

УДК 543.4:543.31:678

ОПТОВОЛОКОННЫЙ СЕНСОР, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГРАФТИНГОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ АММОНИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Н. Лопес^a, Ф. Секейра^b, М.Т.С.Р. Гомес^a, Р. Ногейра^b, Л. Бильро^b,
О.А. Задорожная^c, А.М. Рудницкая^{a,c}

^a Университет Авейро, Авейро, 3810-193, Португалия

^b Институт телекоммуникаций, Авейро, 3810-193, Португалия

^c Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: alisa@ua.pt

Информация о статье

Поступила в редакцию 16.04.15, принята к печати 01.06.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-4-568-577

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Лопес Н., Секейра Ф., Гомес М.Т.С.Р., Ногейра Р., Бильро Л., Задорожная О.А., Рудницкая А.М. Оптоволоконный сенсор, модифицированный графтингом молекулярно-импринтированного полимера для детектирования аммония в водных средах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 4. С. 568–577.

Аннотация

Предмет исследования. Предложены новые химические сенсоры на основе оптических волокон, модифицированных графтингом молекулярно-импринтированного полимера, для детектирования аммония в водных растворах. Повышенные концентрации аммония в природных водах способствуют эвтрофикации, поэтому контроль его содержания в природных водоемах имеет большое значение для экологического мониторинга. В настоящее время такой мониторинг практически не проводится в связи с отсутствием соответствующих сенсоров. Привлекательным подходом к разработке химических сенсоров для удаленного контроля является использование полимерных оптических волокон. К преимуществам полимерных оптоволокон относятся высокая механическая устойчивость к ударам и вибрации, возможность реализации мультиплексирования и дистанционных измерений, низкая стоимость. **Метод.** Полимерный слой импринтированный ионами аммония наносился методом графтинга на поверхность метилметакрилатного оптоволоконка. Метакриловая кислота использовалась в качестве мономера, диметакрилат этиленгликоля в качестве кросслинкера, 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид в качестве радикального инициатора, аммоний в качестве импринтируемой молекулы и смесь воды с этанолом 4:1 в качестве растворителя. Были оптимизированы условия синтеза полимера с использованием интенсивности прошедшего через оптоволоконно света, равномерности полимерного слоя и отклика в растворах аммония в качестве критериев оптимизации. **Основные результаты.** Разработаны химические сенсоры на основе полимерных оптических волокон, модифицированных графтингом молекулярно-импринтированного полимера, для детектирования ионов аммония в воде. Разработана методика графтинга молекулярно-импринтированного полимера на поверхность оптических волокон. Установлено, что высокие концентрации мономера и кросслинкера приводят к повреждению оптоволоконка, а продолжительное время полимеризации к уменьшению его светопропускающей способности. Использование полимеризационной смеси следующего состава: метакриловая кислота – 2,1 ммоль/л, диметакрилат этиленгликоля – 7,7 ммоль/л и NH_4Cl – 0,3 ммоль/л – и времени полимеризации 15 мин позволяет получить оптический сенсор, обладающий откликом к ионам аммония в водных растворах. **Практическая значимость.** Результаты работы могут найти применение в экологическом мониторинге аммония в природных водах, в частности, в дистанционных *in situ* системах измерения. Кроме того, разработанная и оптимизированная схема графтинга молекулярно-импринтированного полимера может быть использована для разработки оптоволоконных сенсоров для определения других веществ.

Ключевые слова

полимерный оптоволоконный сенсор, молекулярный импринтинг, графтинг, детектирование аммония.

Благодарности

Ф. Секейра и Л. Бильро выражают благодарность за финансовую поддержку Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT) посредством стипендий SFRH/BD/88899/2012 и SFRH/BPD/78205/2011, и исследовательскому проекту POFCOM PTDC/EEA-TEL/122792/2010. А.М. Рудницкая и М.Т.С.Р. Гомес выражают благодарность FCT, проект UID/AMB/50017/2013 за финансовую поддержку данной работы. Работа также выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

FIBER OPTIC SENSOR MODIFIED BY GRAFTING OF THE MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER FOR THE DETECTION OF AMMONIUM IN AQUEOUS MEDIA

N. Lopes^a, F. Sequeira^b, M.T.S.R. Gomes^a, R. Nogueira^b, L. Bilro^b, O.A. Zadorozhnaya^c, A.M. Rudnitskaya^{a,c}

^a Aveiro University, Aveiro, 3810-193, Portugal

^b Institute of Telecommunications, Aveiro, 3810-193, Portugal

^c ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: alisa@ua.pt

Article info

Received 16.04.15, accepted 01.06.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-4-568-577

Article in Russian

For citation: Lopes N., Sequeira F., Gomes M.T.S.R., Nogueira R., Bilro L., Zadorozhnaya O.A., Rudnitskaya A.M. Fiber optic sensor modified by grafting of the molecularly imprinted polymer for the detection of ammonium in aqueous media. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 4, pp. 568–577.

