

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

**Разработка чувствительных элементов оптических сенсоров
для определения тяжелых металлов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Сулаймана Аббаса Талиб Салмана

Научный руководитель
зав. каф., д.х.н., доцент
Зав. кафедрой
д.х.н., доцент



Т.Ю. Русанова

Т.Ю. Русанова

Саратов 2017

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. По степени воздействия на живые организмы свинец отнесен к классу высокоопасных веществ наряду с мышьяком, кадмием, ртутью, селеном, цинком, фтором и бенз(а)пиреном. Для его определения широко используются органические реагенты и фотометрические методы анализа. Определение тяжелых металлов основано на образовании их окрашенных комплексов с органическими реагентами. Традиционные методы анализа предусматривают проведение реакции комплексообразования в растворе. Кроме того, часто используется предварительная экстракция комплекса металла с органическим реагентом в органическую фазу. В настоящее время более перспективным является использование органических реагентов в оптических сенсорах. При этом реагент иммобилизуют (закрепляют) на твердой подложке (стекло, прозрачная полимерная пленка) и он должен обратимо реагировать на присутствие металла в пробе. Такой способ отличается такими преимуществами как:

- малое количество используемого органического реагента,
- многократное использование сенсорного элемента,
- не применяются токсичные органические растворители.

Цель работы. Разработка чувствительных сенсорных элементов для определения свинца на основе различных полимерных материалов, содержащих дитизон и сульфарсазен. Эти реагенты образуют с ионами свинца комплексы, меняя таким образом окраску с зеленого на красный в случае дитизона и с желтого на красный в случае сульфарсазена. Однако разработанные методики предполагают проведение реакции в растворе, а не на поверхности сенсора.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение полимерных пленок на основе различных полимеров (поливинилхлорид, ацетат целлюлозы, хитозан, полиуретан), содержащих дитизон и сульфарсазен.

2. Получение волокон, содержащих дитизон и сульфарсазен, методом электроформования.

3. Получение тест-систем на основе фильтровальной бумаги с исследуемыми реагентами.

4. Оценка отклика полученных тест- и сенсорных элементов к ионам свинца, оптимизация условий определения.

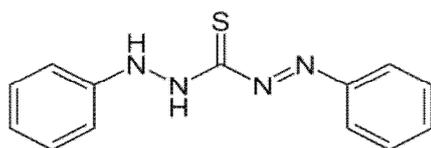
5. Определение метрологических характеристик определения свинца разработанными тест- и сенсорными элементами.

Характеристика материалов исследования. Выпускная квалификационная работа выполнена **на тему** «Разработка чувствительных элементов оптических сенсоров для определения тяжелых металлов».

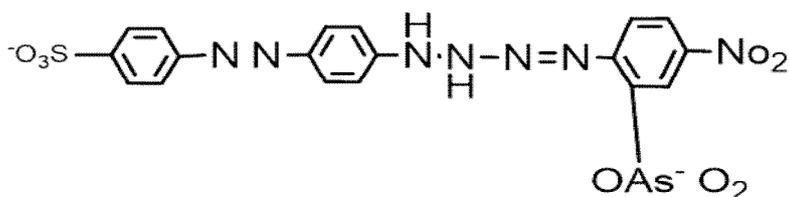
Объектом исследования является свинец - металл, относящийся к классу высокоопасных веществ.

Предмет исследования – визуальное определение ионов свинца с использованием чувствительных сенсорных элементов на основе различных полимерных материалов, содержащих дитизон и сульфарсазен.

