

Наноконпозиционный оптосенсор ионов свинца в воде

© И.Ю. Денисюк, Ю.А. Игнатъева, М.В. Успенская, М.И. Фокина

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru

Поступила в редакцию 16.01.2019 г.
В окончательной редакции 16.01.2019 г.
Принята к публикации 23.01.2019 г.

Исследованы спектральные зависимости комплексообразования в системе краситель ксиленовый оранжевый, иммобилизованный на поверхности наночастиц ZnO, введенных в объем гидрогеля, и ионы свинца Pb^{2+} . Показано, что осаждение красителя на наночастицы ZnO приводит к связыванию его на поверхности и отсутствию вымывания из гидрогеля, однако этот процесс не препятствует образованию комплексов красителя с ионами свинца, что характеризуется повышением поглощения в области 580 nm. В связи с высокой чувствительностью пленочного наноконпозиционного сенсора к присутствию малых концентраций свинца он может быть использован в качестве сенсора.

DOI: 10.21883/OS.2019.06.47768.28-19

Одним из актуальных вопросов современности является экспресс-мониторинг загрязнений окружающей среды соединениями тяжелых металлов, поступающих в водные бассейны как из отходов горно-обогатительных комбинатов и нефтегазовых скважин, так и в результате разработки карьеров открытым способом [1]. Имеется несколько альтернативных физических и химических процессов, обеспечивающих эту задачу, но оптимальный способ в настоящее время не определен. Наиболее токсичными являются ионы тяжелых металлов, такие как Hg^{2+} и Pb^{2+} . Это хорошо известные биоаккумулятивные, небiorазлагаемые и высокотоксичные загрязнения окружающей среды, представляющие высокий риск для здоровья человека. Накопление ионов тяжелых металлов и их превращение в органические соединения в организме человека через пищевую цепь могут иметь серьезные последствия для здоровья, такие как повреждение головного мозга, почечная недостаточность и различные когнитивные и двигательные расстройства [2]. Поэтому исключительно актуально создание новых систем и датчиков, пригодных для экспресс-анализа в полевых условиях и имеющих высокую точность и чувствительность.

Современные методы обнаружения этих ионов включают атомно-абсорбционную спектрометрию, рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию и индуктивно-связанную плазменно-масс-спектрометрию (ICP-MS). Хотя методы лабораторного анализа могут давать сверхчувствительные аналитические результаты, они обычно требуют дорогостоящего оборудования, сложных и длительных методов измерения и высокого уровня навыков оператора и выполняются только в специализированной лаборатории, не являясь экспресс-диагностикой.

Один из принципов детектирования тяжелых металлов основан на образовании комплексов красителя с ионами тяжелых металлов, при этом тяжелый металл определяется по изменению спектральных свойств красителя. Данный принцип положен в основу лаборатор-

ных методов определения тяжелых металлов, базирующихся на титровании растворов, а также используется в желатиновых пленках, в которых иммобилизованный краситель изменяет окраску при образовании комплекса с металлом [3]. Однако работа с растворами требует лабораторного оборудования, а иммобилизация в органической желатиновой пленке не позволяет получить стабильные и воспроизводимые результаты, краситель не удерживается в геле и быстро вымывается. Использование полимерной матрицы ограничено степенью гидрофильности и проницаемости для ионов свинца.

Новым направлением создания сенсоров тяжелых металлов являются оптические сенсоры, основанные на образовании комплексов ионов тяжелого металла с красителем, введенным в гидрофильную матрицу полимера. С учетом возможности накопления измеряемых ионов в объеме гидрогеля, чувствительность метода может достигать 10^{-6} М/л, что позволяет в перспективе создавать высокочувствительные малогабаритные сенсоры для экспресс-диагностики загрязнений питьевой воды на уровне ниже предельно допустимой концентрации [4]. Образование комплексов красителя ксиленовый оранжевый с ионами ряда металлов в водных растворах хорошо известно и используется, в частности, для определения содержания микроколичеств методом титрования [5]. В данной работе проведено создание и исследование наноконпозиционного чувствительного элемента которого — краситель ксиленовый оранжевый — иммобилизован на поверхности наночастиц, сшитых с полимерной гидрофильной матрицей, пленки из которой получены фотополимеризацией.