Abstract

Subject of Research. The paper deals with novel chemical sensors based on the polymeric optical fibers modified by grafting of the molecularly imprinted polymer for the detection of ammonium in aqueous solutions. Elevated concentrations of ammonium in surface waters lead to their eutrophication, that's why, monitoring of the content of this ion is very important for the evaluation of surface water quality. However, currently *in situ* monitoring of relevant parameters in surface waters is constrained by the availability and cost of commercial sensors. Attractive approach to the development of chemical sensors for remote controls is the use of polymeric optical fibers. Polymer optical fibers have high mechanical resistance and low cost, and give the possibility for multiplexing and remote sensing. **Method.** Polymeric layer imprinted with ammonium ions was grafted on the surface of the methylmethacrylate fiber. Methacrylic acid was used as a monomer, ethylene glycol dimethacrylate as a cross-linker, 2,2'-Azobis (2-ethylpropionamide) dihydrochloride as a radical initiator, ammonium as a template and water:ethanol 4:1 mixture as a solvent. Optimization of the imprinted polymer synthesis conditions was carried out using intensity of transmitted light, uniformity of the grafted polymeric layer and response in the aqueous ammonium solutions as optimization criteria. **Main Results.** Chemical sensors based on the polymeric optical fibers modified by grafting of the molecularly imprinted polymer for the detection of ammonium in aqueous solutions have been developed. New method of the grafting of the molecularly imprinted polymer on the surface of the methylmethacrylate optical fiber has been developed. It was found out, that high concentrations of the monomer and cross-linker in the polymerization solutions cause optical fiber damage while longer polymerization times result in the decrease of the intensity of transmitted light. Optical sensor demonstrating response to ammonium in the aqueous solutions was obtained using the following experimental conditions: methacrylic acid – 2.1 mmolL⁻¹, ethylene glycol dimethacrylate – 7.7 mmolL⁻¹ and NH₄Cl – 0.3 mmolL⁻¹ and polymerization time equal to 15 minutes. **Practical Relevance.** Results obtained in this work are applicable in the ecological monitoring of ammonium in the surface waters, in particular, as a part of remote *in situ* sensing systems. Furthermore, developed optimized method of the grafting of molecularly imprinted polymer on the surface of the polymeric optical fiber is usable for the development of fiber optic sensors for detection of other compounds.

Keywords

polymer optical fiber sensor, molecular imprinting, grafting, ammonium detection.

Acknowledgements

F. Sequeira and L. Bilro gratefully acknowledge the financial support received from Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT) through fellowships SFRH/BD/88899/2012 and SFRH/BPD/78205/2011, respectively, and UID/EEA/50008/2013 and PEst-OE/EEI/LA0008/2013 (sWAT). Teresa Gomes and Alisa Rudnitskaya wish to acknowledge financial support from FCT through UID/AMB/50017/2013. This work was partially financially supported by the Government of the Russian Federation, project 074-U01.

Введение

Аммиак и соли аммония являются одними из наиболее распространенных загрязнителей пресных вод [1]. Повышенное содержание аммония в воде имеет, как правило, антропогенное происхождение, и основными его источниками являются бытовые и промышленные сточные воды и сельскохозяйственные стоки, в особенности с животноводческих ферм [1]. Наиболее токсичной формой для живых организмов является растворенный свободный аммиак, поэтому токсичность возрастает с увеличением pH и температуры. Особо высокой токсичностью свободный аммиак обладает по отношению к водным организмам: концентрации в диапазоне от 0,2 до 2 мг/л являются летальными для рыб и зоопланктона, от 0,04 до 0,1 мг/л вызывают хроническое отравление, а также способствуют эвтрофикации водоемов. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для аммония установлена на уровне 1,5 мг/л для питьевой воды¹ и 0,5 мг/л для рыбохозяйственных производств, для свободного аммиака ПДК существенно ниже – 0,05 мг/л². Поскольку повышенное содержание растворенного аммиака и солей аммония в пресных водах

¹ ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, 2004.

² ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, 2004.

представляет собой существенную экологическую опасность, контроль их концентраций является важным. Однако на практике такой контроль не осуществляется из-за отсутствия недорогих сенсоров, которые могли бы быть использованы для измерений *in situ*.

В настоящее время существуют различные методы определения растворенного аммиака или ионов аммония в воде на основе спектрофотометрии, потенциометрии, вольтамперометрии, флуориметрии и ионной хроматографии [2]. Наиболее распространенным методом, который во многих странах рекомендован как стандартный, является спектрофотометрическое определение с использованием реакции Бертелло [3]. К недостаткам этого метода относятся необходимость использования реагентов-окислителей и зависимость реакции от условий проведения (рН, температуры и др.) и от состава пробы. Ионная хроматография [4] и флуориметрия [5] обладают высокой селективностью и низкими пределами обнаружения, однако, так же как и спектрофотометрический анализ, являются лабораторными методами и не могут быть применены для анализа *in situ*. Электрохимические сенсоры, как правило, недостаточно селективны и не позволяют проводить определение аммония в природных водах без предварительной пробоподготовки.

Привлекательным подходом к разработке химических сенсоров для удаленного контроля является использование оптических волокон [6]. Оптоволоконные сенсоры на основе кварцевого волокна известны уже более двух десятилетий. В последние годы в результате прогресса, достигнутого в области разработки полимерных материалов, в частности, в увеличении их прозрачности, полимерные оптические волокна рассматриваются в качестве альтернативы традиционным кварцевым. Полимерные оптические волокна отличаются более высокой механической устойчивостью к ударам и вибрации, а также более высокой химической реактивностью по сравнению с кварцевыми [7]. Несмотря на растущую популярность полимерных оптических волокон, работы по их использованию для разработки химических сенсоров еще очень немногочисленны [8, 9].