В качестве чувствительных реагентов на ионы свинца использовали следующие комплексообразующие реагенты:

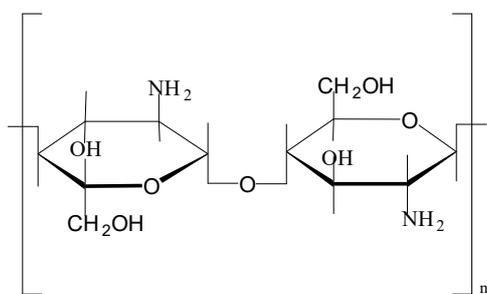


Дитизон

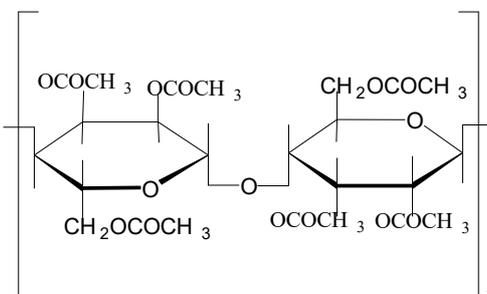


Сульфарсазен

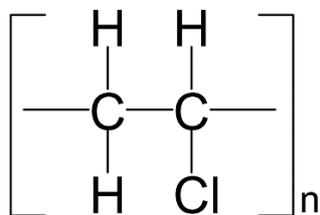
В качестве полимерных матриц для получения чувствительных сенсоров использовали следующие полимеры:



Хитозан



Триацетат целлюлозы



Поливинилхлорид

Методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), молекулярно-абсорбционная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения.

Структура и объем работы. Магистерская работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, списка принятых сокращений, выводов и списка использованной литературы (96 наименований). Работа изложена на 59 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

1-я глава (литературный обзор) состоит из разделов, в которых обсуждаются конструкции и принципы функционирования оптических

сенсоров, различные виды оптических сенсоров для определения тяжелых металлов (флуоресцентные сенсоры, плазмонные сенсоры, чипы на основе SPR сенсоров, сенсоры на основе КР-спектроскопии усиленной поверхностью (SERS), оптофлюидные сенсоры).

В 3-й главе приведены результаты изучения сигнала на ионы свинца с использованием полученных сенсоров на основе полимерных пленок, нановолокон и тест-систем на основе фильтровальной бумаге.

Получение полимерных плёнок на основе поливинилхлорида с иммобилизованным сульфарсазеном (дитизоном)

Получали раствор смешением 32.5 мг поливинилхлорида, 65.0 мг трибутилфосфата и 2.5 мг сульфарсазена (дитизона) в 2.0 мл тетрагидрофурана. Раствор наносили на стеклянную подложку (для дальнейшего измерения спектров поглощения), а также в ячейку платы для иммуноферментного анализа (для визуального анализа) и высушивали при комнатной температуре.

В ходе спектрофотометрического исследования наблюдали снижение оптической плотности раствора при наличии в нём ионов свинца. Однако данное явление, скорее всего, объясняется вымыванием реагентов из пленки. Появления пиков, характерных для комплексов реагентов с ионами свинца(II) не наблюдается. Это можно объяснить стерическими затруднениями протекания реакции комплексообразования.

Также пленки на основе ПВХ формировали в платах для иммуноанализа, для чего помещали в каждую ячейку 50 мкл раствора полимера с добавкой реагента и трибутилфосфата. Для высушенных пленок с органическими реагентами изучали отклик на растворы свинца (II) различной концентрации. При воздействии даже больших концентраций раствора свинца (II) (вплоть до 10^{-2} М) никаких визуальных изменений для пленок не наблюдалось, что может быть вызвано стерическими затруднениями формирования комплекса в пленке.

Получение полимерных плёнок на основе полиуретана с иммобилизованным сульфарсазеном (дитизоном)

Для получения пленок на основе полиуретана 50 мкл 5% раствора полимера в спирте и 50 мкл 10^{-3} М раствора органического реагента в спирте помещали в ячейку платы для иммуноферментного анализа. Отклик полиуретановых пленок, содержащих дитизон, на ионы свинца (II) отсутствовал.

Получение полимерных плёнок на основе триацетатцеллюлозы и хитозана с иммобилизованным сульфарсазеном (дитизоном)

Для формирования полимерных пленок на основе триацетатцеллюлозы (ТАЦ) и хитозана 10 мл раствора полимера (4%-ный раствор ТАЦ в хлороформе и 1,5%-ный раствор хитозана в 2%-ной уксусной кислоте) помещали в чашку Петри. Для полного испарения растворителя чашку Петри помещали под вытяжной шкаф и оставляли на сутки. После высушивания плёнки гидролизовали 0,5М раствором КОН в течение 12 часов до полного отделения от поверхности стекла и получения высокопористого материала. Иммобилизацию реагентов (сульфарсазена и дитизона) осуществляли двумя способами: 1) добавляя раствор реагента до формирования пленки; 2) обрабатывая готовую пленку раствором реагента при нагревании.

