

УДК 543.6

В. В. Чабан, О. В. Гуртова, Ф. О. Чмиленко

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ СТИРОЛ-АКРИЛОВОЇ ТА СТИРОЛ-БУТАДІЄНОВОЇ ДИСПЕРСІЇ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ

Описано виготовлення чутливих елементів на основі трифенілметанового барвника бромфенолового синього й азобарвника піридилазорезорцину зі стирол-акриловою та стирол-бутадієною дисперсією для визначення вмісту важких металів: Плюмбуму, Цинку, Купрума. Запропоновано умови для визначення іонів металів за допомогою чутливих елементів на основі аддуктів піридилазорезорцину зі стирол-акриловою та стирол-бутадієною дисперсією: рН=5,6; час занурення – 10 хв; $\lambda_{\text{онт}} = 510\text{--}580$ нм.

Ключові слова: чутливий елемент, оптичний сенсор, піридилазорезорцин, бромфеноловий синій, стирол-акрилова дисперсія, стирол-бутадієнова дисперсія, важкі метали, спектрофотометрія.

Описано изготовление чувствительных элементов на основе трифенилметанового красителя бромфенолового синего и азокрасителя пиридилазорезорцина со стирол-акриловой и стирол-бутадиеновой дисперсией для определения содержания тяжелых металлов: свинца, цинка и меди. Предложены условия для определения ионов металлов с помощью чувствительных элементов на основе аддуктов пиридилазорезорцина со стирол-акриловой и стирол-бутадиеновой дисперсией: рН = 5,6, время замачивания – 10 мин; $\lambda_{\text{онт}} = 510\text{--}580$ нм.

Ключевые слова: чувствительный элемент, оптический сенсор, пиридилазорезорцин, бромфеноловый синий, стирол-акриловая дисперсия, стирол-бутадиеновая дисперсия, тяжелые металлы, спектрофотометрия.

Sensitive elements based on triphenyl methane dye bromophenol blue and azo dye 4-(2-pyridylazo)resorcinol with styrene-acrylic copolymer and styrene-butadiene copolymer were developed for heavy metals determination (lead, zinc and copper). The proposed conditions for the determination of metal ions by sensitive elements based on azo dye 4-(2-pyridylazo)resorcinol with styrene-acrylic copolymer and styrene-butadiene copolymer are рН = 5,6; 10 minutes of soak time; $\lambda_{\text{max}} = 510\text{--}580$ nm.

Key words: sensitive element, optical sensor, 4-(2-pyridylazo)resorcinol, bromophenol blue, styrene-acrylic copolymer, styrene-butadiene copolymer, heavy metals, spectroscopy.

Вступ. Проблема забруднення ґрунту та поверхневих вод важкими металами в наш час особливо актуальна, оскільки їх техногенне накопичення в навколишньому середовищі зростає швидкими темпами і вони – найпотужніший постійний фактор впливу на здоров'я людини. Важкі метали, такі як Плюмбум, Цинк та Купрум, широко застосовують в аерокосмічній промисловості: Плюмбум – для виготовлення сплавів, антикорозійного захисту, для захисту від радіоактивного випромінювання; Цинк – для захисту металів від корозії, у хімічних джерелах струму, у складі твердих припоїв; мідні сплави застосовують у машинобудуванні, авіа-, авто- і суднобудуванні, в електротехнічній промисловості, приладобудуванні. Тому визначення вмісту цих металів актуальне на сьогоднішній день [7]. Під час аналізу об'єктів навколишнього середовища досить перспективним є використання тест-систем на основі оптично прозорих полімерних матеріалів [2; 4; 5], таких як стирол-акрилова дисперсія (САД) [8] і стирол-бутадієнова дисперсія (СБД) [9;10] з імобілізованими реагентами. Прозорі твердофазні реагенти мож-

на застосовувати для візуального визначення, спектрофотометричних досліджень або як чутливі елементи в сенсорах.

Хімічний сенсор – це портативний пристрій для вибіркового і, як правило, безперервного (зворотного) визначення концентрації речовини за одну стадію в режимі реального часу. До складу сенсора входить чутливий елемент, який визначає необхідний аналіт, і перетворювач аналітичного сигналу, що переводить характерну ознаку хімічної або біохімічної реакції у фізичний параметр.

