

На правах рукописи



МАРЧЕНКО Дмитрий Юрьевич

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТ-ИОНОВ, АКТИВНОГО ХЛОРА И
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
ФГБОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»

Научный руководитель:

Дедов Алексей Георгиевич
доктор химических наук, профессор,
академик РАН, заведующий кафедрой
общей и неорганической химии ФГБОУ
ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.
Губкина»

Официальные оппоненты:

Ищенко Анатолий Александрович
д.х.н., проф., заведующий кафедрой
аналитической химии ФГБОУ ВО
Московский технологический университет
(МИТХТ)

Кузнецов Владимир Витальевич
д.х.н., проф., заведующий кафедрой
аналитической химии ФГБОУ ВО
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация:

ФГБОУ Уфимский государственный
нефтяной технический университет (УГНТУ)

Защита состоится 15 февраля 2018 года в 11 часов на заседании диссертационного совета
Д 002.109.01 по аналитической химии и радиохимии в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте
геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского российской академии наук (ГЕОХИ
РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19, факс (495)9382054

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института:
http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2017/Кандидатские/Марченко/Диссертация_Марченко_ДЮ.pdf
Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Елена Александровна Захарченко

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Разработка новых экспрессных методов химического анализа, удовлетворяющих современным требованиям научно-технического развития, является важной научной и практической задачей. Необходимость быстрого получения надежных результатов на месте отбора пробы диктуется важностью быстрого контроля изменения химического состава в ходе технологических процессов, контроля качества сырья, продукции и т. п.

Для решения задач оперативного контроля в настоящее время широко используются тест-методы химического анализа. Однако, отвечая требованиям экспрессности, простоты применения и мобильности, эти методы часто не соответствуют требованиям по чувствительности, селективности и точности.

Одним из путей решения проблемы является применение гибридных методов анализа, сочетающих в одной аналитической процедуре процессы разделения, концентрирования и детектирования. Для этих целей были предложены твердофазные материалы, представляющие собой закрепленные на различных матрицах хромогенные аналитические реагенты. Все эти реагенты можно объединить под общим названием «твердофазные аналитические реагенты» (ТФАР).

Наиболее перспективными методами детектирования при применении твердофазных аналитических реагентов являются твердофазная спектрофотометрия (ТСФ), спектроскопия диффузного отражения и цветометрия. В настоящее время в этих методах применяют передовые технологии детектирования с помощью цифровых мобильных устройств.

Среди большого количества соединений, количественное содержание которых необходимо контролировать в водных средах, особое место занимают, обладающие высокой токсичностью и попадающие в больших количествах в окружающую среду в результате деятельности человека: «активный хлор», нитрит-ионы, серосодержащие соединения. В России хлорирование активно используется при дезинфекции питьевой воды и воды плавательных бассейнов, нитриты широко применяются в пищевой промышленности и попадают в водную среду со стоками пищевых и фармацевтических производств. Серосодержащие соединения попадают в водные среды вместе со сбросами целлюлозно-бумажных производств, вызывая массовую гибель рыб и других обитателей водоемов. Еще одной важной задачей является контроль содержания соединений серы в топливах. В связи с этим разработка новых ТФАР для определения активного хлора, нитрит-ионов и серосодержащих соединений в водных и углеводородных средах представляется весьма актуальной.

Цель работы – разработка твердофазных реагентов для экспресс-анализа водных и углеводородных сред, а также способов оптического детектирования

аналитического сигнала для количественного определения содержаний аналитов.

В соответствии с целью были поставлены следующие основные задачи исследования:

1. создание ТФАР на основе кремнеземной, стирольно-дивинилбензольной и целлюлозной матриц, а также различных хромогенных реагентов для определения нитрит-ионов, активного хлора и серосодержащих восстановителей в водных средах;
2. создания хромогенного ТФАР на основе кремнеземной матрицы для определения суммы серосодержащих веществ в углеводородных средах;
3. разработка методов определения хлора и нитрит ионов в водных средах, серосодержащих соединений в водных и углеводородных средах с использованием ТФАР.

Научная новизна работы. Впервые синтезированы новые ТФАР на основе кремнеземной, стирольно-дивинилбензольной и целлюлозной матриц с иммобилизованными хромогенными реагентами - бензидином, зеленым Биншедлера, N,N-диэтил-п-фенилендиамином - для определения активного хлора в водных средах.

Впервые на основе реагентной композиции из сульфаниловой и хромотроповой кислот, 2,6-дихлорсульфаниловой и 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислоты созданы ТФАР для определения нитрит-ионов в водных средах.

Впервые разработан ТФАР на основе триодида метиленового голубого для определения суммы серосодержащих соединений в водных средах. Синтезирован ТФАР на основе хлоранила и гидроксिलированного силикагеля для определения суммы серосодержащих соединений в углеводородных средах, позволяющий определить 10-500мг/кг общей серы.

Практическая значимость работы. Разработанные ТФАР использованы в составе устройства для анализа многокомпонентных водных сред с использованием цифровых средств детектирования на основе сканеров цветных изображений (Патент РФ №2315976, опубл. в БИ №3 27.01.2008).

Разработан способ определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе и способ получения индикатора на носителе (Заявка на получение патента №2017108969 от 17.03.2017).

Разработана методика в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 для определения суммы серосодержащих соединений в жидких углеводородных топливах (ДОС 0,001-0,2%, $S_r = 10-50$ отн. %). Разработана методика в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 для определения активного хлора на месте отбора проб (Диапазон определяемых содержаний (ДОС) 0,05 - 3,0мг/л).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на Втором Съезде аналитиков России (Москва, 2013), Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды ЭКОАНАЛИТИКА-2011 (Архангельск.2011), 3-ей Всероссийской Конференции Аналитические приборы (Санкт-Петербург, 2009), 8 международном конгрессе «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2008 (Москва, 2008), 7 международном конгрессе "Вода: экология и технология" ЭКВАТЭК-2006 (Москва, 2006), I и II Всероссийских симпозиумах «Тест-методы химического анализа» (Москва, 2000, Саратов, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 статей (из них 9 – в журналах, рекомендованных ВАК), 10 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях, получено 4 патента, подана заявка на получение патента.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3); выводов и списка литературы (167 наименований).

Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 18 таблиц и 2 приложения.

Основное содержание работы

Глава 1. Литературный обзор состоит из двух частей: 1 ТФАР для анализа жидких сред и 2 - Способы детектирования аналитического сигнала на поверхности ТФАР для анализа жидких сред. В первой части рассмотрены основные типы ТФАР для оптического детектирования содержания аналитов. Во второй части кратко рассмотрены методы ТСФ и цветометрии.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит рабочие методики синтеза и исследования полученных ТФАР, твердофазно-спектрофотометрических, цветометрических измерений, изучения сорбции сульфониловой кислоты (СК) и хромотроповой кислоты (ХК), а также подробное описание использованных автором методик изготовления и применения индикаторных трубок для анализа жидких сред. Изучение оптических характеристик полученных ТФАР производилось с использованием спектрофотометра КФК-3 (ЗОМЗ, РФ) и полиграфического спектрофотометра i1Pro (Gretag Mackbet, Швейцария) по разработанным авторами методикам. Цветометрические измерения проводили с использованием планшетного сканера цветных изображений Canoscan LIDE 500 (Canon, Япония) и мобильного сканера цветных изображений SmartPhoto P60 (Plustek, Китай). Для приема и обработки цифровой информации с приборов использовалось программное обеспечение ARGYLL (Австралия), VUESCAN (Германия) и Adobe Photoshop (США)

Глава 3. Обсуждение результатов

Для достижения высокой чувствительности при определении активного хлора в водной среде мы применили бензидин как доступный и высокочувствительный реагент. Однако этот реагент легко окисляется воздухом и в растворе годен в качестве хромогенного реагента крайне непродолжительное время. Поэтому с целью повышения чувствительности и устойчивости тест-средств на основе бензидина мы провели закрепление бензидина на силикагеле с привитыми эпоксидными группами, марки Диасорб-эпокси, (Б-СГ) и на хроматографической бумаге марки Б с привитыми эпоксидными группами (Б-целл).

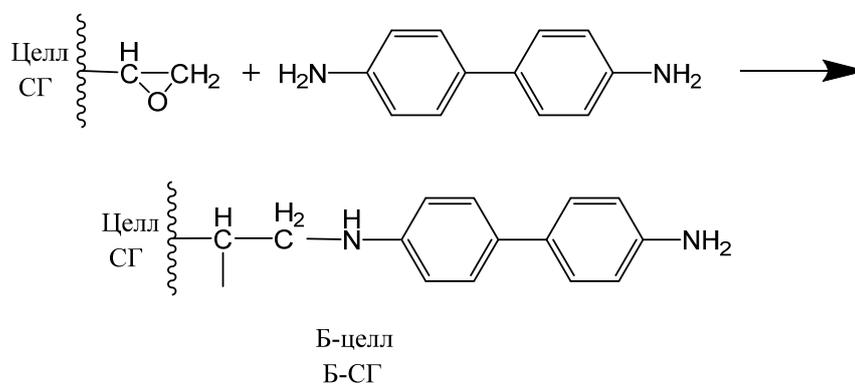


Рисунок 1 – Предполагаемая схема закрепления бензидина на поверхности целлюлозной и кремнеземной матриц

Было проведено сравнение различных методов определения активного хлора на основе разработанных ТФАР в виде индикаторных бумаг и порошков по сравнению с адсорбированным на поверхности бумаги бензидином (Таблица 1).

Показано, что наиболее чувствительным и в тоже время быстрым вариантом определения является пропускание исследуемого раствора через твердофазный реагент Б-целл в виде индикаторной бумаги. Наибольшей точностью в определении активного хлора в воде отличается метод ТСФ в случае применения порошкообразного твердофазного реагента Б-СГ.

В связи с тем, что процедура приготовления и очистки Б-СГ весьма длительна, нами были найдены более простые в изготовлении ТФАР для определения активного хлора. В качестве хромогенных реагентов для указанных ТФАР, способных взаимодействовать с активным хлором с образованием окрашенных продуктов, были выбраны «Зеленый Биншедлера» (ЗБ) и N,N-диэтил-п-фенилендиамином (ДПФДА).

Таблица 1 – Характеристики методов определения активного хлора с использованием бензидинсодержащих ТФАР

Метод определения	Твердофазный реагент	Время определения, мин	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Sr, %
ТСФ	Б-целл (бумага)	5	0.05-0.5	10
	Б-СГ (порошок)	20	0.8-9.0	5
	Адсорбирован на бумаге	20	0.25-2.0	7
Индикаторные трубки	Б-СГ (порошок)	15	8-120	10
Визуальное детектирование	Б-целл (бумага)	5	0.1-0.5	50
	Б-СГ (порошок)	15	0.7-7.5	20
	Адсорбирован на бумаге	15	0.15-1.5	30

В качестве твердофазного носителя органических хромогенных реагентов нами были выбраны неорганические ионообменники на основе силикагеля, модифицированного SO_3H -группами ($\text{СГ-SO}_3\text{H}$), и силохрома С-120, способных обменивать ион водорода на молекулы органических катионов. На основе выбранных хромогенных реагентов и $\text{СГ-SO}_3\text{H}$, силохрома С-120 были созданы ТФАР.

Методом ТСФ было изучено взаимодействие активного хлора в растворах с иммобилизованными реагентами в зависимости от pH и при добавлении иодида калия. Спектры поглощения продукта реакции активного хлора с ДПФДА, иммобилизованным на поверхности силохрома С-120 и $\text{СГ-SO}_3\text{H}$ представлены на Рисунке 2. На поверхности $\text{СГ-SO}_3\text{H}$ в отличие от поверхности силохрома С-120, наблюдается одна полоса поглощения продукта реакции; вероятно, одна из его форм связывается поверхностными ионообменными группами этого сорбента сильнее другой. Спектры поглощения окисленной формы ЗБ, иммобилизованного на носителе и находящегося в растворе

различаются незначительно, однако на поверхности силикагеля слабо окрашенная восстановленная форма быстро окисляется под действием кислорода воздуха до зеленой окисленной формы реагента, что наиболее заметно в слабощелочной среде. Для дальнейших экспериментов в качестве твердофазного носителя органических хромогенных реагентов предпочтительнее оказался СГ-SO₃H, так как только он обеспечивал прочное закрепление органических реагентов на поверхности твердофазного носителя.