Для придания оптоволоконному сенсору чувствительности и селективности к определенному аналиту необходимо нанесение на его поверхность чувствительного слоя. Одним из перспективных методов создания такого слоя является молекулярный импринтинг [10]. Молекулярно импринтированные полимеры представляют собой шитые полимеры, синтезированные в присутствии импринтируемой молекулы – аналита. После окончания реакции аналит вымывается из полимера, оставляя после себя полости, которые способны селективно связывать аналит. Синтез молекулярно-импринтированных полимеров проводится, как правило, методом радикальной полимеризации кросслинкера, функционального мономера и импринтируемой молекулы, способной образовывать комплексы с мономером. В литературе описаны полимеры, импринтированные неорганическими ионами, низкомолекулярными органическими веществами, белками и даже клетками и вирусами [10–13]. Благодаря высокой стабильности, невысокой стоимости и возможности приготовления полимера, импринтированного практически любым веществом, молекулярно импринтированные полимеры нашли широкое применение в изготовлении сорбентов, стационарных фаз для хроматографии и чувствительных мембран химических сенсоров [10–13]. На процесс молекулярного импринтинга и, следовательно, на такие свойства полимера, как селективность, оказывает влияние целый ряд факторов: тип и концентрация мономера [13], концентрация аналита [14], тип растворителя [13, 15], условия проведения реакции, т.е. температура, давление, продолжительность [15–18]. Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в понимании механизма влияния вышеперечисленных факторов на свойства импринтированного полимера, общие рекомендации по выбору состава и условий синтеза полимеров в настоящее время не разработаны. Таким образом, необходимо проводить оптимизацию состава и условий синтеза для каждого аналита индивидуально. Важным аспектом применения молекулярно импринтированных полимеров в качестве чувствительных мембран химических сенсоров, которые несколько ограничивают их более широкое использование в данной области, является интеграция полимера с трансдьюсером. Данная проблема может быть решена за счет графтинга импринтированного полимера на поверхность сенсора, что позволяет получать высокостабильные слои с контролируемой толщиной [19, 20].

В настоящей работе была поставлена задача по изготовлению полимерного оптоволоконного сенсора, модифицированного графтингом молекулярно-импринтированного полимера, для детектирования аммония в водных средах.

Экспериментальная часть

Метакриловая кислота (МА) (99%), диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) (98%) и 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (97%) были приобретены у фирмы Sigma Aldrich Quimica, S.A. (Португалия). Хлорид аммония, 2-пропанол и этанол квалификации *pro analysis* были приобретены в фирме Merck, гидроксид натрия (98%) – в фирме Panreac, борная кислота – в фирме Mayer Baker. Все реагенты были квалификации *pro analysis*. Для приготовления всех растворов использовали ультрачистую воду. Микроструктурированные полиметилметакрилатные оптические волокна были приобретены у фирмы Kigama Pty Ltd (Австралия). Были использованы два типа оптических волокон: одно-

модовое волокно с внешним диаметром $304,6 \pm 0,3$ мкм и диаметром сердцевины 8 мкм и многомодовое волокно с внешним диаметром $141,8 \pm 0,2$ мкм и диаметром сердцевины 50 мкм.

Перед началом работы были проведены тесты растворимости оптоволокон в органических растворителях (ацетонитриле и этаноле) и водно-этанольных смесях с объемной долей этанола от 50 до 20% при комнатной температуре и при 56°C .

Графтинг молекулярно-импринтированного полимера на поверхность оптоволокна был проведен согласно схеме, приведенной на рис. 1.

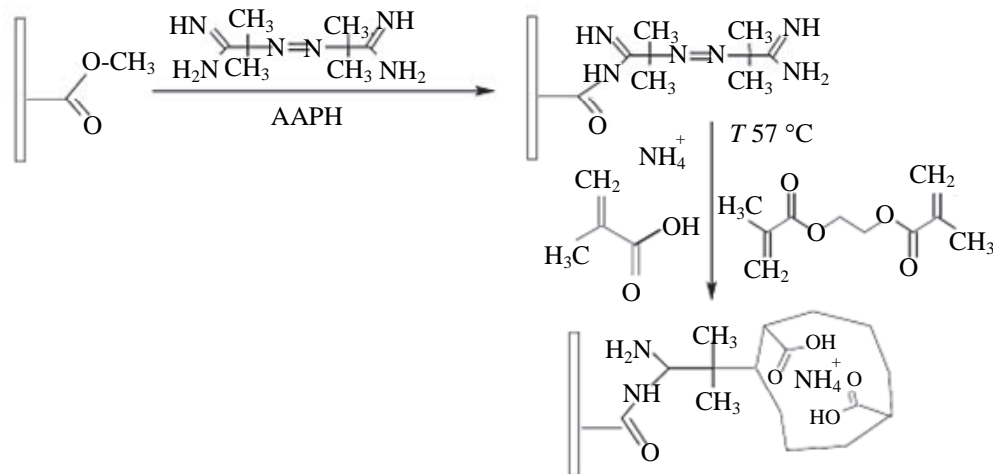


Рис. 1. Схема графтинга молекулярно-импринтированного полимера на поверхность полиметилметакрилатного оптоволокна. AAPH - 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид

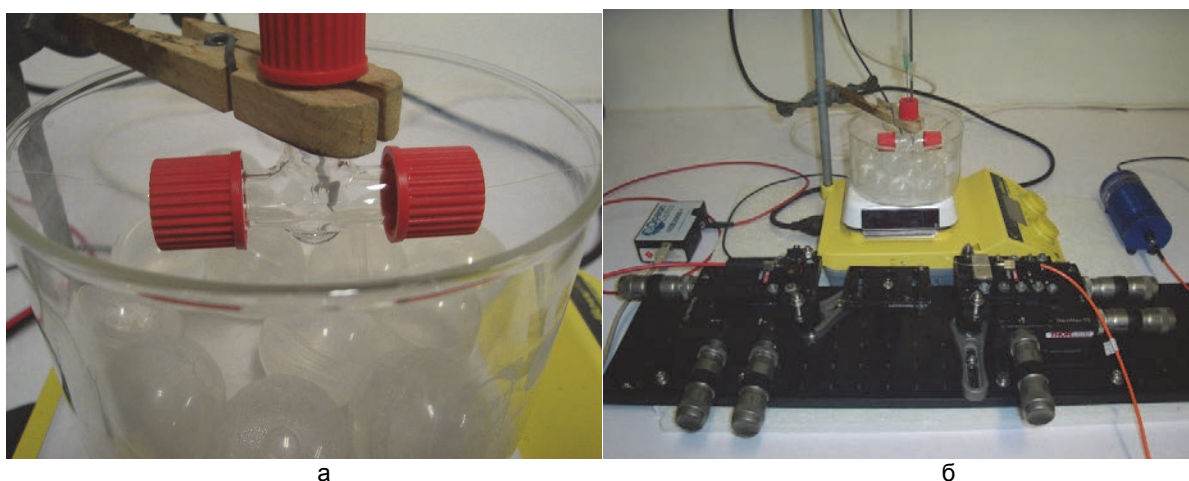


Рис. 2. Реактор (а) и экспериментальная установка (б)

