8$) в присутствии ПАВ проводить данную реакцию для аналитических целей не представляет возможности.

2.4.2. Визуально-колориметрическое и цветометрическое изучение системы Co(II) , Ni(II) , Al(III) – иммобилизованный 8-оксихиналин

Для изучения реакции взаимодействия металлов с 8-оксихиналином на поверхности бумаги предварительно была приготовлена индикаторная бумага. Индикаторную бумагу получали, пропитыванием 8-оксихинлолина с концентрацией 1M (2,5 мл) по всей поверхности фильтровальной бумаги с краевой лентой размером 9×9 см, высушивали в сушильном шкафу при 70°C . Далее полученную индикаторную бумагу разрезали на квадраты размером 1×1 см. На полученные квадраты наносили каплю в центр квадрата растворы металлов с концентрациями в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-5} (в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора $\text{pH}=8$). Контрольный образец индикаторной бумаги не содержит ионы металлов.

После нанесения пробы, индикаторную бумагу высушивали в сушильном шкафу, далее фиксировали окраску визуально и цветометрически.

Визуально-колориметрическое определение металлов.

Результаты представлены следующими цветовыми шкалами:

8-оксихинолин (1М) +Co(II) + ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)



Контр. 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

8-оксихинолин (1М) +Ni(II)+ ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)



Контр. 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

8-оксихинолин(1М) +Al(III)+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)



контр, 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

Как видно из представленных цветовых шкал определить ионы металлов визуально-колориметрически можно в диапазоне от 10^{-3} М до 10^{-5} . Наилучшей по контрастности является система 8-оксихинолин+Ni(II)+буфер ацетатно-аммиачный (pH=8).

В данной работе показана возможность математической обработки полученных результатов. Были применены сканер-технологии и цветометрия.

Окрашенную индикаторную бумагу фотографировали фотокамерой iPhone 5s .

Применяя графический редактор Adobe PhotoShop CS5, необходимую часть цветного изображения усредняли до одного пикселя. После усреднения цвета, у полученного изображения определяли яркость цветовых параметров R, G, B. По полученным характеристикам цвета строили градуировочные

зависимости яркости цветового канала от логарифма концентрации ионов Co(II), Ni(II), Al(III) далее на рисунке 4 представлены зависимостей параметров цвета от концентрации ионов Co(II), Ni(II), Al(III) .

Цветометрическое определение металлов.

На рисунке 4, представлены наилучшие яркости каналов по наибольшим значениям чувствительности и коэффициенту регрессии (для Co(II) - B ($\text{tg}\alpha = 16$), ($R^2=0,98$); для Ni(II) – R ($\text{tg}\alpha = 6$), ($R^2=0,99$); для Al(III) - B ($\text{tg}\alpha = 11$), ($R^2=0,95$)).

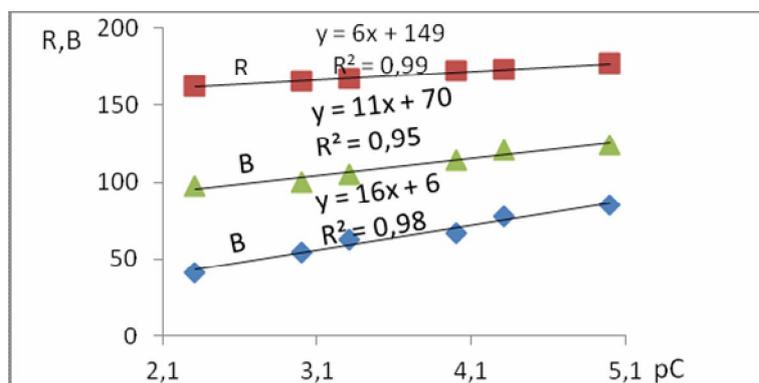


Рисунок 4 - Зависимость яркости канала R, B от логарифма концентрации ионов Co (II), Ni(II) Al(III) системы ионов Co (II), Ni(II) Al(III) – 8-оксихинолин

