

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-МЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ NI(II) НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки IV курса 411 группы

направления 04.03.01 Химия

Института химии

Лариной Анастасии Андреевны

Научный руководитель

зав. каф., д.х.н., доцент

подпись, дата

Т.Ю. Русанова

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

подпись, дата

Т.Ю. Русанова

Саратов 2017

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Загрязнение тяжелыми металлами одна из наиболее серьезных экологических проблем, которая подрывает глобальную устойчивость. Много усилий было приложено для разработки портативных сенсоров для контроля тяжелых металлов в окружающей среде. Внедрение наноматериалов и наноструктур в сенсоры приводит к значительному улучшению устройств с точки зрения чувствительности, селективности, мультиплексности определения и портативности. Оптические сенсоры можно подразделить на колориметрические, флуоресцентные, на основе КР-спектроскопии усиленной поверхностью и на основе поверхностно-плазмонного резонанса. В данной работе разработаны тест-методы для определения никеля колориметрически и преимущества использования нетканых материалов для данного анализа.

Никель попадает в окружающую среду за счет увеличения индустриальной активности. Он высокотоксичен и канцерогенен даже на уровне следов. Он не биоразлагаем и может накапливаться в пищевой цепи, что представляет серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека. Загрязнение тяжелыми металлами является проблемой для глобальной устойчивости. Поэтому важен контроль тяжелых металлов в окружающей среде, питьевой воде, пище и биологических жидкостях. Общепринятые методы определения тяжелых металлов включают атомную абсорбционную спектроскопию, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, спектроскопию УФ и видимой областей спектра и т.д. Хотя эти методы высокочувствительны и высокоселективны, они требуют утомительной пробоподготовки, в том числе концентрирования, дорогих инструментов и профессионального персонала. Более того, они не могут быть использованы как портативные для определения на месте. Быстрое развитие нанотехнологий создает новые возможности для повышения эффективности сенсоров с точки зрения чувствительности, предела

обнаружения, селективности и воспроизводимости, а так же позволяет миниатюризировать устройства. Особое внимание уделяется роли наноматериалов и наноструктур в сенсорах.

Цель работы. Получение волокон методом электроформования с иммобилизованными органическими реагентами и применение данных систем для определения Ni(II).

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Собрать и проанализировать литературные данные по методам определения никеля и тест-средствам, полученных методом электроформования.
2. Найти оптимальные условия для фотометрического определения никеля.
3. Методом электроформования получить волокна на основе полиакрилонитрила и фторопласта с иммобилизованными органическими реагентами на Ni(II): рубеановодородной кислотой и диметилглиоксимом.
4. Изучить отклик исследуемых иммобилизованных реагентов на Ni(II) при различной величине pH и концентрации реагента в волокне. Выбрать оптимальные условия тест-определения Ni(II).

Характеристика материалов исследования. Выпускная квалификационная работа выполнена на тему «Тест-методы для определения Ni(II) на основе волокон, полученных методом электроформования». **Объектом** исследования являются полимерные волокна с иммобилизованными органическими реагентами.

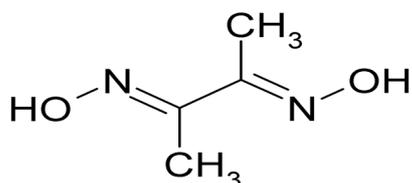
Предмет исследования – аналитический отклик тест-систем на основе нетканых волокон на никель.

В качестве матрицы использовали такие полимерные вещества, как полиакрилонитрил и фторопласт.

В качестве органических реагентов использовали рубеановодородную кислоту и диметилглиоксим.



Рубеановодородная кислота



Диметилглиоксим

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

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, списка принятых сокращений, выводов и списка использованной литературы (46 наименований). Работа изложена на 54 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок, 11 таблиц.

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 метод электроформования, сенсорные системы для определения тяжёлых металлов на основе волокон, полученных методом электроформования и реагенты на никель.

Во **2-й главе (экспериментальная часть)** представлены используемые реагенты, материалы и оборудование, приведены методики приготовления исходных растворов, методика электроформования волокон с иммобилизованными органическими реагентами, методика определения цветометрических характеристик пятен на волокнах и методика тест-определения металлов.