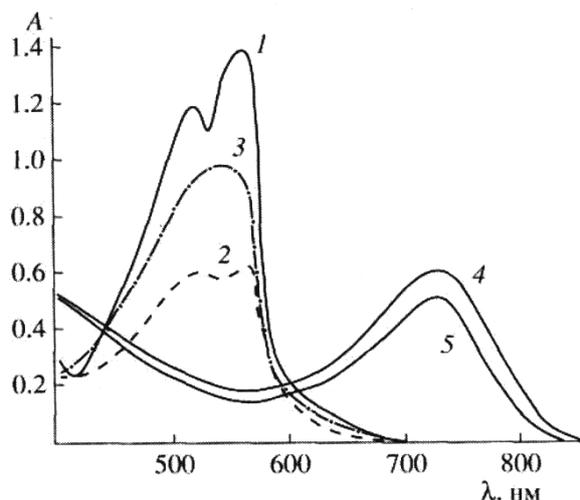


Рисунок 2 – Спектры поглощения продуктов окисления ДПФДА и ЗБ при использовании: 1-ДПФДА в водной среде; 2- ДПФДА на поверхности силохрома С-120; 3-ДПФДА на поверхности СГ-SO₃H; ЗБ в в водной среде; 5- ЗБ на поверхности СГ-SO₃H.

На основе созданных ТФАР были приготовлены индикаторные трубки для определения активного хлора. Были изучены зависимости длины окрашенной зоны индикаторных трубок от концентрации активного хлора в растворе, скорости пропускания раствора через индикаторную трубку и диаметра трубок. Оптимальной скоростью пропускания раствора через индикаторную трубку, обеспечивающей образование четких зон с длиной, пропорциональной концентрации активного хлора является $V \leq 0.23$ мл/мин, а оптимальный внутренний диаметр трубки, необходимый для достижения высокой чувствительности, ≤ 2 мм. При определении активного хлора методом ТФС и при помощи индикаторных трубок наблюдаются близкие по величинам погрешности определения аналита, однако в случае ТСФ ДОС находится в области более низких содержаний аналита.

Для всех изученных ТФАР для определения активного хлора нами проведено сопоставление таких показателей как ДОС, предел обнаружения, стандартное отклонение (Sr), время определения. Было установлено, что по большинству характеристик лучшими оказались реагенты на основе ДПФДА (Таблица 2). Кроме того, твердофазный реагент ДПФДА-СГ-SO₃H имеет

преимущество перед ЗБ-СГ-SO₃H, так как обладает большей чувствительностью, не требует перед определением хлора перевода его из окисленной формы в восстановленную и может храниться более года.

Таблица 2 - Сравнительные характеристики методик определения активного хлора с использованием твердофазных реагентов Б-СГ, ЗБ-СГ-SO₃H и ДПФДА-СГ-SO₃H

Характеристика	ТФАР	Индикаторные трубки	Визуальное определение окраски	Твердофазная спектрофотометрия
Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Б-СГ	8-120	0.7-7.5	0.8-9.0
	ЗБ-СГ-SO ₃ H	-	0.05-2.0	0.1-2.0
	ДПФДА-СГ-SO ₃ H	0.005-3.0	0.005-0.3	0.02-0.8
Предел обнаружения, мг/л	Б-СГ	0.3	0.2	0.3
	ЗБ-СГ-SO ₃ H	-	0.02	0.04
	ДПФДА-СГ-SO ₃ H	0.02	0.002	0.01
Sr	Б-СГ	0.05-0.07	0.2	0.05
	ЗБ-СГ-SO ₃ H	-	0.2-0.3	0.07
	ДПФДА-СГ-SO ₃ H	0.05-0.07	0.2-0.3	0.10
Время определения, мин	Б-СГ	15	15	20
	ЗБ-СГ-SO ₃ H	-	15	35
	ДПФДА-СГ-SO ₃ H	10	10	20

Определение активного хлора в водопроводной и бассейновой водах проводили с использованием ТФАР СГ-SO₃H-ДПФДА методом добавок. Было

показано, что все три метода визуальный, индикаторные трубки и ТФС применимы для количественного определения хлора в питьевой воде и воде плавательных бассейнов и свободны от систематических погрешностей, наибольшей чувствительностью и точностью обладает метод ТФС (Таблица 3).

Таблица 3 - Определение активного хлора в воде с использованием твердофазного реагента ДПФДА-СГ-SO₃H

Объект анализа	Способ определения	Найдено активного хлора (ASTM D1253-14) , мг/л	Найдено активного хлора предложенным методом, мг/л
Питьевая вода ¹	ТСФ	0	0.028 ±0.005
		0.05	0.080 ±0.003
		0.10	0.131 ±0.004
	Визуальное определение окраски	0	0.04 ±0.02
		0.05	0.08 ±0.02
	Индикаторные трубки	0	0
0.10		0.13 ±0.01	
Вода из плавательного бассейна ² проба 1	ТСФ	0	0.19 ±0.01
		0.05	0.23 ±0.01
		0.10	0.30 ±0.02
	Визуальное определение окраски	0	0.20 ±0.05
		0.10	0.30 ±0.04
Вода из плавательного бассейна ² проба 2	ТСФ	0	0.13 ±0.01
		0.05	0.25 ±0.02
		0.1	0.028 ±0.005
	Визуальное определение окраски	0	0.15 ±0.03
		0.10	0.25 ±0.04

1 СанПиН 2.1.4.1074-01

2 СанПиН 2.1.2.1188-03

Представленные результаты по точности сопоставимы с результатами, полученными стандартным методом определения активного хлора согласно ASTM D1253 – 14.

Твердофазные реагенты для определения нитрит-ионов.

Для определения нитрит-ионов в водных растворах по реакциям диазотирования и азосочетания, как правило, используется реактив Грисса, однако он ядовит и быстро портится при хранении. Поэтому с целью создания ТФАР для определения нитрит-ионов в качестве реагента нами была предложена индикаторная композиция на основе СК и ХК, в качестве матрицы ТФАР нами были выбраны сильноосновные анионообменники типа АВ-17 х 8 и DOWEX-1 х 4.