Условия и методы эксперимента

В работе использовалась фотополимеризующая матрица на базе смеси акриловых мономеров и во-

дорастворимого полимера. В качестве водорастворимого полимера использовался полиэтиленгликоль Poly(ethylene glycol) (PEG, Aldrich № 94646), молекулы которого были иммобилизованы в сетке фотополимеризованного акрилата. И использованные акрилаты Trimethylolpropane ethoxylate (1EO/OH) methyl ether diacrylate (TMP, Aldrich № 415871) и 2-Carboxyethyl acrylate (2-Car Aldrich № 552348) с одной стороны обеспечивают формирование пространственной сетки, с другой — имеют функциональные кислотные группы. Соотношение компонентов композиции по весу составляло 2-Car:TMP:PEG = 64:7:29. Инициатор УФ полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (Aldrich 19,611-8) в концентрации 0.1 wt.%. Основные принципы получения фотополимеризующегося гидрогеля описаны в работе [6].

Приготовление композиции проводилось следующим образом: после смешивания мономеров в состав добавлялся PEG в виде гранул и производилось его растворение в смеси мономеров при воздействии ультразвука с плотностью мощности 70 W/cm². По окончании процесса образовывался вязкий прозрачный раствор, готовый к фотополимеризации.

В качестве чувствительного вещества использовался краситель ксиленовый оранжевый, осажденный на наночастицы ZnO. Концентрация наночастиц в итоговой композиции составляла 3 wt.%, концентрация красителя — 0.35 wt.%. Наночастицы ZnO активировались прокаливанием при температуре 400°C в течение 1 h, далее они помещались в безводный изопропанол, в который при ультразвуковом диспергировании вводился по каплям раствор ксиленового оранжевого в воде. При этом краситель, не растворимый в изопропанол, адсорбировался на наночастицах. Наночастицы с адсорбированным красителем сушили при температуре 70°C и вводились в мономерную композицию при интенсивном ультразвуковом воздействии. Образовывался темно-красный, вязкий нанокomпозит, содержащий краситель, адсорбированный на поверхности наночастиц, введенных в фотополимеризуемую гидрофильную матрицу.

Пленки нанокomпозита были изготовлены методом фотополимеризации с последующей термообработкой в соответствии с процедурой, описанной в работе [7]. Они представляли собой свободные пленки толщиной порядка 300 мкм, что оптимально для использования их в качестве сенсора. Для исключения воздействия на эксперимент остаточных мономеров время экспонирования было увеличено в 5 раз относительно времени полной полимеризации, а готовые образцы подвергались термообработке при 50°C в течение одних суток. Полученные образцы гидрогеля представляли собой мягкую, прозрачную пленку, способную к поглощению воды до трех исходных объемов при сохранении оптической прозрачности. Для удобства исследования методами оптической спектроскопии пленки наносили на подложку из стекла методом полива жидкой композиции с последующей фотополимеризацией.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Динамика поглощения воды полученной матрицей приведена на рис. 1. Наблюдаемая величина водопоглощения 200% достаточна для получения однородной, прозрачной гелеобразной мембраны [6], обеспечивающей фиксацию чувствительного элемента сенсора — наночастиц, покрытых ксиленовым оранжевым, и в то же время проницаемость для ионов свинца, подлежащих определению.