В 3-й главе приведены результаты изучения тест-методов для определения Ni(II) на основе волокон, полученных методом электроформования.

Электроформование волокон с иммобилизованными органическими реагентами.

Методики получения этих материалов разработаны ранее в Образовательно-научном институте СГУ. Схема электроформовочной установки изображена на рисунке 1.

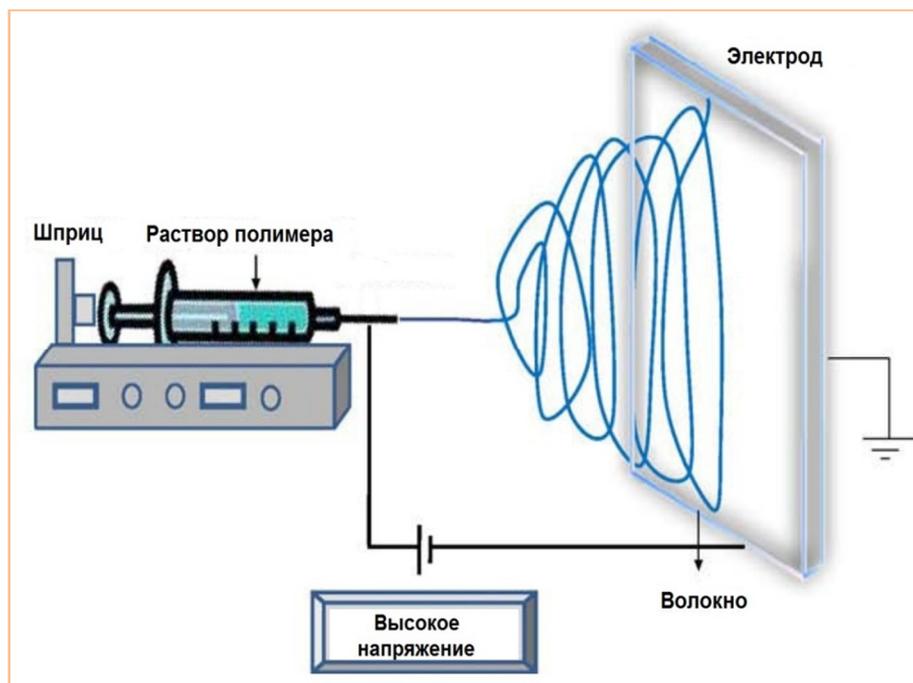


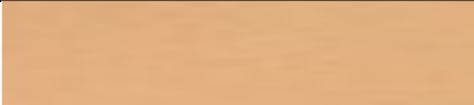
Рисунок 1 – Схема электроформовочной установки

Волокна получают в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора. Электрическое напряжение в 45 киловольт прикладывается к раствору полимера, который при помощи дозатора подается через капилляр. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и

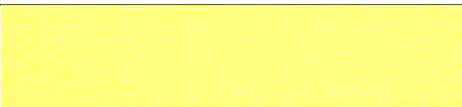
плотности электрических зарядов в волокне. Полученные струи под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала [1]. Расстояние между капилляром и подложкой – 30 сантиметров. После электроформования волокна оставляют на 1 час для отверждения за счет испарения растворителя.

Для получения волокон нами использовались такие полимеры как полиакрилонитрил и фторопласт. В качестве реагентов на никель нами выбраны такие органические реагенты как рубановодородная кислота и диметилглиоксим. Имобилизацию реагента в волокно осуществляли путем добавления реагента к раствору полимера до начала процесса вытягивания волокна. При этом также варьировали концентрацию реагентов. В итоге были получены следующие материалы.

Рубановодородная кислота (РК) + Фторопласт (ФП)

РК (0,25 М) + ФП (5%)	
-----------------------	--

РК + Полиакрилонитрил (ПА)

РК (0,25 М) + ПА (12%)	
РК (0,125 М) + ПА (12%)	
РК (0,05 М) + ПА (12%)	

Диметилгликсим (ДМГ) + ПА

ДМГ (1 М) + ПА (12%)	белый
ДМГ (0,5 М) + ПА (12%)	белый
ДМГ (0,2 М) + ПА (12%)	белый

Изучение влияния рН на интенсивность окраски комплексов с Ni(II).