Вначале проводилась иммобилизация радикального инициатора на поверхности оптоволокна. Для этого отрезки оптоволокна от 2 до 20 см, предварительно протертые 2-пропанолом, помещали на 2 ч в раствор инициатора с концентрацией 10 мас.% в боратном буферном растворе с pH 11,5 и концентрацией 0,1 моль/л. Затем оптоволокно промывали в большом количестве ультрачистой воды. Для нанесения молекулярно-импринтированного полимера, отрезки волокна помещали в реактор с полимеризационной смесью, удаляли растворенный воздух путем пропускания азота в течение 10 мин и нагревали до 56°C (период полураспада инициатора при 56°C $t_{1/2} = 10$ ч). Фотография реактора приведена на рис. 2, а. В качестве функционального мономера использовалась метакриловая кислота, в качестве кросслинкера – диметакрилат этиленгликоля, в качестве импринтируемой молекулы – хлорид аммония и этанольно-водная смесь в соотношении 1:4 в качестве растворителя. Для синтеза неимпринтированных полимеров использовали те же реагенты за исключением хлорида аммония. Концентрации мономера и кросслинкера в полимеризационной смеси варьировались с целью оптимизации процесса графтинга импринтированного полимера. Концентрации всех использованных полимеризационных растворов приведены в табл. 1. Время полимеризации составляло от 5 до 30 мин. По окончании процесса полимеризации оптоволокна вынимали из реактора, промывали в большом количестве воды и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Вид поверхности и диаметр оптических волокон до и после графтинга анализировали с помощью оптического микроскопа Olympus BX51. Изображения поверхности оптических волокон регистрировали после нанесения слоя углерода с помощью сканирующего электронного микроскопа S4100 Hitachi Field Emission-Scanning Electron Microscope, оснащенного пушкой с катодом Шотки.

Измерения интенсивности прошедшего через оптоволокно света проводились с использованием установки, приведенной на рис. 2, б. Для измерений использовали галогеновый источник света HL2000 Ocean Optics с излучением в диапазоне 400–1000 нм и спектрометр Ocean Optics USB2000. Запись и анализ спектров проводили на персональном компьютере с помощью программного обеспечения SpectraSuite (Ocean Optics).

Был проведен мониторинг процесса модификации оптоволокна инициатором и графтинга молекулярно-импринтированного полимера. С этой целью измерения интенсивности прошедшего света проводились во время модификации волокна инициатором и графтинга полимера.

Тесты чувствительности полученного оптического сенсора к ионам аммония проводили в растворах хлорида аммония в диапазоне концентраций 0,001–0,09 моль/л.

Результаты и их обсуждение

Перед началом работы был проведен выбор растворителя для приготовления полимеризационных растворов. Основным требованием к растворителю является способность растворить мономер и кросслинкер, не растворяя при этом оптическое волокно. Поскольку полиметилметакрилат легко растворим в большинстве органических растворителей, а кросслинкер ДМЭГ плохо растворим в воде, были рассмотрены различные органические растворители и их смеси с водой. Из литературы известно, что полиметилметакрилат хорошо растворим в этилацетате, хлороформе и дихлорэтаноле [21]. В настоящей работе было установлено, что он также хорошо растворим в ацетонитриле и этаноле. Было установлено, что оптоволокна не растворимы при комнатной температуре в водно-этанольных смесях с объемной долей этанола не выше 50 %.

Хотя температура стеклования полиметилметакрилата находится в интервале 85–165 °С, что значительно ниже температуры разложения инициатора (56 °С), нежелательные изменения в структуре оптоволокна, например, деформация, могут наблюдаться и при более низких температурах. Исходя из этого, была изучена устойчивость оптоволокон в водно-этанольных смесях при 56 °С. Было установлено, что оптоволокна устойчивы при этой температуре в течение, по крайней мере, 30 мин в водно-этанольных смесях с содержанием этанола не выше 20 об. %.

Была проведена оптимизация условий полимеризации, в частности, общих концентраций и соотношения концентраций мономера и кросслинкера. Общая концентрация мономера и кросслинкера и соотношение их концентраций являются важными параметрами при синтезе молекулярно-импринтированных полимеров, оказывающими существенное влияние на скорость протекания реакции полимеризации и на его жесткость, а следовательно, на селективность способность связывать аналит [22]. Было показано, что избыток мономера по отношению к кросслинкеру приводит к уменьшению селективности полимера [23]. Как правило, рекомендуется использование избытка кросслинкера по отношению к мономеру, хотя оптимальный состав полимера должен быть оптимизирован для каждого случая индивидуально. Первоначально оптимизация проводилась для неимпринтированных полимеров (растворы 1–3 в табл. 1). В качестве критерия оптимизации использовали равномерность полимерного слоя. Полимеризацию проводили в течение 30 мин для многомодового волокна и 20 мин – для одномодового. Полимеризация с использованием раствора 1 привела к растворению одномодового волокна и значительной деформации многомодового.

На основании полученных данных концентрация кросслинкера в растворах 2 и 3 была уменьшена. Полимеризация в растворе 2 привела к образованию толстых и нерегулярных полимерных слоев и частичному повреждению волокна (рис. 3, б), тогда как раствор 3 позволил получить более равномерный полимерный слой (рис. 3, в). Толщина полимерных слоев, измеренная с помощью оптического микроскопа, приведена в табл. 2.

