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

ТЕСТ - ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cu(II), Mn(II), Fe(III) С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

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

Института химии

Айдосовой Руфии Александровны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

И.В. Косырева

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

Саратов 2016

ВВЕДЕНИЕ

Тест-методы в настоящее время в химии актуальны так как- это экспрессные, простые и дешевые приемы обнаружения и определения вещества на месте (onsite). Они, как правило, не требуют сложных приемов подготовки пробы к анализу (например, разделения и концентрирования). При их использовании резко сокращается и во многих случаях отпадает необходимость в использовании дорогостоящего и сложного лабораторного оборудования и самих аналитических лабораторий. Естественно, что при этом уменьшается потребность в высококвалифицированных специалистах, нехватка которых ощущается во всех странах.

Настоящая выпускная квалификационная работа посвящена разработке тестметодик определенияионов некоторых металлов с помощью индикаторной бумаги на основе 8-оксихинолина.

2.3Спектрофотометрическое изучение реакции взаимодействия ионов Cu(II), Mn(II), Fe(III) с 8-окисхинолином в водном растворе

Для приготовления растворов ионов металлов с концентрациями 10⁻⁴; 2*10⁻⁴; 4*10⁻⁴; 8*10⁻⁴ М, отбирали аликвоту 0,5; 1; 2; 4 мл из исходного раствора 10⁻³ М, далее к аликвоте добавляли 1 мл 8-оксихинолина и доводили до метки 5 мл дистиллированной водой. Затем спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-1800 (1=1 см, раствор сравнения – вода) в диапазоне длин волн от 270 до 470 нм.



Рисунок 1 – Спектры поглощения системы: 8-ох($2*10^{-4}$ М)-металл; С (металлов): 1 – 8ох ($2*10^{-4}$); 2 – Cu²⁺ ($8*10^{-4}$); 3 – Mn²⁺ ($8*10^{-4}$); 4 – Fe³⁺ ($8*10^{-4}$). Раствор сравнения – H2O, pH=5

На рисунке 1 представлены, спектры поглощения системы Ме (Cu²⁺; Mn²⁺; Fe³⁺) – 8-оксихинолин. Концентрация металлов 8*10⁻⁴, данный рисунок показывает, что полоса поглощения для 8-оксихинолина находится в диапазоне 270-470 нм с $\lambda_{\text{макс}}$ = 310 нм. При введении в систему ионов металлов наблюдается появление полосы в диапазоне 360-370 нм с $\lambda_{\text{макс}}$: Cu²⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ =365, Mn²⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ =365, Al³⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ =360.

Изучение системы $Me(Cu^{2+}; Mn^{2+}; Fe^{3+}) - 8$ -оксихинолин в среде ацетатно-аммиачного буфера (pH=8)



Рисунок 2 – Спектры поглощения системы: 8-ох($2*10^{-4}$ М)-металл; 1 – 8ох ($2*10^{-4}$); С (металлов): 2 – Cu²⁺ ($8*10^{-4}$); 3 – Mn²⁺ ($8*10^{-4}$); 4 – Fe³⁺ ($8*10^{-4}$). Раствор сравнения – H₂O, pH=8

На рисунке 2 представлены, спектры поглощения системы Me (Cu²⁺; Mn²⁺; Fe³⁺) – 8-оксихинолин. Концентрация металлов 8*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 $\lambda_{\text{макс}}$: Cu²⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ =365, Mn²⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ = 315, Fe³⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ = 360.

2.3.3 Изучение реакции взаимодействии ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III) с 8-оксихинолин в присутствии поверхностно-активных веществ

Для приготовления растворов 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 дистиллированной водой. Затем регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре UV-1800 (l=1 см, раствор сравнения – вода) в диапазоне длин волн от 270 до 470 нм (рисунки 1 -2)

Спектрофотометрическое изучение реакции взаимодействия ионов Co(II), Ni(II),Al(III) с 8-окисхинолином в среде ацетатно-аммиачного буферав присутствии ПАВ Для приготовления раствор 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 23 – Спектры поглощения системы: 8-ох(2*10⁻⁴M)-Me (Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)- ПАВ; 1 – 8ох (2*10⁻⁴); С (Me:Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺): 2– 8-ох + Cu²⁺ ДДС (2*10⁻⁵) + буфер; 3 – 8ох + Cu²⁺ ЦПХ (2*10⁻⁵) + буфер; 4– 8-ох + Mn²⁺ ДДС (2*10⁻⁵) + буфер; 5 – 8-ох + Mn²⁺ ЦПХ (2*10⁻⁵) + буфер; 6 – 8-ох + Fe³⁺ ДДС (2*10⁻⁵) + буфер; 7 – 8-ох + Fe³⁺ ЦПХ (2*10⁻⁵) + буфер; 8-8-ох + Cu²⁺ (2*10⁻⁴) + буфер; 9– 8-ох + Mn²⁺ (2*10⁻⁴) + буфер; 10-8-ох + Fe³⁺ (2*10⁻⁶) + 4 + буфер