Оптичні хімічні сенсори [3] – одні з найважливіших хімічних сенсорів. Залежно від типу оптичних сенсорів їх дія заснована на принципах поглинання світла; відображення первинного (падаючого) світлового потоку; люмінесценції. При цьому використовують залежності оптичних властивостей середовищ (коефіцієнтів заломлення, відбиття та ін.) від концентрацій визначуваних речовин.

Досить перспективними аналітичними реагентами для визначення важких металів є трифенілметановий індикатор бромфеноловий синій (БФС) (Рис. 1, а) [1] і азобарвник 4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР) (Рис. 1, б) [6]. Для створення чутливих елементів металохромні індикатори іммобілізували до полімерного шару. Найпоширенішими носіями для створення нових тест-засобів є прозорі полімерні матеріали: у даній роботі запропоновано САД (Рис. 1, в) та СБД (Рис. 1, з), застосування яких дозволяє спостерігати аналітичний ефект візуально й за допомогою фотометричного обладнання.

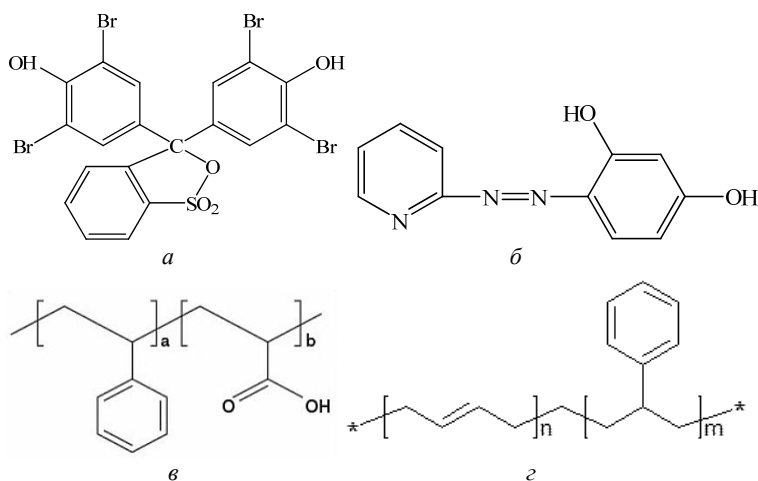


Рис. 1. Структурні формули реагентів:

а – бромфеноловий синій; б – піридилазорезорцин; в – стирол-акрилова дисперсія; з – стирол-бутадієнова дисперсія

Метою нашого дослідження є розробка методики визначення іонів металів візуальним та фотометричним методами із використанням полімерних поверхонь на основі барвника, закріпленого на твердому носії (як такий використано скляну абсолютно безбарвну основу).

Методи і способи дослідження. Вихідні розчини важких металів концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням точної наважки солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ відповідно. Зважену наважку переносили в мірну колбу ємністю 100 мл, вводили невелику кількість дистильованої води, перемішували до повного розчинення і доводили водою до мітки. Робочі розчини готували розведенням вихідного розчину безпосередньо перед використанням.

Як робочі розчини використано стирол-бутадієнову дисперсію (Рис. 1, з) з вмістом твердої речовини 51 % та розміром дисперсних частинок 140 нм марки

UCARLatexDL 950 (UCAR Latex 2012) виробництва DowChemicalsInc (Швейцарія) та стирол-акрилову дисперсію (Рис. 1, в) із вмістом твердої речовини 51 % марки UCAR™ Latex DL 450.

Розчини барвників із концентрацією 0,5% готували розчиненням їх точної навжки в дистильованій воді.

Для приготування оцтового буферного розчину з $\text{pH} = 5,6$ у мірну колбу ємністю 500 см^3 вносили $73,4 \text{ мл } 0,1\text{M CH}_3\text{COOH}$ та $50 \text{ мл } 0,1 \text{ M NaOH}$, після чого доводили до мітки дистильованою водою і ретельно перемішували.

Методика виготовлення сенсорів. Для виготовлення чутливих елементів на основі аддуктів БФС із САД і СБД, а також ПАР із САД та СБД як твердий носій використовували накривне скло, на яке наносили коло діаметром 20 мм , усередині якого рівномірного розподіляли попередньо утворений аддукт органічного реагенту (0,5%) із полімером (51%) (об'ємні співвідношення 1:1). Отримані плівки висушували за кімнатної температури (їх забарвлення відповідає забарвленню барвника у відповідних умовах).