При взаимодействии нитрит-иона с полученным ТФАР происходит диазотирование СК и азосочетание диазония сульфаниловой кислоты (ДСК) с анионом ХК в фазе анионообменников с образованием азокрасителя 4-сульфофенил-азо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (СПАДНС) (Рисунок 3):

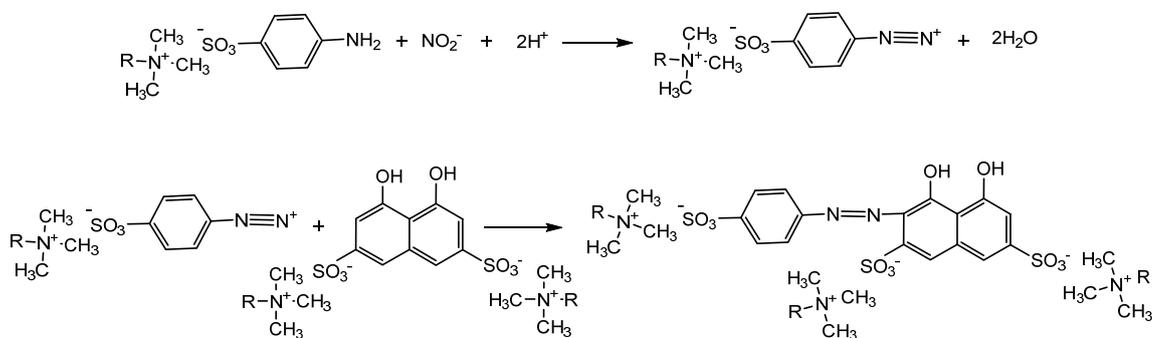


Рисунок 3 – Схема взаимодействия нитрит-ионов с закрепленными на сильноосновных анионообменниках СК и ХК с образованием СПАДНС

Определение оптической плотности соединения, образующегося на поверхности ТФАР, с использованием спектрофотометра позволяет существенно снизить нижнюю границу определяемых содержаний аналита. Выбор оптимальных длины волн для определения нитрит-ионов был осуществлен на основании спектров поглощения СПАДНС (Рисунок 4). Уменьшение молярного коэффициента поглощения образующегося в фазе сорбента СПАДНС ($\lambda_{\text{макс}} = 530 \text{ нм}$, $\varepsilon = 1.28 \times 10^4$) по сравнению с раствором ($\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$, $\varepsilon = 3.5 \times 10^4$), а также батохромное смещение максимума (20 нм) может быть связано с дополнительными взаимодействиями π -электронной системы молекул азокрасителя с π -электронной системой матрицы анионообменника.

Как правило, подвергаемые исследованию образцы природных и сточных вод содержат помимо нитрит-иона ряд других ионов и гуминовые кислоты, поэтому было изучено их влияние на результаты количественного определения нитрит-иона ТФАР. Разработанный метод обладает высокой селективностью в присутствии ряда посторонних ионов, в том числе $2 \cdot 10^3$ ратных (по массе) количеств нитратов. Было показано, что указанные ионы, а

также гуминовые кислоты не оказывают существенного влияния на правильность определения нитрит-ионов (Таблица 4).

Таблица 4 - Влияние посторонних ионов на твердофазно-спектрофотометрическое определение нитрит-ионов (введено 3.35 мкг NO_2^- ; $n = 3$, $P = 0.95$)

Ион	Отношение NO_2^- : ион	Найдено NO_2^- , мкг
NH_4^+	$1 : 10^2$	3.5 ± 0.1
	$1 : 10^3$	3.2 ± 0.1
Ca(II)	$1 : 10^3$	3.6 ± 0.1
Mg(II)	$1 : 4 \cdot 10^3$	3.2 ± 0.2
Mn(II)	$1 : 10^2$	3.4 ± 0.1
	$1 : 10^3$	3.1 ± 0.1
Zn(II)	$1 : 10^2$	3.4 ± 0.1
	$1 : 10^3$	3.5 ± 0.2
Cd(II)	$1 : 10^2$	3.3 ± 0.2
	$1 : 10^3$	3.5 ± 0.2
Hg(II)	$1 : 10^2$	3.1 ± 0.1
Cu(II)	$1 : 10^2$	3.4 ± 0.1
	$1 : 3 \cdot 10^2$	3.5 ± 0.2
Co(II)	$1 : 10^2$	3.2 ± 0.1
	$1 : 10^3$	3.6 ± 0.1
Ni(II)	$1 : 10^2$	3.4 ± 0.1
	$1 : 10^3$	3.2 ± 0.2
Fe(III)	$1 : 10^2$	3.4 ± 0.2
Al(III)	$1 : 10^3$	3.3 ± 0.1
CH_3COO^-	$1 : 4 \cdot 10^5$	3.1 ± 0.1
F^-	$1 : 1 \cdot 10^4$	3.2 ± 0.1
Cl^-	$1 : 2 \cdot 10^4$	3.2 ± 0.1
NO_3^-	$1 : 2 \cdot 10^3$	3.2 ± 0.2
SO_4^{2-}	$1 : 10^4$	3.0 ± 0.1
PO_4^{3-}	$1 : 10^3$	3.1 ± 0.2
Гуматы	$1 : 60$	3.3 ± 0.1
	$1 : 120$	3.1 ± 0.1

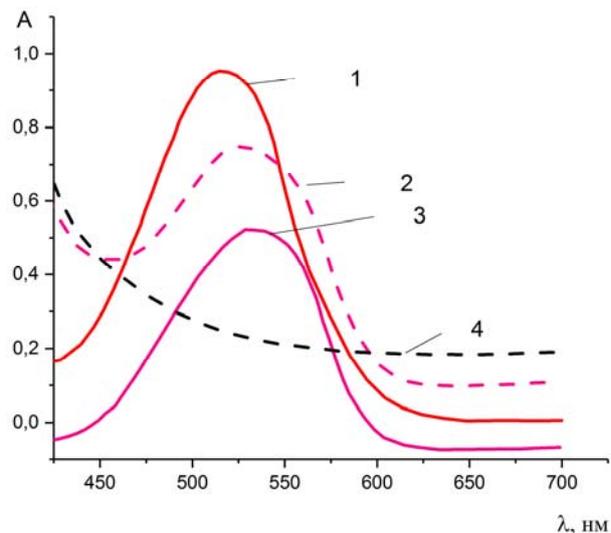


Рисунок 4 - Спектры поглощения продукта азосочетания (СПАДНС).
 1 - водный раствор в интервале рН 1-7; 2, 3- фаза Дауэкс 1х4;
 4- модифицированный двухкомпонентным реагентом Дауэкс 1 х 4; (спектр 2 получен вычитанием спектров 3 и 4, перфорированная пластинка с $A = 0.6$).