В первом случае отсутствовал отклик полученных пленок на ионы свинца(II), во втором случае иммобилизации реагента не происходило.

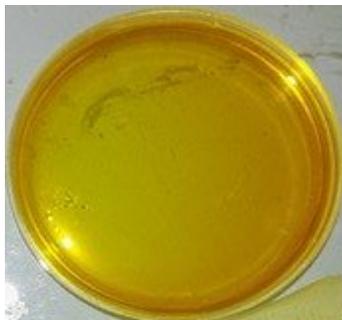


Рисунок 1 – Фотоизображение пленки на основе ТАЦ с иммобилизованным сульфарсазеном

Получение волокон методом электроформования с иммобилизованным сульфарсазеном (дитизоном)

Для получения волокон методом электроформования в качестве полимера использовали полиакрилонитрил (ПАН). Реагенты (сульфарсазен 0,0125М или дитизон, 0,125, 0,25 М) добавляли в раствор полимера до стадии формования волокна.

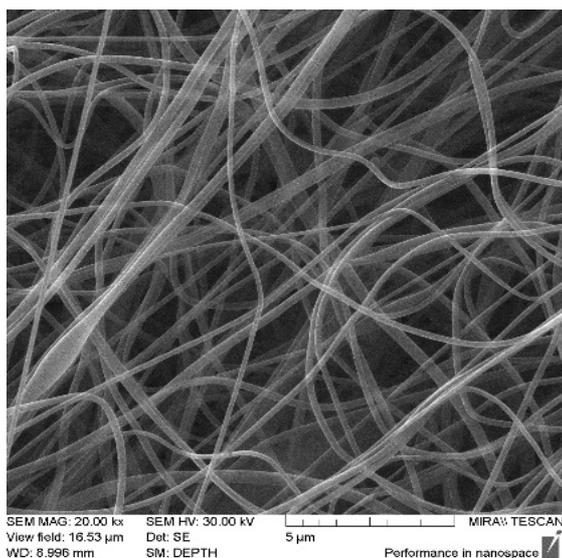


Рисунок 2 – СЭМ-изображение волокон полиакрилонитрила

При обработке материалов, содержащих дитизон в различной концентрации, ионами свинца (II) изменения окраски не наблюдалось. В то же время волокна с сульфарсазеном при обработке раствором свинца (II) изменяли окраску с желтой на красную. Показано, что наблюдается линейный отклик отношение параметров цветности R/V от концентрации свинца (II) в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом квадрат коэффициента аппроксимации составил 0,95 (рис. 3).

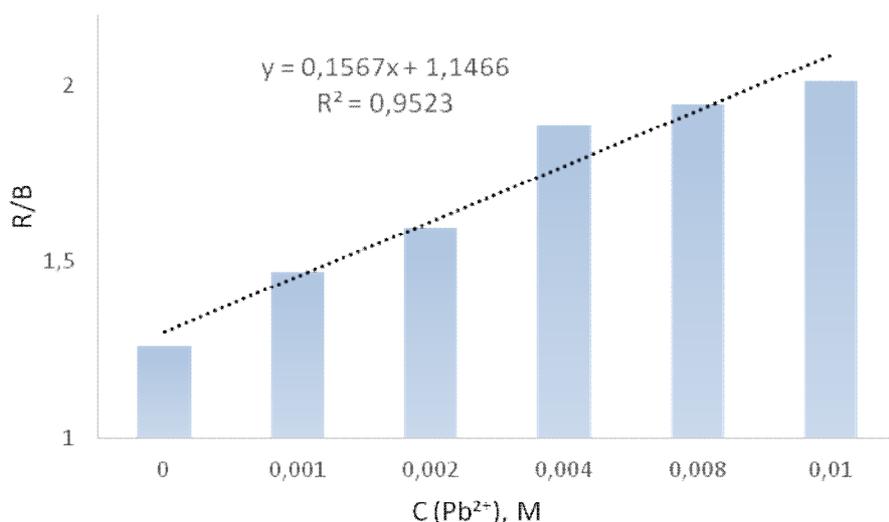


Рисунок 3 – Зависимость параметра R/G от концентрации свинца (II) для нановолокон ПАН с иммобилизованным сульфарсазеном