Адсорбция ксиленового оранжевого на поверхность наночастиц, введенных в гидрогель, обеспечивает его стабилизацию и отсутствие вымывания при погружении в воду. При этом наблюдается сдвиг максимума спектра красителя в красную область, что указывает на наличие взаимодействия красителя с поверхностью наночастиц (рис. 2, кривые 3 и 4). При введении спектра красителя непосредственно в гидрогель он легко вымывается (рис. 2, кривые 1 и 2). Наблюдаемый сдвиг максимума

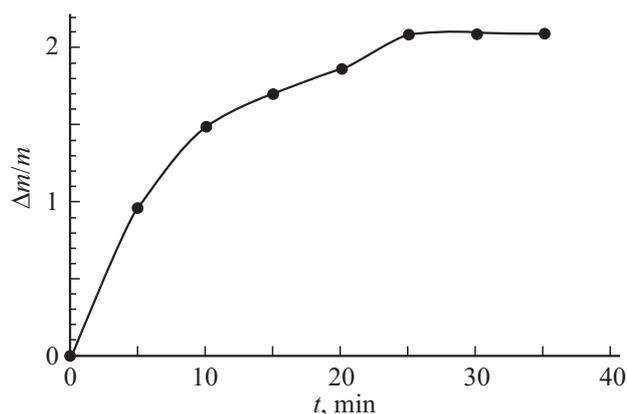


Рис. 1. Динамика поглощения воды пленкой гидрогеля: приращение массы при выдержке в воде.

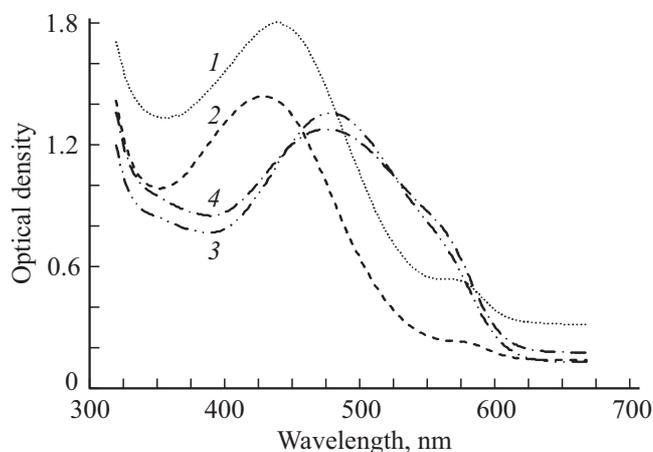


Рис. 2. Спектры поглощения ксиленового оранжевого (1,2) и комплексов ZnO — ксиленовый оранжевый (3,4) в полимерной матрице до (1,3) и после (2,4) выдержки в воде в течение 30 h.

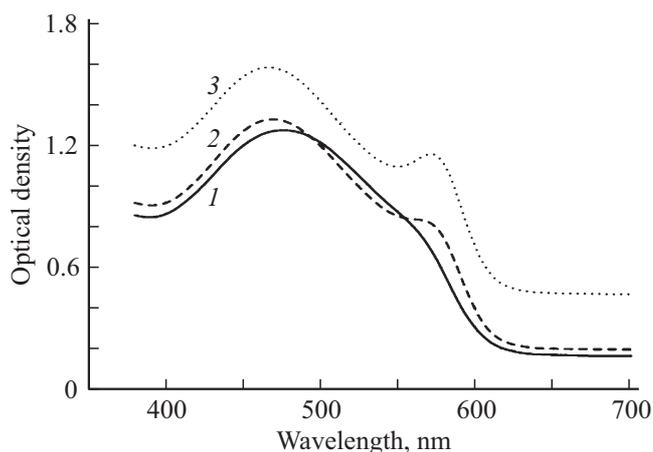


Рис. 3. Спектр поглощения композита после 10 min в водном растворе с содержанием ионов свинца: 0 (1), 0.002 (2), 0.006% (3).

красителя при его адсорбции на поверхность наночастиц весьма значителен и свидетельствует о наличии химического взаимодействия между ними (рис. 2, кривые 1 и 3), однако данный максимум не соответствует комплексу ксиленовый оранжевый — цинк 580 nm [5]. Вероятно, сдвиг основного максимума поглощения является результатом взаимодействия наночастицы с ОН-группами молекул красителя с получением агрегированного состояния ксиленового оранжевого, не растворимого в воде.

