

worldwide refining, Oil & Gas. J. 1997, 95(51), 33-40. 29. O'Keefe W.F.: Petroleum Industry's Global Commitment to the Environment Proc. 15th World Petroleum Congress, Topic 14, Paper No 1, Pekin 12-16.10, 1997. 30. Dyrka W.: Rozwój i zmiany w branży paliwowej w Polsce, Nafta-Gaz 1997, 53, 553-563. 31. Korsak E.: Przerób ropy naftowej w Petrochemii Płock S.A. do roku 2000, Nafta-Gaz 1998, 54, 126-133.

УДК 621

СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПОВІТРЯ І ВОДИ

© Валентина Загній, Людмила Горбенко,
Володимир Сиромятніков, Леонід Савранський, 2000
Національний університет імені Тараса Шевченка
Київ-33, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет

Досліджені реакції іонів металів та деяких інших речовин (NH_3 , NO_2 , SO_2 тощо), які знаходяться у воді або повітрі, з реагентами, що розчинені в полімерних плівках. Реагенти підбирали так, щоби реакції супроводжувалися зміною забарвлення плівок. Сенсори, які базуються на реакціях у полімерному середовищі, мають перспективи для багатоелементного аналізу. Це пов'язано з різною рухливістю речовин, що визначаються, в полімерній матриці. Досліджено вплив складу полімерної матриці.

The reactions were studied for metal ions and some other substances (NH_3 , NO_2 , SO_2 etc) from water or air with reagents soluble in polymeric films. The last ones were chosen to be accompanied by changes in films. The sensors based on reactions in polymer media have perspectives for multielemental analysis. It connects with different mobility of substances which analyzed in the polymeric matrices. The influence of the polymer matrices composition is studied.

У контексті розвитку оптичних хімічних сенсорів існує потреба в іммобілізації індикаторів у полімерах та на твердих носіях. Серед різноманітних методів, що придатні для іммобілізації, фіксація барвника в органічних та неорганічних полімерних матрицях таких, як золь-гелі, поліакриламід, гідрогелі, силікони та полівінілхлорид (ПВХ), є найбільш простими. Пластифікований ПВХ – матеріал, що широко використовується у випадку іон-селективних електродів, імовірно, завдяки тому, що суміш можна легко приготувати та нанести на численний ряд носіїв.

Можна використовувати численний ряд індикаторних барвників, які застосовують для визначення рН, катіонів, аніонів та нейтральних частинок. Проте, більшість таких барвників призначена для застосування у водних розчинах. Такі барвники містять сульфо- або карбоксигрупу, для надання їм розчинності у воді. Отже, розчинність цих барвників в ліпофільних полімерах досить низька. Якщо застосовувати натрієву сіль, вони мають тенденцію кристалізуватися через короткий час, звичайно через декілька годин. Для того,

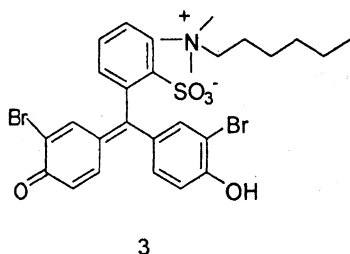
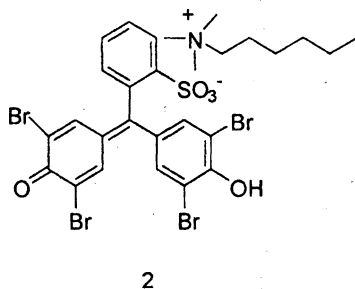
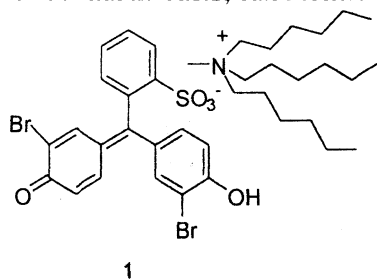
щоб такі барвники розчинялись у полімері, заміщують іон лужного металу на четвертинну амонієву (QA) групу реакцією їх з відповідними хлоридами або бромідами з утворенням ліпофільної іонної пари, відповідно зі співвідношенням (1):



Для одержання іонних пар солі індикаторних барвників та четвертинного амонію розчиняють у воді, етанолі або їх суміші, отримані розчини змішують, причому іонні пари осаджуються аналітично чистими. Завдяки високій ліпофільності іонних пар, вони можуть розчинятись у ліпофільних полімерах та їх можна використовувати для оптичних сенсорів. Треба підкреслити, що можливе вилучення реагенту в розчин визначуваного зразка, завдяки досить великій гідрофільності сульфонатних та амонійних груп. Більш ліпофільні барвники можна одержати за допомогою хімічних перетворень, наприклад, естерифікацією карбоксильної групи спиртом, що містить довгий ланцюг. Проте хімічні перетворення потребують багато часу, а очищення ліпофільного барвника досить складне. На відміну від хімічних перетворень одержання іонної пари є простим та ефективним шляхом для приготування ліпофільних індикаторних барвників.