Під час виконання роботи було використано такі прилади:

1. Терези аналітичні марки WA-21200g із точністю зважування $0,0002 \text{ г}$.
2. Іономір універсальний EB-74 із індикаторним скляним електродом ЕСЛ-4307 ТУ 25.05. 2234-77 і хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ.
3. Спектрофотометр СФ-26, призначений для вимірювання коефіцієнта пропускання рідких і твердих речовин (в області спектра $190\text{--}1100 \text{ нм}$), визначення оптичної густини, а також концентрації визначуваних речовин. Диспергуючий елемент – дифракційна ґратка, фокусне розсіювання – 250 мм , кількість штрихів на 1 мм – 600 . Діапазон вимірювання спектральних коефіцієнтів пропускання – $1\text{--}100 \%$.
4. Реєструвальний спектрофотометр Specord M 40 (Німеччина), що являє собою двопроменевий прилад, керований мікро-ЕОМ, для вимірювання абсорбції в ультрафіолетовій і видимій областях спектра. Прилад визначає коефіцієнт пропускання, екстинкцію або концентрацію проб як функцію хвильового числа або довжини хвилі. Обладнаний самописом, керованим обчислювальним приладом для зображення спектра.

Результати та їх обговорення

1. Вибір барвника та оптимізація складу плівки. Для роботи обрано високочутливі органічні реагенти, широко використовувані для фотометричного визначення іонів важких металів, а саме азобарвник піридилазорезорцин і трифенілметановий барвник – бромфеноловий синій. ПАР із металами утворює стійкі забарвлені комплексні сполуки, наявний перехід кольору барвника в присутності металів жовтий–червоний–бурий. Спектрофотометричним методом досліджено чутливі елементи на основі ПАР та БФС, закріплених за допомогою САД і СБД. Після рівномірного нанесення попередньо утвореного аддукту органічного реагенту з полімером на накривне скло та висушування за кімнатної температури отримані плівки використовували для визначення іонів важких металів.

Висушені чутливі елементи занурювали в буферний розчин із $\text{pH } 5,6$ на 10 хв для переведення барвника в необхідну для комплексоутворення іонну форму. Плівки, до складу яких входили БФС–САД, були забарвлені в синій колір, а оптоди на основі БФС–СБД змінювали свій колір із темно-зеленого на жовтий.

Проведено оптимізацію умов виготовлення чутливих елементів на основі БФС і полімерної дисперсії, а саме: досліджено вплив співвідношення БФС і латексу на чутливість визначення іонів металів. Установлено, що оптимальними співвідношеннями БФС:САД для визначення іонів Купруму у є $1,5:1$, іонів Цинку та Плюмбума у – $2,5:1$, для чутливих елементів на основі БФС–СБД оптимальний інтервал співвідношень $0,5:1\text{--}2,5:1$. Для створення оптодів на основі ПАР у при-

сутності 25,5 %-го розчину стирол-акрилової дисперсії було знайдено оптимальну концентрацію органічного реагенту – 0,75–1,25 %.

2. Вплив рН на комплексоутворення Me^{2+} із барвником, іммобілізованим у плівці САД і СБД. Під час переходу від кислого середовища до лужного кислотного-основний індикатор може змінювати забарвлення, тому було досліджено вплив кислотності середовища на полімерну плівку з БФС у присутності іонів металів (II). Аналіз отриманих даних підтвердив, що значення оптичної густини для чутливих елементів на основі аддуктів Ме–БФС–САД вищі, ніж у Ме–БФС–СБД, а отже, вони чутливіші. Установлено, що рН може суттєво впливати на комплексоутворення металу з барвником у полімерному шарі, саме тому однією з умов визначення іонів металів за допомогою чутливих елементів на основі БФС (0,5 %) – СБД (51 %) і БФС (0,5 %) – САД (51 %) у разі занурення до розчину металу на 10 хв у статичному стані є утворення кислого або нейтрального середовища (табл. 1).