Измерение чувствительности к ионам свинца проводилось путем погружения пленки гидрогеля с красителем в водный раствор ацетата свинца заданной концентрации на 10 min и последующим контролем изменения спектра поглощения. Концентрация ионов свинца в измеряемом растворе составляла 20–60 mg/l. Исходная толщина полимерных пленок составляла порядка 300 μm.

При погружении пленки в раствор ионов свинца происходит образование комплекса ксиленовый оранжевый–свинец, что приводит к появлению нового максимума в области 580 nm, амплитуда которого пропорциональна концентрации ионов свинца в растворе (рис. 3) и может быть использована в качестве параметра для создания приборов мониторинга микроколичеств ионов свинца, основанных на пропускании воды через сенсорную гидрогелевую мембрану.

Предельно допустимая концентрация ионов свинца в водоеме составляет по ГОСТ-287473 — 0.1 mg/l, причем в реках, на берегах которых находятся горно-обогатительные комбинаты, концентрация свинца достигает 2–10 mg/l [1]. Пороговая чувствительность исследуемого материала составляет приблизительно 2 mg/l, что показывает его пригодность для мониторинга содержания свинца в водоемах, подверженных загрязнениям отходами горно-обогатительных предприятий с целью оперативного определения источников их поступления в водную среду, путем отслеживания показаний навстречу течению. Поскольку чувствительным элементом являет-

ся гидрогелевая пленка, содержащая иммобилизованный краситель, повышение чувствительности к ионам свинца возможно при фильтрации воды через нее и накоплению адсорбируемого металла.

Выводы

Проведено исследование пленочного оптосенсора на основе системы ксиленового оранжевого, адсорбированного на наночастицах ZnO в фотополимеризуемой гидрофильной матрице. Показано, что краситель, адсорбированный на поверхности наночастиц, не вымывается при нахождении пленки в воде, его спектр сдвигается в красную область относительно водного раствора, а образование его комплексов с ионами свинца происходит так же, как в растворе, с появлением максимума при 580 nm, соответствующего образуемому комплексу, амплитуда которого пропорциональна концентрации ионов свинца в воде. Порог чувствительности, измеренный в нашей работе, составил 2 mg/l, а диапазон линейности в координатах — концентрация ионов свинца: амплитуда максимума при 580 nm — до 60 mg/l.

Прозрачность нанокompозита, высокая его чувствительность к ионам свинца, линейность зависимости оптического поглощения от концентрации ионов свинца в воде, возможность получения пленок любой толщины и формы методом фотополимеризации, позволяет рассматривать данный нанокompозиционный материал как чувствительный элемент оптосенсора ионов свинца, пригодный для экспресс-мониторинга загрязнений воды в водоемах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ишкова С.В., Троц Н.М., Горшкова О.В. // Изв. Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 5. С. 217–222.
- [2] Ye B.F., Zhao Y.J., Cheng Y., Li T.T., Xie Z.Y., Zhao X.W., Gu Z.Z. // *Nanoscale*. 2012. V. 4. N 19. P. 5998–6003.
- [3] Кулешиова Н.В., Савина Л.А. // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия. 2004. № 1. С. 219–224.
- [4] Yang Y.K., Yook K.J., Tae J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 48. P. 16760–16761.
- [5] Belleza O.J.V., Villaraza A.J.L. // *Inorgan. Chem. Commun.* 2014. V. 47. P. 87–92.
- [6] Kim B.K., Paik S.H. // *J. Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1999. V. 37. N 15. P. 2703–2709.
- [7] Smirnova T.V., Burunkova Y.E., Denisjuk I.Y. // *J. Optical Technology*. 2006. V. 73. N 5. P. 352–355.