2.4.3. Визуально-колориметрическое и цветометрическое изучение системы Co(II), Ni(II), Al(III) - иммобилизованный 8-оксихинолин в присутствии ПАВ

Для изучения реакции взаимодействия металлов с 8-оксихиналином на поверхности бумаги предварительно была приготовлена индикаторная бумага. Индикаторную бумагу получали:

Готовили смесь - 2,5 мл из 2 М спиртового раствора 8-оксихинолина + 0,1 мл из 10^{-2} ЦПХ + 2,4 мл этанола. Аналогично готовили смесь с ДДС и ОП-10. Затем данными растворами пропитывали поверхность фильтровальной бумаги, высушивали в сушильном шкафу при 70°C .

Далее полученные индикаторные бумаги разрезали на квадраты размером 1×1 см и наносили каплю в центр квадрата растворы ионов металлов с концентрациями в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-5} (в среде ацетатно-

аммиачного буферного раствора рН=8). Контрольный образец индикаторной бумаги не содержит ионы металлов.

После нанесения пробы, индикаторную бумагу высушивали в сушильном шкафу, далее фиксировали окраску визуально и цветометрически.

Визуально-колориметрическое определение металлов.

8-оксихинолин (1М) + ЦПХ + ионы кобальта + ацетатный буфер(рН=8)



Контр. $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

8-оксихинолин (1М) + ДДС + ионы кобальта + ацетатный буфер(рН=8)



Контр. $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

8-оксихинолин (1М) + ОП-10 + ионы кобальта + ацетатный буфер(рН=8)



Контр. $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

8-оксихинолин (1М) + ЦПХ + ионы никель + ацетатный буфер(рН=8)



Контр. $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-3} М $5 \cdot 10^{-4}$ М 10^{-4} М $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= 10^{-5} М

8-оксихинолин (1М) + ДДС + ионы никель + ацетатный буфер(рН=8)



контр. $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М, $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

НГОС= $5 \cdot 10^{-5}$ М



контр. $5 \cdot 10^{-3}$ М, 10^{-3} М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 10^{-4} М $5 \cdot 10^{-5}$ М, 10^{-5} М

$$\text{НГОС} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

8-оксихинолин(1М) + ЦПХ + ионы алюминия(III)+буфер(pH=8)



Контр. $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, 10^{-3} М , $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 10^{-4} М , $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 10^{-5} М

$$\text{НГОС} = 10^{-5} \text{ М}$$

8-оксихинолин(1М) + ДДС + ионы алюминия(III)+буфер(pH=8)



контр. $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, 10^{-3} М , $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 10^{-4} М , $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 10^{-5} М

$$\text{НГОС} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

8-оксихинолин(1М) + ОП-10 + ионы алюминия(III)+буфер(pH=8)



контр. $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, 10^{-3} М , $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 10^{-4} М , $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 10^{-5} М

$$\text{НГОС} = 10^{-5} \text{ М}$$

Как видно из представленных цветовых шкал определить визуально-колориметрически можно каждый из изучаемых металлов в диапазоне от $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ до 10^{-5} М .

Цветомерическое определение металлов.

В данной работе показана возможность математической обработки полученных результатов. Были применены сканер-технологии и цветометрия.

Окрашенную индикаторную бумагу фотографировали фотокамерой iPhone 5s .

Применяя графический редактор Adobe PhotoShop CS5, необходимую часть цветного изображения усредняли до одного пикселя. После усреднения цвета, у полученного изображения определяли яркость цветовых параметров R, G, B. По полученным характеристикам цвета строили градуировочные зависимости яркости цветового канала от логарифма концентрации ионов Co(II), Ni(II), Al(III) далее на рисунках 5-7 представлены зависимостей параметров цвета от концентрации ионов Co(II), Ni(II), Al(III) .