Метод был опробован при анализе раствора, моделирующего десятикратное превышение ПДК по содержанию ионов Cu, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Pb, и NH_4^+ в пробе, общей жесткости 10 мг-экв/л, общим солесодержанием 2 г/л и концентрацией гуминовых кислот 10 мг/л, а также образцов воды, взятой из р. Яузы и Москвы-реки (Таблица 5).

Как видно (Таблица 5) по точности результаты анализа методом ТФС сопоставимы со стандартной МВИ ПНД Ф 14.1:2.3-95 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реагентом Грисса».

Несмотря на высокую селективность и хорошую повторяемость результатов скорость развития окраски ограничена сравнительно не высокой активностью СК и составляла 35-45 мин. Нами предложены в составе ТФАР более активные по отношению к нитрит-ионам диазосоставляющие антраниловая, 2,6-дихлорсульфаниловая и нитроортаниловая кислоты, способные диазотироваться и азосочетаться быстрее СК. Сравнительное изучение скорости развития окраски как закрепленных на ионообменниках реагентов, так и их водных растворов позволяет выстроить их в ряд в порядке увеличения скорости развития окраски: СК < антраниловая кислота < 2,6-дихлорсульфаниловая кислота < 4-нитроортаниловая кислота. При этом при использовании в качестве диазосоставляющих 2,6-дихлорсульфаниловой и 4-нитроортаниловой кислот время развития окраски удалось сократить до 10 мин.

Найдено, что 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота, не уступая по скорости развития окраски с солями диазония при азосочетании, в водных растворах существенно стабильнее ХК. Водные растворы этого реагента устойчивы не менее месяца.

Таблица 5 - Результаты определения нитрит-иона в модельном растворе и образцах речной воды ($n = 3, P = 0.95$), мг/л

Объект	С использованием ТФАР	Реактив Грисса (ПНДФ 14.1:2.3-95)
Модельный раствор*	0.64 ± 0.03	0.72 ± 0.01
	$0.62 \pm 0.03^{**}$	$0.62 \pm 0.01^{**}$
Москва-река	0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.01
	$0.14 \pm 0.01^{**}$	$0.13 \pm 0.01^{**}$
Река Яуза	0.40 ± 0.02	0.43 ± 0.02
	$0.41 \pm 0.02^{**}$	$0.42 \pm 0.01^{**}$

* Концентрация NO_2 - 0.67 мг/л

** Найдено методом добавок

При разработке ТФАР дополнительные возможности его применения обеспечивает закрепление реагентной композиции на поверхности хроматографической бумаги, модифицированной четвертичными аммониевыми группами.

Такой способ закрепления реагента на носителе не приводит к размытию реакционных зон при контакте с анализируемым раствором, кроме того, в этом случае может проявляться эффект концентрирования аналитов.

При изучении спектральных характеристик образующегося окрашенного соединения на поверхности ТФАР установлено, что линейная зависимость между условной оптической плотностью и концентрацией нитрит-ионов наблюдается в интервале содержаний 0,2-50 мг/л при максимуме поглощения при 575нм (Рисунок 5).

Таким образом, были синтезированы ТФАР, на основе содержащих сульфогруппы диазо- и азосоставляющих для определения нитрит-ионов.

Было предложено закреплять двухкомпонентные композиции на анионообменниках со стирольно-дивинилбензольной матрицей, поверхностях силикагеля и хроматографических бумаг с привитыми четвертичными аммониевыми группами.

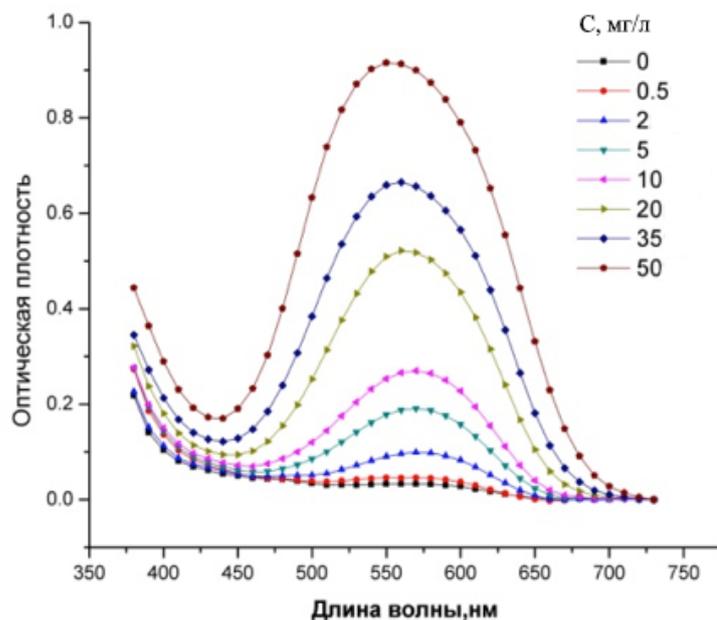


Рисунок 5- Спектры отражения ТФАР на основе индикаторной бумаги при различном содержании нитрит-ионов в градуировочном растворе.

Были разработаны тест-методы на основе устойчивых индикаторных порошков и индикаторных бумаг с применением сканера и портативного спектрофотометра. Нижняя граница определяемых содержаний визуального определения нитрит-ионов в жидких средах с использованием мобильного сканера и портативного спектрофотометра составляет 0,2 мг/л. Спектрофотометрическое определение нитрит-ионов с применением индикаторных порошков и портативного спектрофотометра возможно в широком диапазоне концентраций: 0,01-5 мг/л.

Твердофазный реагент для определения серосодержащих восстановителей в водных средах.