Галогенід четвертинного амонію має довгі алкільні ланцюги, які забезпечують їм високу ліпофільність. Отже, отримана іонна пара може гомогенно розчинятись у полімерах таких, як пластифікований ПВХ або полівінілацетат (ПВА), силікон та поліуретанові гідрогелі, і отримані суміші можна наносити у вигляді тонких плівок на оптичні провідники.

Якщо такий сенсор занурюють у водний розчин, що містить визначувану речовину, відбувається дифузія останньої в сенсорну мембрану та реакція з індикатором. На рисунку зображені структури трьох іонних пар, які придатні для визначення як газів, так і іонів.

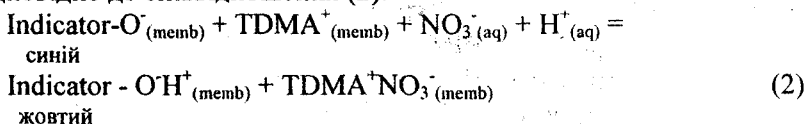


Приклади структури іонних пар, що використані для створення сенсорів.

Вибір індикаторів базується на селективності, довжинах хвиль поглинання та випромінювання, характері дисоціації, доступності та стабільності.

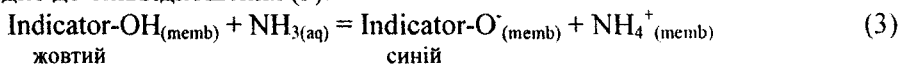
Розчиненням іонної пари у відповідному полімері, були отримані матеріали, що реагують тільки на нітрати, аміак, діоксид вуглецю, діоксид сірки або мідь, зі зміною своїх оптичних властивостей.

Механізм дії сенсора для нітрат-іонів – коекстраційний. Хлорид тридодециламонію екстрагує нітрат-іон у мембрану пластифікованого ПВХ. Для збереження електронейтральності всередині мембрани протон екстрагується з водної фази в мембрану. В результаті рН-індикатор буде протонуватись і інтенсивність поглинання світла основної форми індикатора знижується відповідно до співвідношення (2):



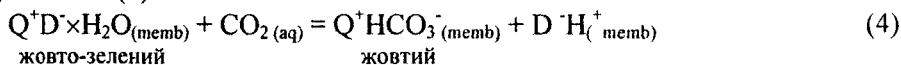
Отже, зміна сигналу залежить від активностей, рН повинно створюватись або вимірюватись незалежно. Збільшення рН зразка призводить до зниження чутливості мембрани М1, тоді як зменшення рН зразка приводить до збільшення чутливості.

Концентрацію розчиненого аміаку можна визначати, використовуючи ліпофільні барвники (2 і 3), розчинені в силіконі (М2) або пластифікованому ПВХ, покритому протононепроникним шаром поліетилентерефталату (PTFE), (М3). Сенсорна мембрана, що отримана таким способом, – іононепроникна, тому відсутня чутливість до рН. Коли сенсор вміщують у водний зразок, що містить аміак, останній дифундує в мембрану, депротонує індикатор (2 або 3) відповідно до співвідношення (3):



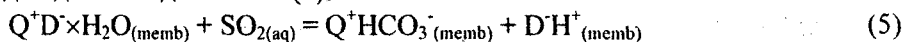
Ця рівновага оборотна, і сенсор також повністю оборотний.

Вуглекислий газ спричиняє депротонування барвника 4 (DH) з четвертинною амонієвою основою ($Q^+\text{OH}^-$), причому утворюється інтенсивно забарвлена гідратована іонна пара ($D^-Q^+\times\text{H}_2\text{O}$). Гідратована іонна пара розчиняється в полімері (М4), де вона реагує з CO_2 відповідно до співвідношення (4):



Індикатор стає протонуваним і оборотно змінює свою флуоресценцію. Силікон непроникний для іонів, навіть для протону.

Подібний механізм діє для SO_2 : сенсорна схема включає реакцію протонуваним барвника 5 (DH) з четвертинною амонієвою основою ($Q^+\text{OH}^-$) з утворенням гідратованої інтенсивно забарвленої іонної пари ($D^-Q^+\times\text{H}_2\text{O}$). Гідратована іонна пара розчиняється в полімері (М4), де реагує з SO_2 , відповідно до співвідношення (5):



Завдяки тому, що SO_2 утворює з водою сильнішу кислоту, ніж CO_2 , щоб запобігти перекриванню з CO_2 , достатньо вибрати індикатор з більш низьким значення pK_a (бромкрезоловий пурпурний).

Цинкон (2-карбокси-2'-гідрокси-5'-сульфоформазилбензил однозаміщена натрієва сіль) є індикатором, що проявляє високу селективність до іонів двовалентної міді в слабкокислому або нейтральному середовищі, тоді як комплексоутворення з цинком проявляється при pH , близькому до 8. Величина pK_a цинкону для кольорового переходу від рожевого до блакитного приблизно 13 (співвідношення (6)):



Для досягнення швидкої дифузії іонів міді використовується високогідрофільний полімер (поліуретан гідрогель).

Завдяки високій константі комплексоутворення цинкону з міддю та цинком, реакція сенсорної мембрани необоротна і може бути охарактеризована кінетично.