Цветомерическое определение Co(II), Ni(II), Al(III) в присутствии ЦПХ

На рисунке 5, представлены наилучшие яркости каналов по наибольшим значениям чувствительности и коэффициенту регрессии (для Co(II) – R ($\text{tg}\alpha = 8$), ($R^2=0,98$); для Ni(II) - R ($\text{tg}\alpha = - 5$), ($R^2=0,98$); для Al(III) - G ($\text{tg}\alpha = 5$), ($R^2=0,98$)).

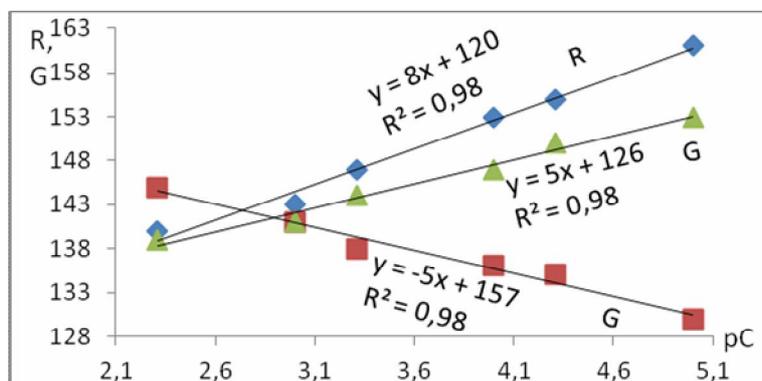


Рисунок 5 - Зависимость яркости канала R, G от логарифма концентрации ионов Co (II), Ni(II) Al(III) системы ионов Co (II), Ni(II) Al(III) – 8-оксихинолин

Цветомерическое определение Co(II), Ni(II), Al(III) в присутствии ДДС

На рисунке 6, представлены наилучшие яркости каналов по наибольшим значениям чувствительности и коэффициенту регрессии (для Co(II) - R ($\text{tg}\alpha = 2$), ($R^2=0,98$); для Ni(II) - G ($\text{tg}\alpha = 3$), ($R^2=0,97$); для Al(III) - G ($\text{tg}\alpha = 6$), ($R^2=0,98$)).

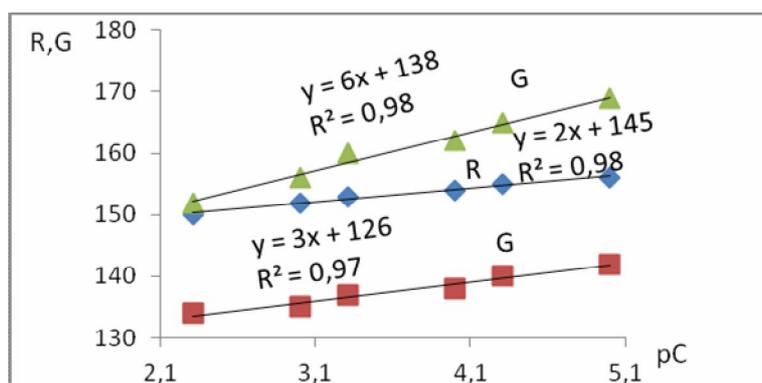


Рисунок 6 - Зависимость яркости канала R, G от логарифма концентрации ионов Co (II), Ni(II) Al(III) системы ионов Co (II), Ni(II) Al(III) – 8-оксихинолин

Цветомерическое определение Co(II), Ni(II), Al(III) в присутствии ОП-10

На рисунке 7, представлены наилучшие яркости каналов по наибольшим значениям чувствительности и коэффициенту регрессии (для

Co(II) - R ($\text{tg}\alpha = 15$), ($R^2=0,98$); для Ni(II) - G ($\text{tg}\alpha = -4$), ($R^2=0,97$); для Al(III) - B ($\text{tg}\alpha = 16$), ($R^2=0,98$)).