Получение тест-систем на основе фильтровальной бумаги с иммобилизованным сульфарсазеном (дитизоном)

тест-системы на основе фильтровальной бумаги получали нанесением либо раствора реагента (сульфарсазен), либо смесь реагента с ПАН (дитизон). Бумагу предварительно вымачивали в буферном растворе с определенным рН. После высушивания в центр пятна наносили раствор соли свинца (II). В случае сульфарсазена окраска незначительно менялась с желто-оранжевой на оранжево-красную. При этом прямолинейной зависимости сигнала от концентрации свинца (II) не наблюдалось. В случае дитизона окраска менялась с зеленой на красную.

Изображения обрабатывали в программе Photoshop и получили зависимость параметров цветности от концентрации свинца(II). Наибольшую чувствительность показал параметр G, в случае которого отклик тест-системы на свинец (II) наблюдается в диапазоне концентраций $10^{-5} - 10^{-3}$ М.

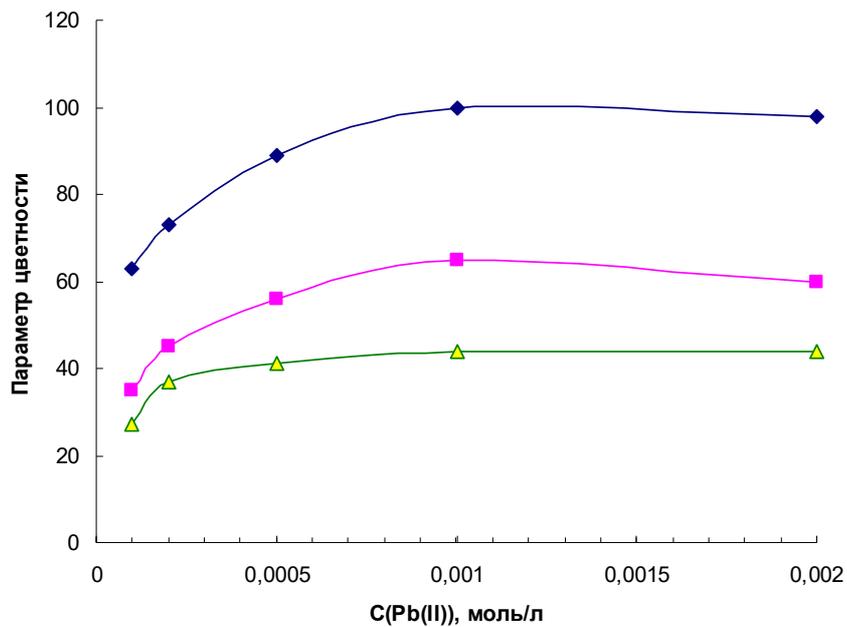


Рисунок 4 – Зависимости параметров цветности тест-системы на основе дитизона от концентрации свинца(II)

Также количественно сигнал тест-систем может быть получен и обработан с использованием спектров диффузного отражения (перестроенные в виде функции Кубелка-Мунка - рис. 5).