Рисунок 25 – Спектрыпоглощения системы: 8-ох(2*10⁻⁴M)-Me (Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)-ПАВ; 1 – 80х (2*10⁻⁴); C (Me: Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺): 2-8-ох + Cu²⁺ ДДС (2*10⁻⁵) + буфер; 3-8-ох + Mn²⁺ ДДС (2*10⁻⁵) + буфер; 4-8-ох + Fe³⁺ ДДС (2*10⁻⁵) + буфер.



Рисунок 18 – Спектры поглощения системы: 8-ох($2*10^{-4}$ М)-Mn²⁺-ПАВ; С (Mn²⁺): 1- 8-ох + Mn²⁺ ДДС ($2*10^{-5}$) + буфер; 2-8-ох + Mn²⁺ ЦПХ ($2*10^{-5}$) + буфер; 3- 8-ох + Mn²⁺ + 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 (pH = 8) в присутствии ПАВ проводить данную реакцию для аналитических целей не представляет возможности.

2.4.2 Визуально-колориметрическое и цветометрическое изучение системы Cu(II),Mn(II),Fe(III) – иммобилизованный 8-оксихинолин

Для изучения реакции взаимодействия металлов с 8-оксихиналином на поверхности бумаги предварительно была приготовлена индикаторная бумага. Индикаторную бумагу получали, пропитыванием 8-оксихинлолина с концентрацией 1 М (2,5 мл) по всей поверхности фильтровальной бумаги с красной 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 рH=8). Контрольный образец индикаторной бумаги не содержит ионы металлов.

Посленанесения 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) +Cu(II) + ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)

Контр. 10⁻³ M, 5·10⁻⁴ M, 10⁻⁴5·10⁻⁵ M 10⁻⁵ НГОС=10⁻⁵ М

8-оксихинолин (1М) +Мп(II)+ ацетатно-аммиачный буфер(рН=8)

Контр. 10⁻³ M, 5·10⁻⁴M 10⁻⁴M 5·10⁻⁵M, 10⁻⁵ НГОС=10⁻⁵M 8-оксихинолин(1М) +Fe(III)+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)

контр, 10⁻³ M, 5·10⁻⁴ M, 10⁻⁴ 5·10⁻⁵ M, 10⁻⁵ НГОС=10⁻⁵ М

Как видно из представленных цветовых шкал определить визуальноколориметрическиможно в диапазоне от 10⁻³ М до 10⁻⁵. Наилучшейпо контрастности является система 8оксихинолин+Fe(III)+буферацетатный(pH=6). Что позволяет использовать данные системы при определении ионов металлов.

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

Окрашенную индикаторную бумагу фотографировали фотокамеройіPhone 4s .

Применяя графический редактор AdobePhotoShop 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 Cu(II),Mn(II),Fe(III) далее на рисунках 1-9 представлены зависимостей параметров цвета от концентрации ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III).

Цветометрическое определение металлов

На рисунке представлены наилучшие зависимости яркости канала R от логарифма концентрации ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III). Уравнение регрессии составляет для Cu(II) =11х+94и коэффициент регрессии графических зависимостей равен R^2 =0,99, для Mn(II)=32х-42 и коэффициент регрессии графических зависимостей равен R^2 =0,98,для Fe(III)=-6х-164и коэффициент регрессии графических зависимостей равен R^2 =0,99



2.4.3. Визуально-колориметрическое и цветометрическое изучение системы Cu(II), Mn(II), Fe(III) - иммобилизованный 8-оксихинолин в присутствии ПАВ

При изучении влияния ПАВ на систему Cu(II),Mn(II),Fe(III) – 8оксихинолина применяли анионные (додецилсульфат натрия), катионные (цетилпиридий хлорид), неионные (ОП-10).

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

1) Готовили смесь - 2,5 мл из 2 М спиртового раствора 8-оксихинолина + 0,1 мл из 10⁻² ЦПХ + 2,4 мл этанола. Затем данным раствором пропитывали поверхность фильтровальной бумаги, высушивали в сушильном шкафу при 70°С.