Далее были синтезированы импринтированные полимеры. Полимеризация проводилась с использованием растворов 4 и 5, содержащих такие же концентрации мономера и кросслинкера, как и растворы 2 и 3, и, кроме того, хлорид аммония (табл. 2). Толщина и равномерность слоя была практически одинаковой для импринтированных и неимпринтированных полимеров при одинаковой концентрации остальных компонентов. Дальнейшее уменьшение концентрации кросслинкера (раствор 6, табл. 2) позволило получить полимерный слой с такой же толщиной, как и с использованием раствора 5, но более равномерный ($p = 0,05$) для многомодового волокна. В случае одномодового волокна слой полимера, синтезированного с использованием раствора 6, был не только более равномерным, но и более тонким. Таким образом, было установлено, что растворы 5 и 6 являются наиболее подходящими для графтинга импринтированного полимера на поверхность полимерного оптоволокна.

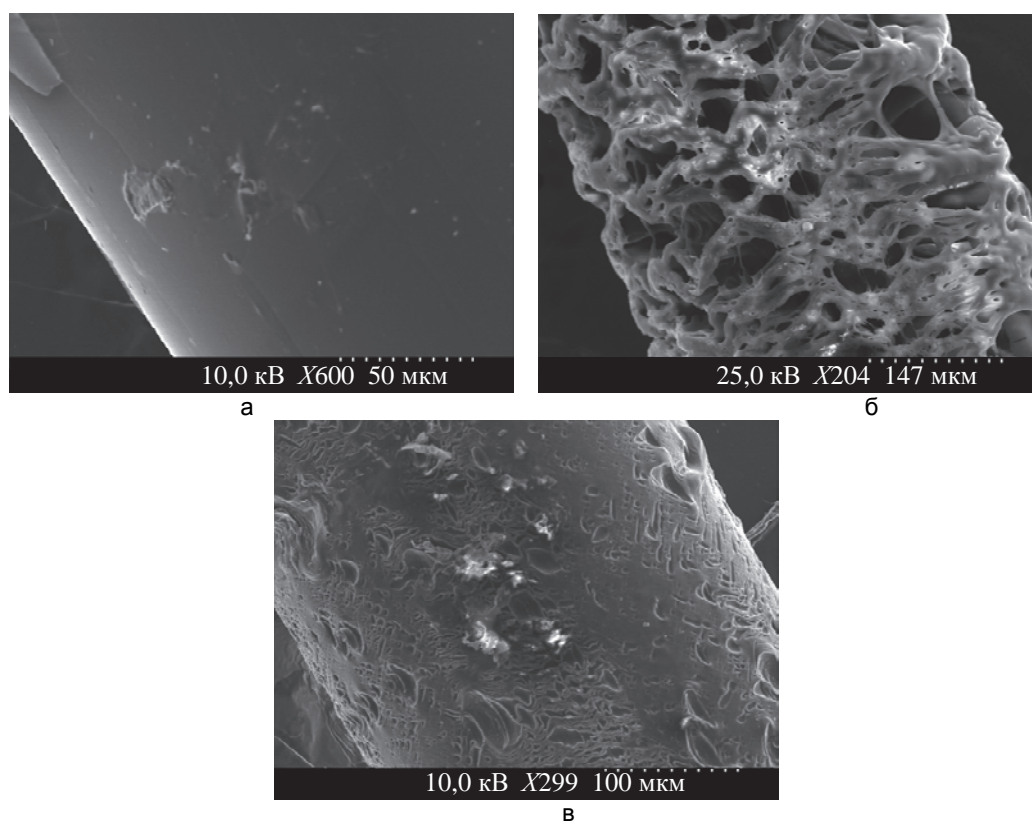


Рис. 3. Изображения одномодового волокна, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: немодифицированное волокно (а); волокно с неимпринтированным полимером, синтезированным в растворе 2 (б) и в растворе 3 (в). Составы растворов приведены в табл. 1.

Раствор	Концентрация, моль/л			Соотношение ДМЭГ/МА
	МА	ДМЭГ	NH_4^+	
1	6,3	22,5	–	3,6
2	4,3	15,4	–	3,6
3	4,3	7,7	–	1,8
4	4,3	15,4	0,614	3,6
5	4,3	7,7	0,614	1,8
6	2,1	7,7	0,30	3,6

Таблица 1. Составы полимеризационных растворов, использованных в настоящей работе: МА – мономер (метакриловая кислота); ДМЭГ – кросслинкер (диметакрилат этиленгликоля); NH_4^+ – аналит (ионы аммония)

Раствор	Диаметр волокна, мкм		Толщина полимерного слоя, мкм	
	Одномодовое	Многомодовое	Одномодовое	Многомодовое
–	304,6±0,3	141,8±0,2	–	–
1	Поврежденное	Растворилось	–	–
2	365±8	180±6	30±8	19±6
3	328±3	152,9±1,1	12±3	5,6± 1,1
4	365±12	161±4	30±12	10±4
5	325±3	154,5±0,7	10±3	6,3±0,7
6	316±2	153,6±0,4	6±2	5,9±0,4

Таблица 2. Диаметр оптических волокон до и после графтинга полимера и толщина полимерного слоя, измеренные с помощью оптического микроскопа. Приведены средние значения и стандартные отклонения измерений с 4 волокнами

С целью оптимизации времени полимеризации, а также изучения эффекта графтинга полимера на поверхность оптического волокна на его светопропускающую способность, проводился мониторинг спектра пропускания волокна во время процессов нанесения инициатора и полимеризации. Изменение интеграла спектра пропускания многомодового оптоволоконного буферного раствора, содержащего инициатор и без инициатора в течение 2 ч, показано на рис. 4. Было установлено, что интенсивность прошедшего света уменьшается в процессе иммобилизации инициатора на поверхности оптоволоконного буфера. Этот процесс, по-видимому, связан с сорбцией инициатора оболочкой оптоволоконного буфера, что изменяет его светопропускающую способность. Аналогичные результаты, т.е. уменьшение интенсивности прошедшего света на 20% в процессе нанесения инициатора, были получены для одномодового оптоволоконного буфера.