С целью создания ТФАР для определения серосодержащих соединений, обладающих восстановительной активностью, в качестве хромогенного реагента был выбран ионный ассоциат (ИА) аниона трииодида с красителем метиленовый голубой (МГ). Найдено, что ионный ассоциат аниона трииодида с катионным красителем метиленовым голубым, представляя собой ТФАР, отличаются большей устойчивостью, чем растворы иода, аналогичными аниону трииодида редокс-свойствами и малой растворимостью в воде (для МГ+I₃⁻ K_s = 5 x 10⁻⁵).

В нейтральной и слабокислой среде ТФАР в виде ионного ассоциата реагирует с серосодержащими восстановителями с выделением водорастворимого катиона красителя синего цвета.

Было показано, что серосодержащие восстановители (сульфид-ион, тиосульфат-ион, этилксантагенат-ион (ЭК), диэтилдитиокарбонат-ион (ДДТК)) стехиометрично реагируют с иодом в составе ИА.

Изучены условия количественного взаимодействия восстановителей с ТФАР на основе ИА $Mg^{+}I_3^{-}$ и толуидинового голубого $TG^{+}I_3^{-}$ в водном растворе (рН 1-7) и удерживание красителей на различных сорбентах. За разрушением ИА следили спектрофотометрически при длинах волн максимумов поглощения свободных красителей - МГ ($\lambda_{\text{макс}} = 670$ нм) и ($\lambda_{\text{макс}} = 635$ нм). После введения двадцатикратного по сравнению со стехиометрическим количеством реагента окраска развивается за 5-7 мин. Взаимодействие малорастворимых ИА: $Mg^{+}I_3^{-}$ и $TG^{+}I_3^{-}$ с восстановителями ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , ДДТК, ЭК) количественно в интервалах рН 1.1-6.5 и 4.0-6.5 соответственно. При увеличении концентрации ионов водорода более 0,5 моль/л ИА частично диссоциируют, а при рН > 7.0 разлагаются с выделением свободных красителей. Показано, что устойчивость $Mg^{+}I_3^{-}$ и $TG^{+}I_3^{-}$ при хранении в темноте различна: $TG^{+}I_3^{-}$ может храниться без изменения состава не более месяца, тогда как $Mg^{+}I_3^{-}$ устойчив более полугода.

В связи с тем, что МГ образует с анионом трииодида устойчивый ИА, для создания ТФАР было детально изучено взаимодействие восстановителей с $Mg^{+}I_3^{-}$. При изучении зависимости светопоглощения от концентрации SO_3^{2-} , ДДТК и ЭК было показано, что при одинаковом увеличении молярной концентрации любого из указанных восстановителей происходит пропорциональное приращение оптической плотности раствора. Это позволило нам предположить, что восстановители при совместном присутствии должны реагировать с ТФАР по одинаковой схеме. Следовательно, их суммарное содержание может быть определено по аддитивному аналитическому сигналу и выражено в количестве эквивалентов на литр раствора, либо пересчитано на любой представитель группы определяемых восстановителей, например, сульфит-ион. Было показано, что для создания индикаторных трубок с максимальной чувствительностью следует использовать ТФАР с минимальной емкостью сорбента по МГ и высокой скоростью реакции поверхности сорбента с МГ.

Были изучены зависимости длины окрашенной зоны от скорости потока анализируемого раствора, внутреннего диаметра индикаторных трубок, а также концентрации поверхностно-активного вещества Тритон Х-100 (ТХ-100) в исследуемом растворе. Введение ТХ-100 связано с необходимостью улучшения смачиваемости поверхности сорбента для интенсификации массообмена на поверхности раздела фаз и гидродинамических параметров потока, а также возможностью уменьшения продольной диффузии. Зависимость длины окрашенной зоны от концентрации ТХ-100 представлена на Рисунке 6. При введении ТХ-100 увеличивается длина окрашенной зоны L_2 и уменьшается длина фронта адсорбции L_1 , границы зон становятся более четкими по

сравнению с экспериментами в отсутствие ПАВ. Оптимальная концентрация ТХ-100 составляет 0.01% (Рисунок 6)

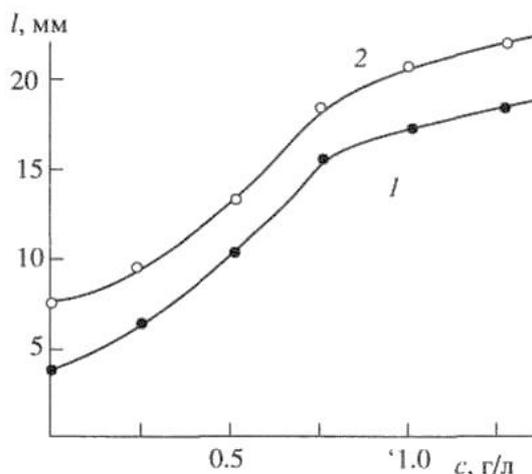


Рисунок 6- Зависимости длины окрашенных зон от содержания ТХ-100 в исходном растворе ($d_{\text{трубки}}=2.5\text{мм}$, $C_{\text{МГ}}=10.8 \times 10^{-4} \text{ М}$). Способы измерения: 1 - по границе зоны насыщения; 2 - по границе фронта окрашенной зоны.

Было установлено, что длины окрашенных зон существенно зависят от внутреннего диаметра трубок (изученный диапазон составил 0.95—4.80 мм). Уменьшение диаметра трубок до 2.5 мм и менее ведет к сильному увеличению длин окрашенных зон (Рисунок 7).

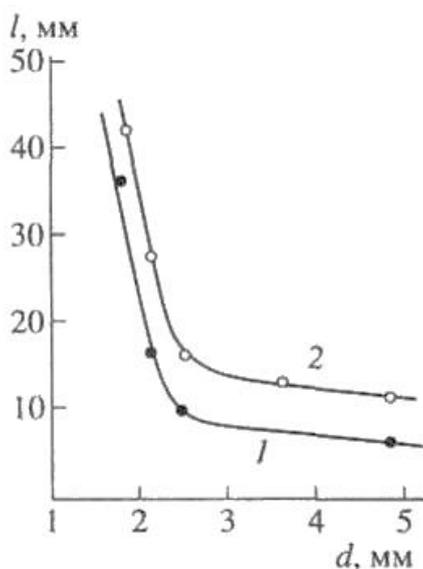


Рисунок 7 - Зависимости длины окрашенных зон от внутреннего диаметра индикаторных трубок при определении суммы восстановителей ($C_{\text{МГ}}=10.8 \times 10^{-4} \text{ М}$, $v=0.23 \text{ мл/мин}$). Способы измерения: 1 - по границе зоны насыщения; 2 - по границе фронта окрашенной зоны.