2) Готовили смесь - 2,5 мл из 2 М спиртового раствора 8-оксихинолина + 0,25 мл ДДС + 2,25 мл этанола, затем пропитываем данным раствором поверхность фильтровальной бумаги, высушиваем в сушильном шкафу при 70°С.

3) 2,5 мл 2М 8-оксихинолина + 0,25 мл ОП-10 + 2,25 мл этанола, затем пропитываем данным раствором поверхность фильтровальной бумаги, высушиваем в сушильном шкафу при 70°С. Далее полученную индикаторную

бумагу разрезали все 3 фильтровальные бумаги, на квадраты размером 1×1 см.

Полученную индикаторную бумагу пропитанную приготовленной смесью разрезали на квадраты 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 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.

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

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

10⁻³ M 5·10⁻⁴M10⁻⁴M $5 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} Контр. $H\Gamma OC = 10^{-5} M$ 8-оксихинолин (1М) +ДДС + ионы меди + ацетатный буфер(pH=8) Контр. 5 · 10⁻³ М. 10⁻³ М 5·10⁻⁴М10⁻⁴М $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ 10^{-5} 8-оксихинолин (1М) $+O\Pi$ -10 + ионы меди + ацетатный буфер(pH=8) Контр. <u>5 · 10⁻³ M, 10⁻³ M</u> 5·10⁻⁴M 10⁻⁴M $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} 8-оксихинолин (1М) + ЦПХ + ионы марганца + ацетатный буфер(pH=8) Контр. 5 · 10⁻³ М, 10⁻³ М $5 \cdot 10^{-4} \text{M} \ 10^{-4} \text{M}$ $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, 10^{-5} $H\Gamma OC = 10^{-5} M$ 8-оксихинолин (1М) +ДДС + ионы марганца + ацетатный буфер(pH=8) Контр. 5 · 10⁻³ M, 10⁻³ M5·10⁻⁴ M 10⁻⁴ M 5·10⁻⁵ M, 10⁻⁵

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



Контр. $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M $5 \cdot 10^{-4}$ M 10^{-4} M $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-5} 8-оксихинолин(1M) + ЦПХ +ионы железа (III)+буфер(pH=8)

Контр. 5 · 10⁻³ M, 10⁻³ M 5·10⁻⁴ M 10⁻⁴ M 5·10⁻⁵ M, 10⁻⁵ НГОС=10⁻⁵ М

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

Контр. 5 · 10⁻³ M,10⁻³ M5·10⁻⁴M 10⁻⁴M 5·10⁻⁵M, 10⁻⁵ НГОС=10⁻⁵M

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

Контр. 5 · 10⁻³ M,10⁻³ M 5·10⁻⁴M 10⁻⁴M 5·10⁻⁵M, 10⁻⁵ НГОС=10⁻⁵M

Как видно из представленных цветовых шкал определить визуальноколориметрически можно каждый из изучаемых металлов в диапазоне от 5·10⁻³ M до 10⁻⁵ M.

Цветометрическоеопределение металлов

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

Окрашенную индикаторную бумагу фотографировали фотокамерой iPhone 4s .

Применяя графический редактор AdobePhotoShop 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 Cu(II), Mn(II), Fe(III) далее на рисунках 1-21 представлены зависимостей параметров цвета от концентрации ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III).

Цветометрическое определение Си(II) в присутствии ЦПХ, ДДС, ОП– 10



Рисунок 32 - Зависимость яркости канала R,G,B от логарифма концентрацииионовСи(II) системы ионов Cu(II) – 8-оксихинолин Как видно из рисунка 30 представлены параметры цветности, который

можно применить для количественного определения Cu(II).

Цветометрическое определение Mn(II) в присутствии ЦПХ,ДДС,ОП-10

На рисунке 31представлена зависимость яркости канала R от логарифма концентрации ионов Mn(II). Уравнение регрессии составляету = 3х + 167и коэффициент регрессии графических зависимостей равенR²=0,98.



Рисунок 32 - Зависимость яркости канала R,G,B от логарифма концентрацииионовМn(II) системы ионов Mn(II) – 8-оксихинолин Цветометрическое определение Fe(III) в присутствии



Рисунок 33 - Зависимость яркости канала R от логарифма концентрации ионов Fe(III) системы ионов Fe(III) – 8-оксихинолин

Как видно из рисунка 33, представлены наилучшие параметры цветности, который можно применить для количественного определенияFe(III).

На рисунку 11 представлены спектры диффузного отражения в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ионов Cu(II), Mn(II), Fe(III) с 8-оксихинолином в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH=8) на бумаге, фильтр с красной лентой.