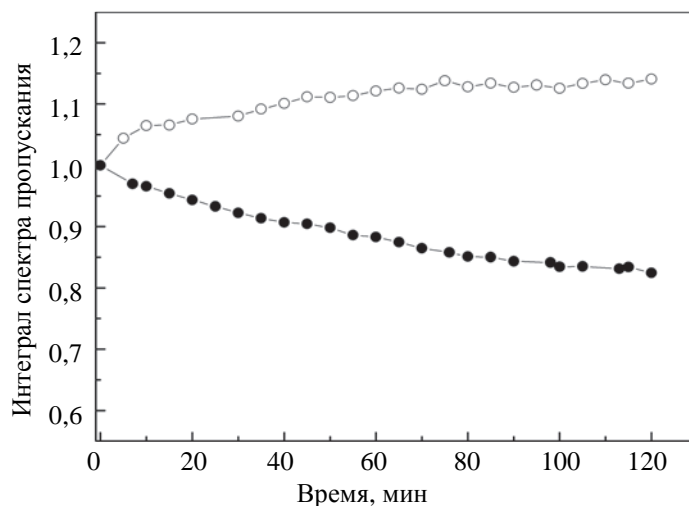


Рис. 4. Интеграл спектра пропускания многомодового оптоволоконного буфера, измеренный в процессе нанесения инициатора на поверхность волокна: \circ – боратный буфер, \bullet – раствор инициатора в боратном буфере. Интегралы были нормализованы по отношению к величине, измеренной в боратном буфере после стабилизации сигнала

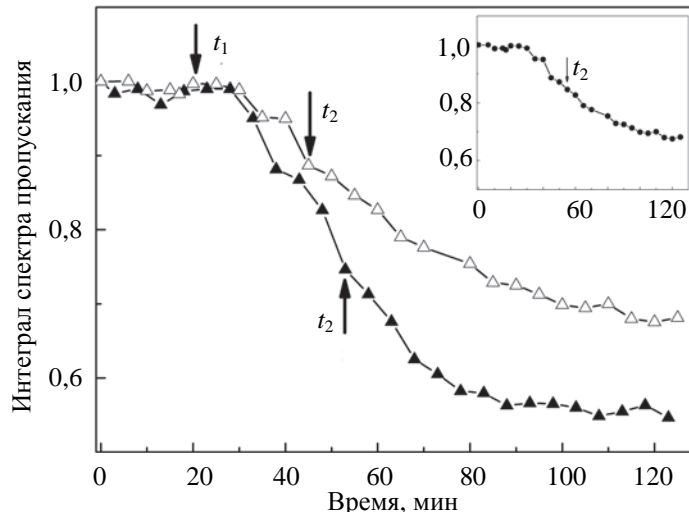


Рис. 5. Интеграл спектра пропускания многомодового оптоволоконного буфера, измеренный в процессе графтинга полимера: Δ – растворитель (20% об. раствор этанола в воде); \blacktriangle – полимеризационная смесь б; t_1 – начало нагрева; t_2 – время достижения температуры реакции (56 °C). Интегралы нормализованы по отношению к величине, измеренной в растворителе после стабилизации сигнала.

Вставка – интеграл спектра пропускания многомодового оптоволоконного буфера в полимеризационном растворе, нормализованный по отношению к интегралу спектра в растворителе

Далее измерения спектра пропускания проводились во время процесса графтинга полимера на поверхность оптоволоконного буфера. Для сравнения измерения проводили в аналогичных условиях, т.е. при нагревании до 56 °C, с оптоволоконным буфером, погруженным в растворитель. Интегралы спектров пропускания в обоих условиях приведены на рис. 5. Было установлено, что нагревание приводит к уменьшению светопропускающей способности оптоволоконного буфера, которое было более существенным при графтинге полимера. Нормализация интеграла спектра пропускания оптоволоконного буфера в процессе графтинга по отношению к спектру волокна, помещенного в растворитель, позволяет оценить уменьшение интенсивности прошедшего света,

вызванное графтингом. Оно составило 17% после 10 мин полимеризации, 23% после 20 мин и 32% после 70 мин. Аналогичные результаты были получены для одномодового волокна, хотя уменьшение интенсивности спектра прошедшего света в процессе полимеризации было более существенным по сравнению с многомодовым волокном. Таким образом, процесс графтинга полимера на поверхность оптоволоконка уменьшает его светопропускающую способность, и, следовательно, время проведения реакции должно быть сокращено до минимума.

С целью оценки эффекта продолжительности полимеризации на отклик оптоволоконка к ионам аммония были приготовлены многомодовые оптоволоконка с различным временем полимеризации молекулярно-импринтированного полимера. Время полимеризации составило 5, 15 и 25 мин в полимеризационном растворе 6. Отклики оптоволоконка с нанесенным слоем полимера и немодифицированного волокна в растворах хлорида аммония приведены на рис. 6. Было установлено, что в диапазоне концентраций 0,001–0,09 моль/л зависимость интенсивности прошедшего света от концентрации ионов аммония наблюдалась только для волокна, графтинг полимера на поверхность которого осуществляли в течение 15 мин. Интенсивность прошедшего света для остальных волокон была постоянной. На основании полученных данных можно заключить, что 15 мин является оптимальным временем полимеризации в условиях, использованных в данной работе, т.е. для многомодового волокна и состава полимеризационного раствора (концентрации мономера 2,1 ммоль/л, кросслинкера – 7,7 ммоль/л и импринтируемой молекулы – 0,3 ммоль/л).