С использованием созданных индикаторных трубок методом добавок были проанализированы образцы промышленных сточных вод, содержащих

сульфитные стоки. Погрешность определения серосодержащих восстановителей в пересчете на сульфит-ионы не превышала 10% (Таблица 6).

Таблица 6 - Результаты определения суммы серосодержащих восстановителей в сточной воде индикаторными трубками (n=3, P=0.95)

Объект анализа	Введено, мг/л (в пересчете на сульфит)	Найдено, мг/л (в пересчете на сульфит)	Sr
Образец №1	0	43± 4	0.10
	40	79 ± 6	0.07
	50	87 ± 7	0.08
Образец №2	0	68 ± 3	0.05
	40	102 ±4	0.04
	50	120 ± 8	0.07

ТФАР для определения серосодержащих соединений в углеводородных средах.

С целью создания ТФАР для определения серосодержащих соединений в углеводородных средах в качестве хромогенного реагента нами был выбран хлоранил, в качестве твердофазного носителя мы использовали гидроксिलированный силикагель. Было показано, что хлоранил способен давать окрашенные комплексы не только с ароматическими соединениями, но и со многими органическими серосодержащими соединениями, в том числе с алифатическими сульфидами, тиофеном, бензотиофеном, дибензотиофеном и их производными.

Было установлено, что максимумы поглощения соединений с хлоранилом у серосодержащих соединений находятся в характерном интервале длин волн 510-530 нм: максимум светопоглощения дибензотиофена наблюдается при длине волны 510 нм, додекантиола и метилфенилсульфида - при длине волны 530 нм (Рисунок 8). Для других производных тиофена максимум поглощения находится в том же интервале длин волн. При этом максимумы поглощения молекулярных комплексов хлоранила с ароматическими соединениями ряда бензола находятся за границей или на нижней границе видимого интервала длин волн, в то время как максимумы поглощения бифенила и полиароматических соединений находятся в области более 600 нм. Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что максимумы поглощения молекулярных комплексов бензола, толуола и их простейших гомологов, а также полиароматических соединений, которые могут присутствовать в топливах, не мешают определению серосодержащих соединений.

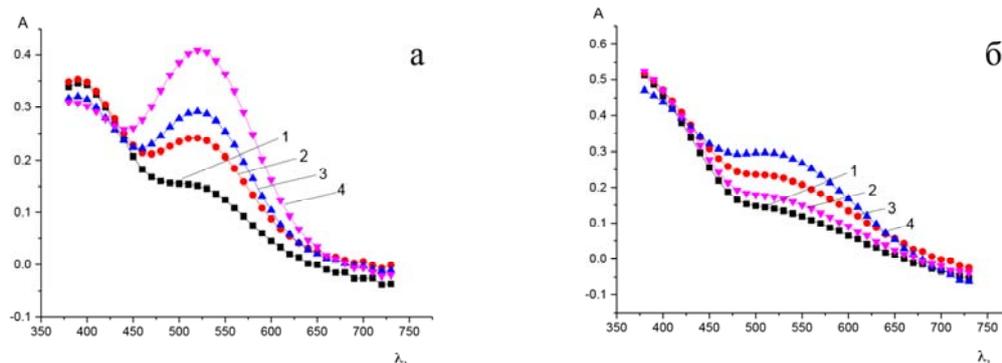


Рисунок 8 - Спектры поглощения продуктов взаимодействия серосодержащих соединений (а-додекантиол, б-метилфенилсульфид) с хлоранилом, зарегистрированные портативным спектрофотометром. Содержание общей серы, мг/кг: 1- 50; 2-100; 3-150; 4-200.

Определение серосодержащих соединений в углеводородных средах методом ТФС было проведено для основных типов серосодержащих органических соединений нефти. На примере додекантиола, метилфенилсульфида, дибензотиофена нами было показано, что оптическая плотность ТФАР на основе хлоранила при нанесении на него раствора серосодержащего анализата изменятся пропорционально концентрации в широком диапазоне содержаний (10-100 мг/кг), (Рисунок 9).

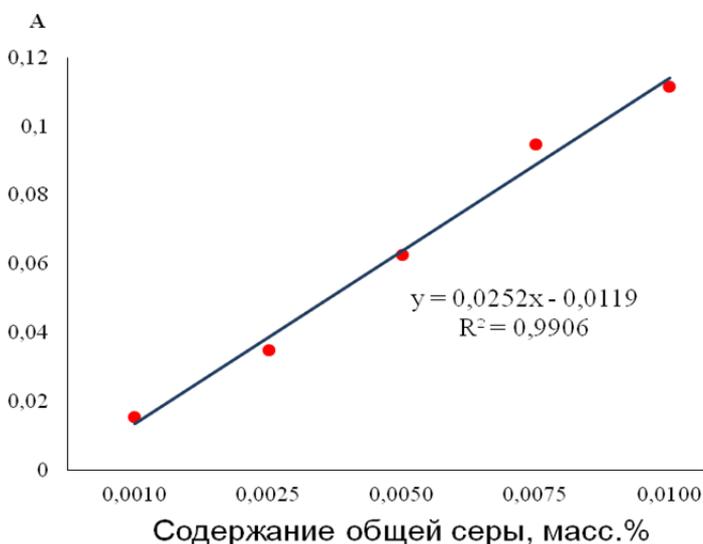


Рисунок 9 – Градуировочная зависимость для определения общей серы по дибензотиофену с использованием портативного спектрофотометра

При использовании индикаторных трубок с внутренним диаметром 2 мм наполненных разработанным ТФАР, можно определять серосодержащие соединения в концентрациях 0,005-0,02%, что вдвое чувствительнее, чем при помощи спектрофотометра, так как при использовании индикаторных трубок

происходит концентрирование аналита на поверхности ТФАР. Однако при использовании трубок интервал линейности градуировочного графика существенно уже, чем в случае спектроскопических измерений.