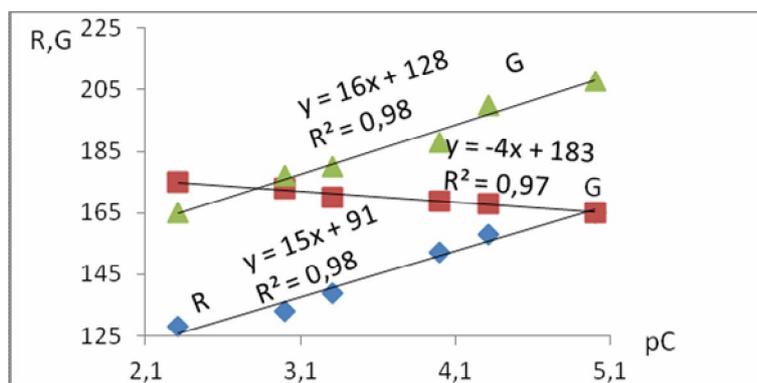


Рисунок 7 - Зависимость яркости канала R, G от логарифма концентрации ионов Co (II), Ni(II) Al(III) системы ионов Co (II), Ni(II) Al(III) – 8-оксихинолин

2.4.4 Изучение реакции взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином на поверхности бумаги с помощью спектроскопии диффузного отражения

В данной работе была исследована реакция взаимодействия ионов металлов с 8-оксихинолином, на поверхности бумаги с помощью метода спектроскопии диффузного отражения (СДО).

Для изучения реакции взаимодействия металлов с 8-оксихиналином на поверхности бумаги предварительно была приготовлена индикаторная бумага. Индикаторную бумагу получали: пропитыванием 8-оксихинлолина с концентрацией 1M (2,5 мл) по всей поверхности фильтровальной бумаги с краевой лентой размером 9×9 см, высушивали в сушильном шкафу при 70°C. Далее полученную индикаторную бумагу разрезали на квадраты размером 1×1 см. На полученные квадраты наносили каплю в центр квадрата растворы металлов с концентрациями от $5 \cdot 10^{-3}$ (в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора pH=8). Контрольный образец индикаторной бумаги не содержал ионы металлов. После нанесения пробы, индикаторную бумагу высушивали в сушильном шкафу.

Затем полученные образцы были зарегистрированы спектры диффузного отражения в виде зависимости коэффициента диффузного

отражения от длины волны систем с Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH=8) (рисунок 8).

На рисунка 8 представлены спектры диффузного отражения в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH=8) на бумаге, фильтр с красной лентой.

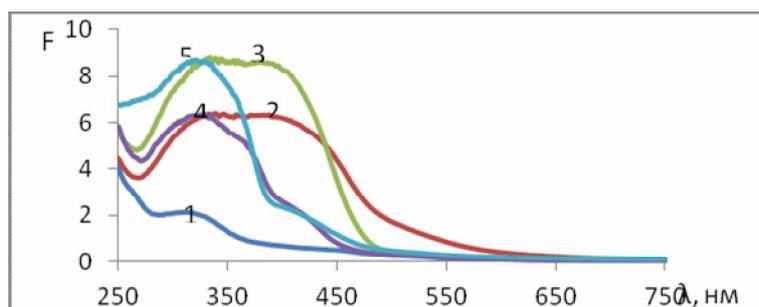


Рисунок 8 - Спектр диффузного отражения в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH=8) на бумаге, фильтр с красной лентой

1 - контр. 2 – $C_{Co(II)} 5 \cdot 10^{-3} M$; 3 – $C_{Ni(II)} 5 \cdot 10^{-3} M$; 4 – $C_{Al(III)} 5 \cdot 10^{-3} M$;

Как видно из рисунка 40, полоса поглощения в системе Co(II), Ni(II), Al(III)-8-оксихинолин в среде ацетатно-аммиачного буфера (pH=8) находится в диапазоне 250-750 нм, данный рисунок показывает, что полоса поглощения для 8-оксихинолина находится в диапазоне 250-750 нм с $\lambda_{\max} = 320$ нм. При введении в систему ионов металлов наблюдается появление полосы с λ_{\max} : $Co^{2+} \lambda_{\max} = 410$, $Ni^{2+} \lambda_{\max} = 410$, $Al^{3+} \lambda_{\max} = 410$.