В данной работе изучено влияние величины рН на интенсивность окраски комплексов. При этом помимо визуальной оценки отклика определяли цветометрические характеристики пятна. Для выбранных рН построены зависимости интенсивности различных каналов цветности от рН раствора при концентрации никеля $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Пример такой зависимости представлен на рисунке 2.

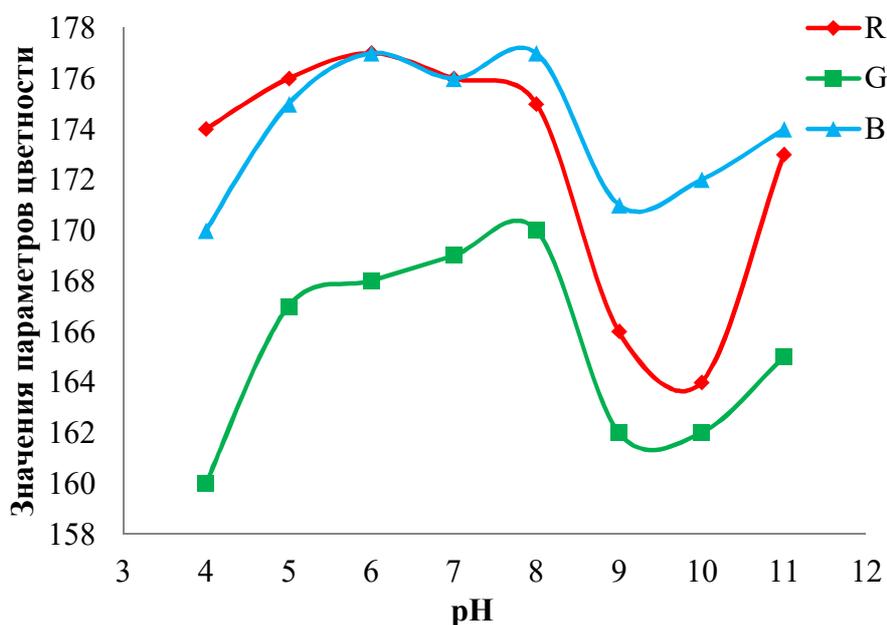


Рисунок 2 – Зависимость параметров цветности от рН в системе полиакрилонитрил (12%) + диметилглиоксим (0,2 М), $C(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

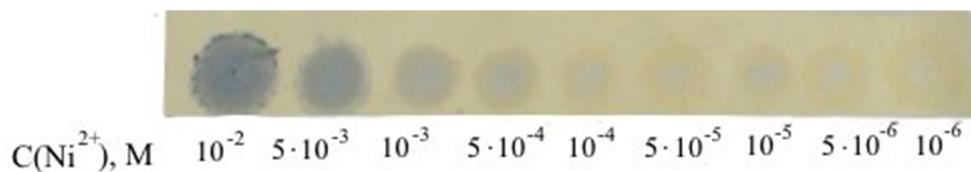
Изучение влияния величины рН на интенсивность возникающей окраски комплексов реагентов с никелем показало, что наиболее ее интенсивная окраска, а соответственно наименьшее значение каналов цветности наблюдается в щелочной области для обоих реагентов (рН = 9-10).

Определение никеля (II) с помощью тест-систем на основе полимерных нановолокон.

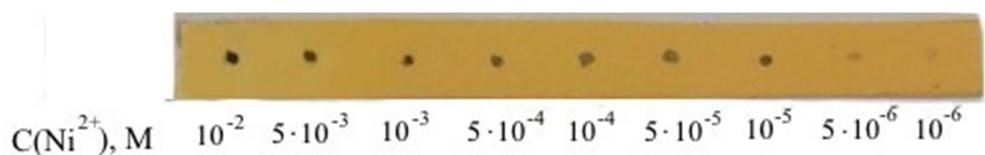
Полученные волокна обрабатывались ионами никеля с разной концентрацией. Системы с фторопластом требовали больше времени для проведения анализа в связи с более высокой гидрофобностью материала. На

рисунке 3 представлены некоторые примеры изображений систем на основе полимерных нановолокон с никелем (II).