Мембрана М3 відрізняється від інших тим, що замість ліпофільного четвертинного амонієвого іону використовується катіонний флуоресцентний барвник. Внаслідок чого, одержана іонна пара забезпечує зміну у флуоресценції основи, яка спричиняється визначуваною речовиною. У випадку мембрани М3 аміак викликає депротонування індикатора бромфенолового синього, поглинання депротонованої форми перекривається з випромінюванням флуоресценції інертного флуорофора перхлориду тетраметилродаміну (ТМРП). Відповідно, зміна концентрації аміаку призводить до переносу енергії та зміни інтенсивності флуоресценції.

Максимум відносної зміни сигналу для М2, М3, М5 менший (65 %, 33 % і 80 %), ніж для М1 (98 %). У випадку М2 і М5 це пояснюється тим, що високо ліпофільний силіконовий матеріал заважає перетворенню газоподібних визначуваних речовин у заряджені частки для збереження електронейтральності усередині мембрани. Невелика відносна зміна сигналу у випадку М3 викликана, імовірно, тим, що існує лише часткове перекривання між поглинанням депротонованої форми бромфенолового синього та випромінюванням флуоресценції ТМРП.

Використання флуоресцентних барвників як катіонів для іонних пар має величезні переваги не тільки тому, що вони легко комбінуються з оптичними індикаторами і дають змогу використовувати захисні шари (оптичні ізолятори або вибірково проникні покриття), а також тому, що для отримання достатньої відносної зміни сигналу необхідно набагато менше індикатора. Внаслідок цього пряма і зворотна реакція відбуваються швидше, та імовірність кристалізації барвника в матриці зменшується.

Метод одержання іонних пар не обмежується аніонними індикаторними барвниками та ліпофільними катіонами. Останнім часом доведено, що реагент хлорид тріс-(4,7-дифенілфенантролін) рутенію може утворювати з ліпофільним аніоном іонну пару, яку після розчинення в силіконі використовують для визначення кисню.

Розчинені гази можна визначати, використовуючи полімери, що непроникні для іонів, зате проникні для газів.

Сенсорні мембрани, які використовуються на практиці, складаються з двох або більше шарів: перший – інертний газ-непроникний носій (скло, поліестер), на який наноситься другий шар, який складається з полімеру та відповідного реагенту. Поліестер зручніший твердий носій тому, що його можна досить легко різати, що зручно у разі масового виготовлення сенсорів. Можна наносити захисні шари, що функціонують як бар'єр для компонентів, які заважають, якщо це необхідно, зверху на сенсорну область. Захисні шари, що можна використовувати, – чорний силікон, чорний вугільний порошок, діоксид титану, непрозорі тефлонові мембрани.

Приготування хімічних індикаторів одержанням іонної пари може бути додатковим кроком до простих та стабільних сенсорів. Приготування ліпофільних індикаторних барвників вимагає простої реакції аніонних солей індикаторних барвників та четвертинних амонієвих солей. Одержана іонна пара з полімером (ПВХ, ПВА, етилцелюлозою, гідрогелями) може розчинятись у відповідному розчиннику, розчин у вигляді тонкої плівки можна наносити на поліестер. Після видалення розчинника і затвердіння отримують гомогенні та прозорі сенсорні шари.

Наведемо приклади деяких розроблених нами сенсорів.

1. Сенсор для визначення аміаку.

Цей сенсор одержано розчиненням кислотно-основного індикатора – бромфенолового синього у гідрофобному полімері – полівінілхлориді. Оскільки бромфеноловий синій призначений до застосування у водних розчинах і містить сульфогрупу, він має обмежену розчинність у ліпофільній полімерній матриці. Тому використовувався ліпофілізований барвник, який одержувався внаслідок реакції утворення іонної пари з четвертинною амонійною сполукою, що містить довгі алкільні ланцюги – бромідом цетилтриетиламонію. Сенсор можна використовувати для виявлення наявності іонів амонію або розчиненого аміаку в воді та наближеної оцінки його концентрації. Межа визначення для цього сенсора становить 10^{-5} моль NH_4^+ /л.

2. Сенсор для визначення Cu, Zn, Co, Ni, Mn.

Для створення такого сенсора було використано реактив, що утворює забарвлені комплекси з багатьма металами, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол та гідрофільний полімер ацетобутират целюлози. Межа визначення для цього сенсора становить 0,1 мг/л.

3. Сенсор для визначення Al^{3+} та Fe^{3+} .

Як відомо, триоксифлуорони є чутливими реагентами для визначення алюмінію у воді, тому для розробки цього сенсора реагентом було обрано саліцилфлуорон. Саліцилфлуорон в інтервалі рН 2–6 утворює з іонами Al^{3+} та Fe^{3+} забарвлені комплекси. Як полімерну матрицю використовували ацетобутират целюлози. Межа визначення Al^{3+} та Fe^{3+} для цього сенсора становить 0,3 мг/л.

Отже, одержані індикаторні плівки (сенсори), які можна використовувати для визначення у водних розчинах аміаку, міді, цинку, кобальту, нікелю, марганцю, алюмінію та заліза.