2.5 Сравнение реакции взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином в водных растворах и на поверхности бумаги

В данной работе представлено сравнение реакции взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином в водных растворах и на поверхности бумаги. При изучении реакции взаимодействия Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином получены спектры диффузного отражения и спектры поглощения (рисунок 9).

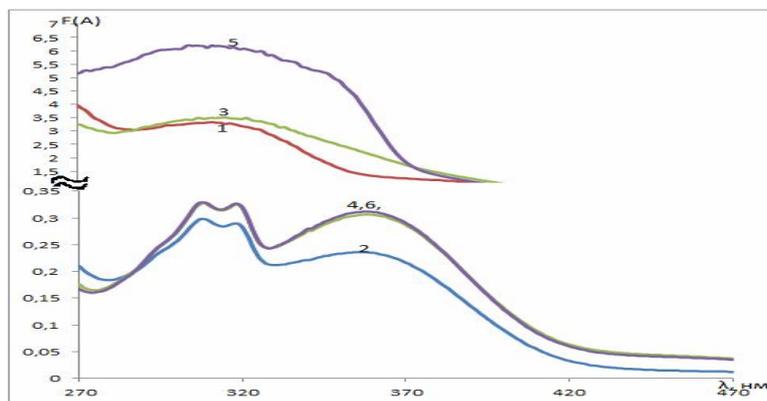


Рисунок 9 - Спектры диффузного отражения (1, 3, 5) в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка и спектры поглощения (2, 4, 6) продуктов взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином.

1. 1;2 Co(II)+8-оксихинолин+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)
2. 3;4 Ni(II)+8-оксихинолин+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)
3. 5;6 Al(III)+8-оксихинолин+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)

Из рисунка 71 видно, что в растворе и на поверхности бумаги идет взаимодействие в системе Co(II), Ni(II), Al(III)-8-оксихинолин с образованием комплексов при $\lambda_{\text{макс.}}=360$ нм. Более выражено процесс происходит в водном растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена реакция взаимодействия ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с 8-оксихинолином в растворе с помощью спектрофотометрии (Co^{2+} $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм, Ni^{2+} $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм, Al^{3+} $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм) и на поверхности бумаги с помощью спектроскопии диффузного отражения (Co^{2+} $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм, Ni^{2+} $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм, Al^{3+} $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм).

2. Показано, что в присутствии ПАВ характер спектров продуктов взаимодействия в системе Co(II), Ni(II), Al(III) - 8-оксихинолин не изменяется, но происходит лучшее закрепление реагента на поверхности бумаги в присутствии ДДС.

3. Найдены оптимальные условия иммобилизации 8-оксихинолина на поверхности бумаги (готовили смесь - спиртового раствора 8-оксихинолина 1М + ДДС ($5 \cdot 10^{-3}$ М), затем пропитывали данным раствором поверхность фильтровальной бумаги, высушивали в сушильном шкафу при 70°C).

4. Разработаны тест-методики (в варианте индикаторных бумаг) определения ионов Co(II), Ni(II), Al(III) с иммобилизованным 8-оксихинолином (НГОС (Co(II))= 10^{-5} М, НГОС (Ni(II))= 10^{-5} М, НГОС (Al(III))= 10^{-5} М. ДОС составляет для Co(II) $5 \cdot 10^{-3}$ М – 10^{-5} М, для Ni(II) $5 \cdot 10^{-3}$ М – 10^{-5} М, для Al(III) $5 \cdot 10^{-3}$ М – 10^{-5} М.

5. Показана возможность цветометрической обработки тест-средств для определения ионов Co(II), Ni(II), Al(III). Наилучшая яркость канала для Co(II) - В ($y = 16x + 6$ и $R^2 = 0,98$), наилучшая яркость канала для Ni(II) - R ($y = 6x + 149$ и $R^2 = 0,99$), наилучшая яркость канала для Al(III) - В ($y = 12x + 61$ и $R^2 = 0,95$).