- PK(0,05 M) + ПА (12%)



- PK (0,25 M) + ФП (5%)



- Диметилглиоксим (0,5 M) + ПА (12%)

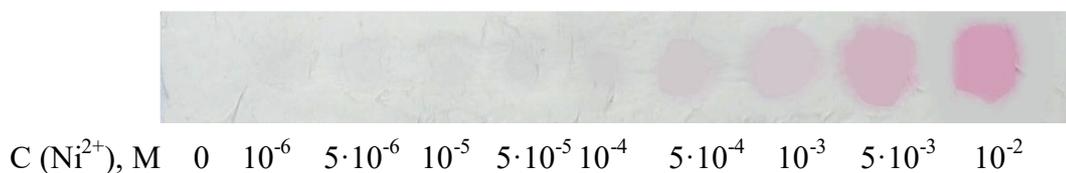


Рисунок 3 – Аналитический отклик на никель тест-систем на основе полимерных волокон

Как видно из представленных данных, интенсивность окраски и площадь пятна при увеличении концентрации никеля(II) увеличиваются.

Градуировочные графики для определения Ni (II).

Для всех полученных систем были построены градуировочные графики. Пример такой зависимости представлен на рисунке 3.

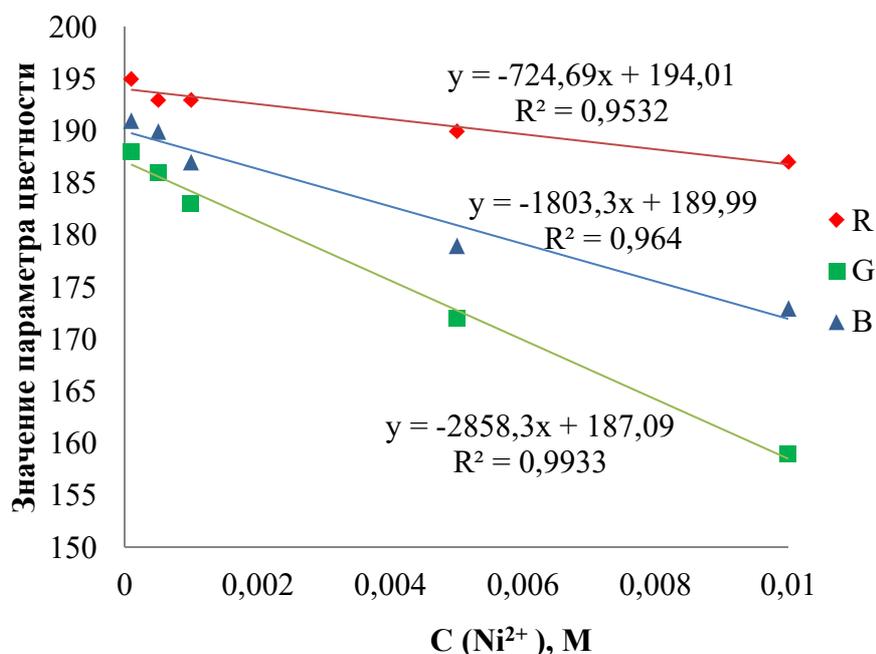


Рисунок 3 – Градуировочные зависимости определения Ni (II) для системы ПА (12%) + ДМГ (1М)

В таблице 1 представлены параметры градуировочных зависимостей для определения никеля (II).

Таблица 1 – Параметры градуировочных зависимостей для определения никеля (II)

Система		I - C	R^2	Интервал определяемых концентраций
ДМГ (1 М) + ПА (12%)	R	$y = -724x + 194$	0,95	$10^{-4}M - 10^{-2} M$
	G	$y = -2858x + 187$	0,99	
	B	$y = -1803x + 189$	0,96	
ДМГ (0.5 М) + ПА (12%)	R	$y = -496x + 190$	0,97	$5 \cdot 10^{-4}M - 10^{-2} M$
	G	$y = 1349x + 168$	0,73	
	B	$y = 713x + 176$	0,67	
ДМГ (0.2 М) + ПА (12%)	R	$y = -466x + 184$	0,61	$5 \cdot 10^{-4}M - 10^{-1}M$
	G	$y = 1132x + 164$	0,88	
	B	$y = 605x + 174$	0,85	
РК (0,25 М) + ПА (12%)	R	$y = -12656x + 169$	0,91	$5 \cdot 10^{-5}M - 10^{-2}M$