Таблиця 1

Оптимальні значення рН для чутливих елементів на основі аддуктів Ме–БФС–САД та Ме–БФС–СБД

Чутливий елемент	рН
Pb–БФС–САД	3,5 – 5,0
Pb–БФС–СБД	4,5 – 6,5
Zn–БФС–САД	3,0 – 6,5
Zn–БФС–СБД	3,0 – 5,0
Cu–БФС–САД	4,5 – 6,5
Cu–БФС–СБД	5,5 – 7,0

Для встановлення оптимальних умов визначення іонів металів досліджено залежність аналітичного сигналу від рН розчину. З'ясовано, що утворення комплексу Ме–ПАР у полімерному шарі відбувається в інтервалі рН від 3 до 6.

3. Спектральні характеристики мембран і реакція у присутності металів. Чутливі елементи на основі БФС–САД та БФС–СБД через їх інтенсивне забарвлення не можуть бути використані для тест-визначення, саме тому доцільно використовувати ПАР, придатного як для візуального, так і для фотометричного визначення іонів металів.

Після занурення чутливих елементів на основі ПАР–САД і ПАР–СБД до розчину металу (Плюмбум, Цинк та Купрум) на 10 хв із різною концентрацією відбувалася зміна забарвлення від жовтого до бурого. Спектрофотометричним методом досліджено отримано чутливі елементи (Рис. 2) на основі азобарвника, закріпленого за допомогою САД і СБД, із свинцюм (II). Нижче наведено спектри поглинання чутливих елементів на основі аддукту ПАР–САД у присутності розчинів Плюмбума у різних концентрацій; оптимальне значення довжини хвилі –530 нм (Рис. 2).

В оптимальних умовах отримано градувальну залежність для визначення іонів свинцю за допомогою чутливого елемента на основі аддукту ПАР–САД (Рис. 3).

Аналогічно отримано спектри поглинання для чутливих елементів на основі ПАР–САД і ПАР–СБД у присутності іонів Плюмбума, Цинку й Купруму, установлено оптимальні умови отримання аддуктів Ме–ПАР–САД і Ме–ПАР–СБД та отримано градувальні залежності для визначення іонів Плюмбума, Цинку й Купруму за допомогою оптодів ПАР–САД і ПАР–СБД. Узагальнено спектральні характеристики чутливих елементів після занурення в розчини металів (табл. 2).

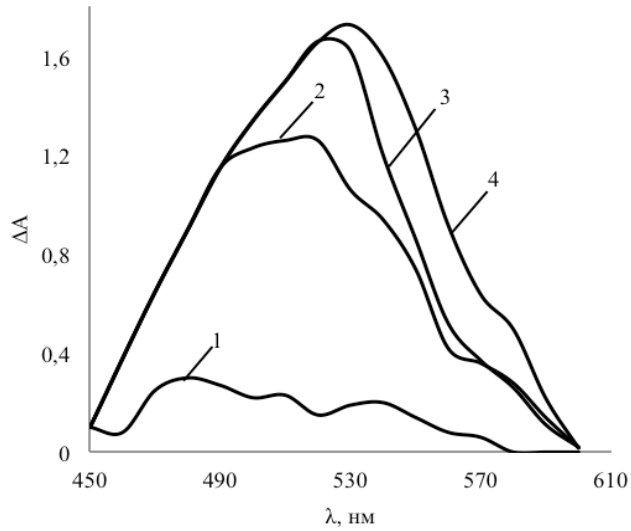


Рис. 2. Спектри поглинання чутливих елементів на основі аддукту Рb-ПАР-САД: $C_{\text{ПАР}} = 0,5\%$, $C_{\text{САД}} = 51\%$, рН = 5,6, СФ-26:

1 – $C_{\text{Pb(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $C_{\text{Pb(II)}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 3 – $C_{\text{Pb(II)}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 – $C_{\text{Pb(II)}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

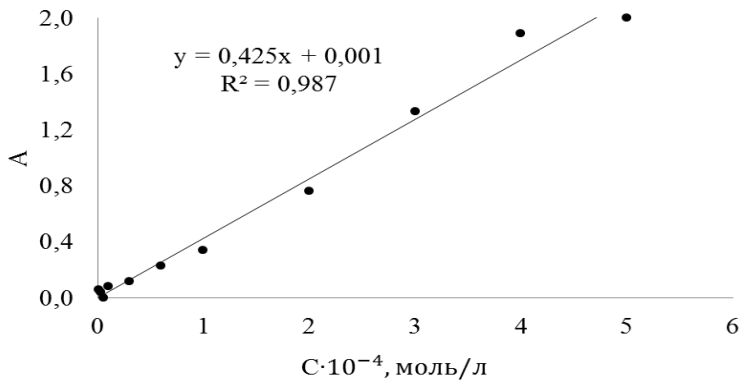


Рис. 3. Градувальна залежність для визначення іонів Плюмбуму за допомогою чутливих елементів ПАР (0,5%) – САД (51%) (1:1), $\lambda = 530$ нм