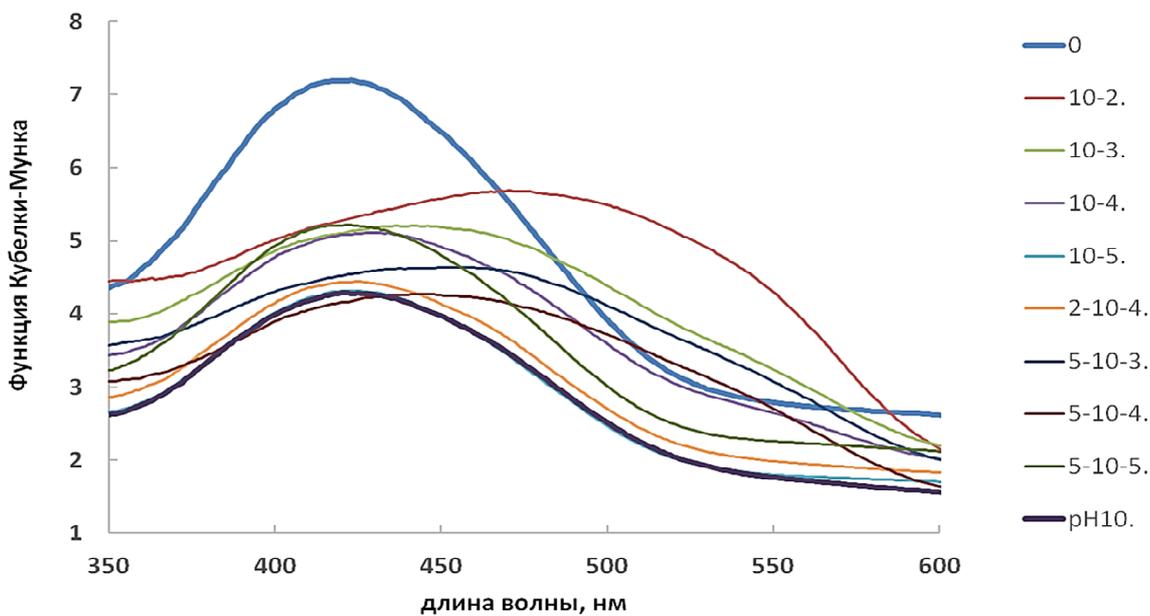


Рисунок 5– Спектры диффузного отражения тест-полосок на основе дитизона при различных концентрациях свинца

В таблице 1 суммированы полученные результаты об оценке возможности использования полученных сенсорных систем на основе сульфарсазена и дитизона для определения содержания свинца(II).

Таблица 1 – Диапазоны определяемых содержаний свинца(II) полученными сенсорными системами на основе сульфарсазена и дитизона

Реагент	Матрица сенсорного слоя					
	<i>ПВХ</i>	<i>поли-уретан</i>	<i>ТАЦ</i>	<i>хитозан</i>	<i>волокна на основе ПАН</i>	<i>фильтр. бумага + ПАН</i>
Сульфарсазен	Отклик отсутствует	$10^{-4} - 10^{-2}$ М	Отклик отсутствует	Отклик отсутствует	$10^{-3} - 10^{-2}$ М	$10^{-4} - 10^{-2}$ М
Дитизон	Отклик отсутствует	Отклик отсутствует	Отклик отсутствует	Отклик отсутствует	Отклик отсутствует	$10^{-5} - 10^{-3}$ М

ВЫВОДЫ

1. Изучены основные принципы функционирования и элементы конструкции оптических сенсоров. Рассмотрены разработанные оптические сенсоры для определения тяжелых металлов. Особое внимание уделено использованию нанотехнологий и наноматериалов при конструировании оптических сенсоров.
2. Проведено спектрофотометрическое изучение комплексообразования свинца (II) с сульфарсазеном в растворах с различной величиной pH и в присутствии ПАВ.
3. Получены полимерные плёнки на основе поливинилхлорида, полиуретана, триацетатцеллюлозы и хитозана с иммобилизованным сульфарсазеном (дитизоном). Изучен отклик полученных систем на Pb (II). Показана перспективность дальнейшего применения пленок на основе полиуретана с сульфарсазеном для создания чувствительного элемента оптического сенсора.
4. Методом электроформования получены нановолокна, содержащие сульфарсазен, и показан их на Pb (II). В случае нановолокон, содержащих дитизон, комплексообразование реагента с Pb(II) отсутствует, что, возможно, объясняется стерическими затруднениями.
5. Получены тест-системы на основе фильтровальной бумаги, обработанной полиакрилонитрилом и дитизоном, которые позволяют определять Pb(II) в диапазоне $10^{-5} - 10^{-3}$ М.