	G	$y = -8794x + 131$	0,93	
	B	$y = -2267x + 65$	0,99	
РК (0,125 М) + ПА (12%)	R	$y = -3995x + 200$	0,89	$10^{-5}M - 10^{-2}M$
	G	$y = -2644x + 181$	0,88	
	B	$y = -911x + 134$	0,79	
РК (0,05 М) + ПА (12%)	R	$y = -4620x + 192$	0,99	$10^{-5}M - 10^{-2}M$
	G	$y = -3824x + 186$	0,99	
	B	$y = -1426x + 162$	0,97	
РК (0,25М) + ФП (5%)	R	$y = -4551x + 141$	0,23	$5 \cdot 10^{-6}M - 10^{-2}M$
	G	$y = -3321x + 116$	0,20	
	B	$y = 817x + 54$	0,12	

Влияние мешающих ионов.

Для определения селективности полученных тест-систем проведены анализы растворов солей различных тяжёлых металлов, таких как Cr(III), Co(II), Cu(II), Ba(II), Al(III), Pb(II), Mn(II) и Cd(II), варьируя их концентрации.

Мешающий фактор на обе системы представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Мешающий фактор для ионов различных металлов по отношению к никелю для систем РК (0,05 М) + ПА (12%) и ДМГ (1 М) + ПА (12%)

Система	Мешающий ион	$F_{\text{меш.}}$
РК (0,05 М) + ПА (12%)	Co^{2+}	10
	Cu^{2+}	100
	Cr^{3+}	>1000
	Ba^{2+}	>1000
	Al^{3+}	>1000

	Pb^{2+}	>1000
	Mn^{2+}	>1000
	Cd^{2+}	>1000
ДМГ (1 М) + ПА (12%)	Co^{2+}	5

Время отклика полученных тест-систем.

Измерение аналитического сигнала проводили через равные промежутки времени. Определение аналитического сигнала оптимально проводить через 3 минуты после нанесения исследуемого образца на тест-полоску.

Проверка правильности тест-системы РК (0,05 М) + ПА (12%) методом введено-найдено.

Полученные результаты и погрешность определений представлены в таблице 3. Погрешность при определении концентрации ионов Ni^{2+} составляет не более 33%, что допустимо для полуколичественных тест-методов.

Таблица 3 – Проверка правильности тест-систем РК (0,05 М) + ПА (12%) методом введено-найдено

Вода	Введено, моль/л	Найдено по град.зависимости, моль/л	Sr,%
водопроводная	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$	27
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	25
	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$	33
природная	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	25
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	18
	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	24

ВЫВОДЫ

1. Собраны и проанализированы литературные данные по оптическим сенсорам и тест-системам для определения тяжелых металлов и использованию в них метода электроформования.
2. Изучены спектры поглощения комплексов никеля (II) с рубеоноводородной кислотой в водных и водно-мицеллярных растворах.
3. Методом электроформования получены волокна на основе полиакрилонитрила и фторопласта с иммобилизованными органическими реагентами на Ni(II): рубеоноводородной кислотой и диметилглиоксимом.
4. Изучен отклик иммобилизованных реагентов на Ni(II) при различной величине pH и концентрации реагента в волокне. Выбраны оптимальные условия тест-определения Ni(II). Получены градуировочные зависимости определения Ni(II) различными системами.
5. Показано, что система полиакрилонитрил + рубеоноводородная кислота позволяет определять содержание Ni(II) визуально или цветометрически в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-2} моль/л с наилучшей прецизионностью. Правильность тест-определения подтверждена методом «введено-найдено». Изучено мешающее влияние других металлов на отклик тест-системы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов. Получение нановолокон методом электроформования. // МГУ имени М.В.Ломоносова, Научно-образовательный центр по нанотехнологиям, 2010, С. 12.