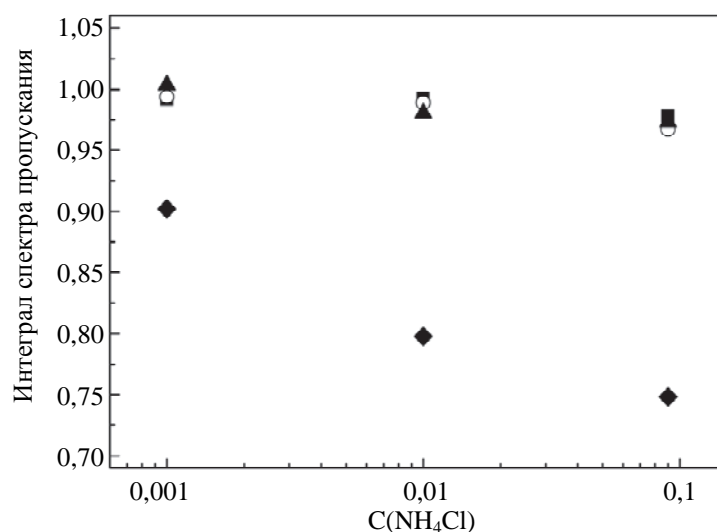


Рис. 6. Интеграл спектра пропускания многомодовых волокон в растворах хлорида аммония: ▲ — немодифицированное волокно; волокна, подвергнутые графтингу молекулярно-импринтированного полимера в течение: ■ — 5 мин, ◆ — 15 мин и ○ — 25 мин. Интегралы были нормализованы по отношению к величине, измеренной в воде после стабилизации сигнала

Заключение

Разработан химический сенсор на основе полимерного оптического волокна, модифицированного графтингом молекулярно-импринтированного полимера, для детектирования иона аммония в воде. Разработана методика графтинга молекулярно-импринтированного полимера на поверхность оптических волокон с использованием метакриловой кислоты в качестве мономера, диметилметакрилата этиленгликоля в качестве кросслинкера, 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин) дигидрохлорида в качестве терминициатора и хлорида аммония в качестве импринтируемой молекулы. Оптимизированы условия процесса графтинга для двух типов микроструктурированных полиметилметакрилатных оптических волокон: одномодового волокна с внешним диаметром $304,6 \pm 0,3$ мкм и диаметром сердцевины 8 мкм и многомодового волокна с внешним диаметром $141,8 \pm 0,2$ мкм и диаметром сердцевины 50 мкм. Установлено, что высокие концентрации мономера и кросслинкера приводят к повреждению оптоволоконка, а продолжительное время полимеризации — к уменьшению его светопропускающей способности. Установлено, что использование полимеризационной смеси состава МА — 2,1 ммоль/л, ДМЭГ — 7,7 ммоль/л, NH_4Cl — 0,3 ммоль/л и времени полимеризации 15 мин позволяет получить оптический сенсор, обладающий откликом к ионам аммония в водных растворах.

Результаты работы могут найти применение в экологическом мониторинге аммония в природных водах, в частности, в дистанционных *in situ* системах измерения. Кроме того, разработанная и оптимизированная схема графтинга молекулярно-импринтированного полимера может быть использована для разработки оптоволоконных сенсоров для определения других веществ.