Таблиця 2

Рівняння прямої та інтервал визначуваних концентрацій металу для аддукту Me-ПАР-САД і Me-ПАР-СБД

Me^{2+}	Аддукт	$C \cdot 10^4 \text{моль/л}$	λ_{max} , нм	Рівняння прямої, коефіцієнт кореляції, R^2
Pb^{2+}	Рb-ПАР-СБД	0,01–6,00	580	$y = 0,337 \cdot 10^4 x - 0,080$ $R^2 = 0,960$
	Рb-ПАР-САД	0,01–5,00	530	$y = 0,425 \cdot 10^4 x + 0,001$ $R^2 = 0,987$
Zn^{2+}	Zn-ПАР-САД	0,01–6,00	470	$y = 0,129 \cdot 10^4 x + 0,820$ $R^2 = 0,985$
			510	$y = 0,124 \cdot 10^4 x + 0,152$ $R^2 = 0,962$
	Zn-ПАР-СБД	0,01–0,60	490	$y = 0,116 \cdot 10^4 x + 0,899$ $R^2 = 0,919$
			560	$y = 0,070 \cdot 10^4 x + 0,090$ $R^2 = 0,930$

Me ²⁺	Аддукт	C·10 ⁴ IU ² , моль/л	λ _{max} , нм	Рівняння прямої, коефіцієнт кореляції, R ²
Cu ²⁺	Cu-ПАР-СБД	0,30—0,60	520	y = 0,089·10 ⁴ x + 0,176 R ² = 0,968
			560	y = 0,092·10 ⁴ x - 0,172 R ² = 0,948
	Cu-ПАР-САД	0,30-0,60	520	y = 0,129·10 ⁴ x + 0,284 R ² = 0,963
			580	y = 0,083·10 ⁴ x - 0,020 R ² = 0,914

4. Визначення вмісту металів у модельних розчинах. Апробацію чутливих елементів на основі аддуктів ПАР-САД і ПАР-СБД проводили шляхом фотометричного визначення вмісту важких металів методом «введено-знайдено» в оптимальних умовах. Результати визначення вмісту свинця в модельних розчинах наведено в табл. 3, його відносне стандартне відхилення не перевищує 0,11.

Таблиця 3

Результати визначення іонів металів у модельних розчинах

Аддукт	C _{Me} ·10 ⁵ , моль/л (уведено)	C _{Me} ·10 ⁵ , моль/л (знайдено)					(x _{ср} ±Δx)·10 ⁵ , моль/л	S _r
		1	2	3	4	5		
Pb-ПАР-САД λ = 530 нм	6,00	5,87	6,13	6,13	6,34	6,13	6,08±0,30	0,04
Pb-ПАР-СБД λ = 530 нм	6,00	4,88	4,98	5,45	5,61	-	5,22±0,79	0,11

Висновки. Отримано чутливі елементи на основі 4 аддуктів: барвника БФС або ПАР із САД та СБД – для визначення іонів Плюмбуму, Цинку та Купруму. Установлено оптимальні концентрації БФС для виготовлення чутливих елементів на основі аддуктів із полімерними дисперсіями, що складають 0,75 – 1,25 % під час використання 51 %-го розчину САД або СБД. Для створення оптодів на основі ПАР у присутності 25, %-го розчину стирол-акрилової дисперсії було знайдено оптимальну концентрацію органічного реагенту 0,75 – 1,25 %.

Установлено хіміко-аналітичні властивості чутливих елементів на основі аддуктів металоіндикатор-полімер для визначення іонів металів. Запропоновано використовувати індикаторні плівки на основі ПАР-САД та ПАР-СБД для фотометричного та візуального визначення іонів металів із застосуванням градуальної залежності й кольорової шкали. З'ясовано, що чутливі елементи на основі БФС-САД та БФС-СБД придатні лише для фотометричних визначень.