Рисунок 44 - Спектр диффузного отражения в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия ионов Cu(II), Mn(II), Fe(III) с 8-оксихинолином в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH=8) на бумаге, фильтр с красной лентой **1** - контр.**2** –C_{Cu(II)} 5·10⁻³M;**3** –C_{Mn(II)} 5·10⁻³M;**4** –C_{Fe(III)} 5·10⁻³M 5-С сумма металлов: C_{Cu(II):Mn(II):Fe(III)} 5·10⁻³M;

Как видно из рисунка 44, полоса поглощения в системе Cu(II), Mn(II), Fe(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 $\lambda_{\text{макс}}$ = 320 нм. При введении в систему ионов металлов наблюдается появление полосы с $\lambda_{\text{макс}}$: Cu²⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ =410, Mn²⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ = 410, Fe³⁺ $\lambda_{\text{макс}}$ = 410.

2.5 Сравнение реакции взаимодействия ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III) с 8-оксихинолином в водных растворах и на поверхности бумаги

В данной работе представили сравнение реакции взаимодействия ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III) с 8-оксихинолином в водных растворах и на поверхности бумаги.При изучении реакции взаимодействия Cu(II),Mn(II),Fe(III) с 8-оксихинолином получены спектры диффузного отражения и спектры поглощения(рисунок 69).



Рисунок 45 - Спектры диффузного отражения (1, 4, 5) в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка и спектры поглощения (2, 3, 6) продуктов взаимодействия ионов Cu(II), Mn(II), Fe(III) с 8-оксихинолином.

- 1.1;2 Cu(II)+8-оксихинолин+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)
- 2. 3;4Mn(II)+8-оксихинолин+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)
- **3.** 5;6 Fe(III)+8-оксихинолин+ацетатно-аммиачный буфер(pH=8)

Из рисунка 69 видно, что в растворе и на поверхности бумаги идет взаимодействие в системе Cu(II), Mn(II), Fe(III)-8-оксихинолин с образованием комплексов при $\lambda_{\text{макс.}}$ =360 нм. Более выражено процесс происходит в водном растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведён анализ литературных данных по тест-методам определения ионов металлов с помощью иммобилизованного 8- оксихинолина за последние 30 лет. 80 % - применяют иммобилизованные реагенты на твердом носителе — бумагах, силикагелях, пенополиуретане.

2. Изучена реакция взаимодействия ионов Cu(II),Mn(II),Fe(III) с 8оксихинолином в водном растворе с помощью спектрофотомерии $\lambda_{\text{макс}}$ для Cu(II) составляет $\lambda_{\text{макс}}$ =370нм, для Mn(II) $\lambda_{\text{макс}}$ =310, для Fe(III) $\lambda_{\text{макс}}$ =370, и на поверхности бумаги с помощью спектроскопии диффузного отражения $\lambda_{\text{макс}}$ составляет для Cu(II) $\lambda_{\text{макс}}$ =410 нм, для Mn(II) $\lambda_{\text{макс}}$ =350 нм,для Fe(III) $\lambda_{\text{макс}}$ =450 нм.

3. Показано, что в присутствии ПАВ характер спектров продуктов взаимодействия в системе Cu(II),Mn(II),Fe(III)- 8-оксихинолин не изменяется, но происходит лучшее закрепление реагента на поверхности металла в присутствии ДДС.

4. Найдены оптимальные условия иммобилизации 8-оксихинолина на поверхность бумаги (готовили смесь – спиртового раствора 8-оксихинолина 1М+ДДС (5·10⁻³), затем пропитывали данным раствором поверхность фильтровальной бумаги, высушивали в сушильном шкафу при t=70°C)

5. Разработаны тест - методики определения ионов Cu(II), Mn(II), Fe(III). Диапазон определяемых содержаний ионов составляет HГОС (Cu(II))= 10^{-5} M, HГОС(Mn(II))= 10^{-5} M, HГОС (Fe(III))= 10^{-5} M. ДОС составляет для Cu(II) 5· 10^{-3} - 10^{-5} M, для Mn(II)5· 10^{-3} - 10^{-5} M, для Fe(III) 5· 10^{-3} - 10^{-5} M.

6.Показана возможность цветометрической обработки тест-средств для определения ионов Cu(II), Mn(II), Fe(III). Наилучшая яркость канала для

Cu(II)- R (y = 11x + 9 и R² = 0,99), наилучшая яркость канала для

Mn(II)-R(y =-6x + 164 и R²=0,99), наилучшая яркость канала дляFe(III) – В (y=32x –42 иR²=0,98)