Литература

1. Camargo J.A., Alonso A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment // *Environment International*. 2006. V. 32. N 6. P. 831–849. doi: 10.1016/j.envint.2006.05.002
2. Molins-Lagua M., Meseguer-Lloret S., Moliner-Martinez Y., Campins-Falco P. A guide for selecting the most appropriate method for ammonium determination in water analysis // *Trends in Analytical Chemistry*. 2006. V. 25. N 3. P. 282–290. doi: 10.1016/j.trac.2005.12.002
3. Zadorojny C., Saxton S., Finger R. Spectrophotometric determination of ammonia // *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 1973. V. 45. N 5. P. 905–912.
4. Kuo C.-T., Wang P.-Y., Wu C.-H. Fluorometric determination of ammonium ion by ion chromatography using postcolumn derivatization with o-phthalaldehyde // *Journal of Chromatography A*. 2005. V. 1085. N 1. P. 91–97. doi: 10.1016/j.chroma.2005.05.042
5. Thomas D.H., Rey M., Jackson P.E. Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column // *Journal of Chromatography A*. 2002. V. 956. N 1–2. P. 181–186. doi: 10.1016/S0021-9673(02)00141-3
6. McDonagh C., Burke C.S., MacCraith B.D. Optical chemical sensors // *Chemical Review*. 2008. V. 108. N 2. P. 400–422. doi: 10.1021/cr068102g
7. Polishuk P. Plastic optical fibers branch out // *IEEE Communications Magazine*. 2006. V. 44. N 9. P. 140–148. doi: 10.1109/MCOM.2006.1705991
8. Cennamo N., Zeni L. Bio and chemical sensors based on surface plasmon resonance in a plastic optical fiber / In: *Optical Sensors - New Developments and Practical Applications*. Eds. M. Yasin, S. Wadi Harun, H. Arof. InTech, 2014. 230 p. doi: 10.5772/57077
9. Cennamo N., D'Agostino G., Galatus R., Bibbo L., Pesavento M., Zeni L. Sensors based on surface plasmon resonance in a plastic optical fiber for the detection of trinitrotoluene // *Sensors and Actuators B*. 2013. V. 188. P. 221–226. doi: 10.1016/j.snb.2013.07.005
10. Chen L., Xu S., Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications // *Chemical Society Reviews*. 2011. V. 40. N 5. P. 2922–2942. doi: 10.1039/c0cs00084a
11. Bossi A., Bonini F., Turner A.P.F., Piletsky S.A. Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: the state of the art // *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. V. 22. N 6. P. 1131–1137. doi: 10.1016/j.bios.2006.06.023
12. Pasparakis G., Alexander C. Synthetic polymers for capture and detection of microorganisms // *Analyst*. 2007. V. 132. N 11. P. 1075–1082. doi: 10.1039/b705097f
13. Lanza F., Hall A.J., Sellergren B., Bereczki A., Horvai G., Bayouth S., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. Development of a semiautomated procedure for the synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers applied to the search for functional monomers for phenytoin and nifedipine // *Analytica Chimica Acta*. 2001. V. 435. N 1. P. 91–106. doi: 10.1016/S0003-2670(01)00905-9
14. Kim H., Spivak D.A. New insight into modeling non-covalently imprinted polymers // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. V. 125. N 37. P. 11269–11275. doi: 10.1021/ja0361502
15. Piletska E.V., Guerreiro A.R., Whitcombe M.J., Piletsky S.A. Influence of the polymerization conditions on the performance of molecularly imprinted polymers // *Macromolecules*. 2009. V. 42. N 14. P. 4921–4928. doi: 10.1021/ma900432z
16. Lu Y., Li C., Wang X., Sun P., Xing X. Influence of polymerization temperature on the molecular recognition of imprinted polymers // *Journal of Chromatography B*. 2004. V. 804. N 1. P. 53–59. doi: 10.1016/j.jchromb.2003.10.013
17. Piletsky S.A., Piletska E.V., Karim K., Freebairn K.W., Legge C.H., Turner A.P.F. Polymer cookery: influence of polymerization conditions on the performance of molecularly imprinted polymers // *Macromolecules*. 2002. V. 35. N 19. P. 7499–7504. doi: 10.1021/ma0205562
18. Sellergren B., Dauwe C., Schneider T. Pressure-induced binding sites in molecularly imprinted network polymers // *Macromolecules*. 1997. V. 30. N 8. P. 2454–2459.
19. Hattori K., Hiwatari M., Iiyama C., Yoshimi Y., Kohori F., Sakai K., Piletsky S.A. Gate effect of theophylline-imprinted polymers grafted to the cellulose by living radical polymerization // *Journal of Membrane Science*. 2004. V. 233. N. 1–2. P. 169–173. doi: 10.1016/j.memsci.2003.12.013
20. Sulitzky C., Ruckert B., Hall A.J., Lanza F., Unger K., Sellergren B. Grafting of molecularly imprinted polymer films on silica supports containing surface-bound free radical initiators // *Macromolecules*. 2002. V. 35. N 1. P. 79–91. doi: 10.1021/ma011303w
21. Евчук И.Ю., Мусий Р.И., Макира Р.Ж., Пристанский Р.Е. Растворимость полиметилметакрилата в органических растворителях // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78. № 10. С. 1605–1609.

22. Yoshimatsu K., Yamazaki T., Chronakis I.S., Ye L. Influence of template/functional monomer/cross-linking monomer ratio on particle size and binding properties of molecularly imprinted nanoparticles // Journal of Applied Polymer Science. 2012. V. 124. N 2. P. 1249–1255. doi: 10.1002/app.35150
23. Zhu Q.-Z., Haupt K., Knopp D., Niessner R. Molecularly imprinted polymer for metsulfuron-methyl and its binding characteristics for sulfonyleurea herbicides // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 468. N 2. P. 217–227. doi: 10.1016/S0003-2670(01)01437-4

<i>Лопес Наир</i>	– студент, Университет Авейро, Авейро, 3810-193, Португалия, naircosta@ua.pt
<i>Секейра Филипа</i>	– аспирант, Институт телекоммуникаций, Авейро, 3810-193, Португалия, fsequeira@av.it.pt
<i>Сеабра дош Рейш Гомес Мария Тереза</i>	– кандидат наук, доцент, СЕЗАМ и химический факультет, Университет Авейро, Авейро, 3810-193, Португалия, mtgomes@ua.pt
<i>Нунеш Ногейра Рожерио</i>	– кандидат наук, доцент, Институт телекоммуникаций, Авейро, 3810-193, Португалия, rnogueira@av.it.pt
<i>Бильро Лусия</i>	– кандидат наук, научный сотрудник, Институт телекоммуникаций, Авейро, 3810-193, Португалия, lucia.bilro@av.it.pt
<i>Задорожная Олеся Анатольевна</i>	– инженер, Лаборатория искусственных сенсорных систем, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, olesya.zadorozhnaya.91@mail.ru
<i>Рудницкая Алиса Михайловна</i>	– кандидат наук, доцент, СЕЗАМ и химический факультет, Университет Авейро, Авейро, 3810-193, Португалия; научный сотрудник, Лаборатория искусственных сенсорных систем, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, alisa@ua.pt
<i>Nair Lopes</i>	– student, Aveiro University, Aveiro, 3810-193, Portugal, naircosta@ua.pt
<i>Filipa Sequeira</i>	– postgraduate, Institute of Telecommunications, Aveiro, 3810-193, Portugal, fsequeira@av.it.pt
<i>Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes</i>	– PhD, Associate professor, CESAM and Department of Chemistry, Aveiro University, Aveiro, 3810-193, Portugal, mtgomes@ua.pt
<i>Rogério Nunes Nogueira</i>	– PhD, Associate professor, Institute of Telecommunications, Aveiro, 3810-193, Portugal, rnogueira@av.it.pt
<i>Luíca Bilro</i>	– PhD, Researcher, Institute of Telecommunications, Aveiro, 3810-193, Portugal, lucia.bilro@av.it.pt
<i>Olesya A. Zadorozhnaia</i>	– Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, olesya.zadorozhnaya.91@mail.ru
<i>Alisa M. Rudnitskaya</i>	– PhD, Associate professor, CESAM and Department of Chemistry, Aveiro University, Aveiro, 3810-193, Portugal; Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, alisa@ua.pt