Бібліографічні посилання

1. Адамова, Е. М. Оптические и цветометрические характеристики бромфенолового синего и бромтимолового синего [Текст] / Е. М. Адамова // Материалы Всерос. науч. шк. по аналит. химии. – Краснодар, 2011. – С. 154–166.
2. Анисимович, П. В. Визуальное тест-определение Pb(II) с использованием индикаторной желатиновой пленки [Текст] / П. В. Анисимович [и др.] // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 3. – С. 328 – 337.
3. Будников, Г. К. Что такое химические сенсоры [Текст] / Г. К. Будников // Вестн. Сорос. нац. ун-та. – 1998. – №3. – С. 72 – 76.
4. Золотов, Ю. А. Химические тест-методы анализа [Текст] / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
5. Индикаторные пленки на основе желатинового геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Al(II), Ba(II), Sr(II) и SO₄²⁻ [Текст] / Е. А. Решет-

няк [и др.] // Вестн. Харьков. нац. ун-та им. В.Н. Каразина. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192 – 201.

6. **Саввин, С. Б.** Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа [Текст] / С. Б. Саввин, С. Н. Штыков, А. В. Михайлова // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 380 – 386.

7. **Теплая, Г. А.** Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды [Текст] / Г. А. Теплая // Астрахан. вестн. экол. образования. – 2013. – Т. 23, №1. – С. 182 – 192.

8. **Luciano, D. S.** Humidity and pH sensor based on sulfonated poly-(styrene-acrylic acid) polymer. Synthesis and characterization [Text] / S. D. Luciano, E. S. Fernando // Materials Science and Engineering. – 2009. – Vol. 29. – P. 599 – 601.

9. **Jong, L.** Effects of soy protein nanoparticle aggregate size on the viscoelastic properties of styrene-butadiene composites [Text] / L. Jong, S. C. Peterson // Composites: Part A. – 2008. – №39. – P. 1768 – 1777.

10. **Zhou, X.-W.** Preparation and properties of powder styrene-butadiene rubber composites filled with carbon black and carbon nanotubes [Text] / X.-W. Zhou, Y.-F. Zhu, J. Liang // Materials Research Bulletin. – 2007. – №42. – P. 456 – 464.

Надійшла до редколегії 29.05.2015

УДК 629.76. (0.75.8)

Ю. Д. Шептун¹, Н. Д. Коваленко², Т. О. Коваленко²

¹*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара*

²*Институт технической механики НАНУ и НККАУ, г. Днепропетровск*

РЕЛЕЙНОЕ УПРАВЛЕНИЕ КОСМИЧЕСКОЙ СТУПЕНЬЮ РАКЕТЫ-НОСИТЕЛЯ

Предложена компьютерная модель возмущенного движения космической ступени ракеты-носителя (РН) с релейной системой управления, построенная в среде Matlab. В основу модели положена система уравнений в приращениях, описывающая движение ступени под влиянием возмущений от погрешностей изготовления и монтажа ступени и двигательной установки. Доказано, что управляющие усилия создаются системой управления путем несимметричного введения в сверхзвуковую часть сопла в релейном режиме на полную высоту над обтекаемой поверхностью твердых интерцепторов. Выполнено компьютерное моделирование движения ступени средствами Simulink.

Ключевые слова: космическая ступень, математическая модель, релейное управление, интерцептор, компьютерное моделирование, Simulink.

Запропоновано комп'ютерну модель збуреного руху космічного ступеня ракетно-носія (РН) із релейною системою керування, побудовану в середовищі Matlab. В основу моделі покладено систему рівнянь у приращениях, що описує рух ступеня під впливом збурень, спричинених похибками виготовлення і складання ступеня та двигуна. Доведено, що керуючі зусилля створює система керування шляхом несиметричного введення в надзвукову частину сопла в релейному режимі на повну висоту над обтічною поверхнею твердих інтерцепторів. Виконано комп'ютерне моделювання руху ступеня засобами Simulink Matlab.

Ключові слова: космічний ступінь, математична модель, релейне керування, інтерцептор, комп'ютерне моделювання, Simulink.

The model of the indignant movement of space stage RC by the relay control system, constructed in Matlab environment is offered. The system of the equations is put in a basis