Было проведено определение суммы серосодержащих соединений в углеводородных средах с использованием разработанных тест-средств и метода РФА, результаты представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Сравнение РФА и разработанных тест-средств определения суммы серосодержащих соединений в углеводородных средах

№	Метод	Диапазон определяемых содержание, мг/кг	Относительная ошибка определения n=3, P=0.95, %
1	Рентгенофлуоресцентный анализатор «Спектроскан» (по МВИ М-049-S/98)	6,3-13,8 9,22-107,8	33-15 5-4
2	ТФАР, измерения портативным спектрофотометром	10-200	50-10
3	Индикаторная трубка	5-20	50-20

Таким образом, был создан ТФАР, позволяющий проводить определение суммарного содержания серосодержащих соединений в углеводородных средах в диапазоне 10-200 мг/л с использованием портативного спектрофотометра и 5-20 мг/л с использованием индикаторных трубок, с относительной ошибкой определения 10-50% и 20-50% соответственно. Как видно из таблицы 6 разработанные методы имеют вполне сопоставимые характеристики с известным рентгенофлуоресцентным методом (ГОСТ 32139-2013).

Выводы

1. Впервые разработаны новые твердофазные хромогенные реагенты на основе 4,4-диаминодифенила (бензидина), закрепленного на матрице эпоксицеллюлозы и N,N-диэтил-p-фенилендиамина, закрепленного на матрице Диасорб-Сульфо, позволяющие определять хлор в водной среде. Разработана методика определения активного хлора на месте отбора проб (ДОС 0,05 - 3,0 мг/л).
2. Создан новый твердофазный хромогенный реагент на основе композиции, состоящей из ХК и СК, закрепленных на стирольно-дивинилбензолных матрицах с четвертичными аммонийными группами для определения нитрит-ионов в водных средах. Показано, что полученный ТФАР позволяет определять нитрит-ионы в концентрациях более 0,15 мкг/л с высокой селективностью, в том числе и в присутствии

нитрат-ионов.

3. Разработаны новые ТФАР на основе ароматических аминов (2,5-дихлорсульфаниловая кислота, 4-нитро-2-сульфоанилин) в сочетании с 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислотой, закрепленные на целлюлозе, модифицированной четвертичными аммонийными группами для определения нитрит-ионов в водных средах. Показано, что разработанные ТФАР пригодны для определения нитрит-ионов с использованием индикаторных бумаг (ДОС 0.2-50 мг/л), и с использованием порошкообразного ТФАР методом ТСФ (ДОС 0.2-50 мг/л).
4. Разработаны новые ТФАР на основе триодида МГ для определения в водных средах суммы серосодержащих восстановителей (ДОС 5×10^{-6} - 5×10^{-1} моль-экв/л, $S_r = 5-10$ отн. %).
5. Созданы ТФАР для определения суммы серосодержащих соединений в моторных топливах, способ определения в них суммы серосодержащих соединений и способ получения ТФАР. Разработана методика определения суммы серосодержащих соединений в жидких углеводородных топливах (ДОС 0,001-0,2%, $S_r = 10-50$ отн. %).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Марченко Д.Ю., Петров С. И., Санджиева Д.А., Дедов А.Г. Экспресс-метод количественного определения нитритов методом компьютерной цветометрии с использованием новых реагентных композиций. // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 3. С. 186-192.
2. Кумпаненко И.В., Рошин А.В., Марченко Д.Ю., Халфин Т.М., Островская В.М., Блошенко А.В., Усин В.В. Многоканальный капельно-сканерный колориметр для анализа содержания опасных химических веществ в воде. // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 52-67.
3. Марченко Д.Ю., Моросанова Е.И., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Тест-средства на основе иммобилизованных зеленого Биндшедлера и п,п-диэтил-п-фенилендиамин для экспрессного определения активного хлора в воде. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 5. С. 519-523.
4. Ostrovskaya V.M., Zolotov Yu. A., Morosanova E.I., Marchenko D. Yu. New test tools: benzidine on cellulose and silica gel. // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1998. V. 361. № 3. P. 300-303.
5. Марченко Д.Ю., Моросанова Е.И., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Индикаторные трубки для определения восстановителей в растворе // Журн. аналит. химии. 1997. т. 52. № 12. С. 1287-1291.
6. Марченко Д.Ю., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания для определения нитритов методом твердофазной спектроскопии. // Журн. аналит. химии. 1997. V. 52. №1. С. 17 – 21.
7. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 484-491.
8. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Определение бромидов методом твердофазной спектрофотометрии. // Вестн. Моск. ун-та. сер.2. Химия. 1993. т. 34. №6. С. 670
9. Марченко Д.Ю., Морозкин И.А., Моросанова Е.И., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Индикаторные трубки для определения анилина в растворе.// Журн. аналит. химии. 1997. т. 52. С. 1292-1295
10. Моросанова Е.И., Марченко Д.Ю., Золотов Ю.А. Тест-определение восстановителей с использованием иммобилизованных хинониминных индикаторов. // Журн. аналит. химии. 2000 .т.55.С.86-92

Патенты:

1. Дедов А.Г., Марченко Д.Ю., Зрелова Л.В., Бегисова Л.Н., Дедова О.В., Зрелов А.П. Индикатор на носителе для определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе, способ определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе и способ получения индикатора на носителе (Заявка на получение патента №2017108969 от 17.03.2017).
2. Роцин А.В., Кумпаненко И. В., Марченко Д. Ю., Скрыльников А. М. Многоканальный капельно-сканерный колориметр для анализа многокомпонентных водных растворов. Патент РФ №2446394. // Оpubл. БИ № 9 27.03.2012.
3. Островская В.М., Васяров Г.Г., Марченко Д.Ю., Абдулин Ф.Н., Ермаков В.А. Способ получения кремнеземальдегидов. Патент РФ №2400468 // Оpubл. БИ №27 27.09.2010
4. Роцин А.В., Кумпаненко И.В., Петров С.И., Марченко Д.Ю., Гаркуша Е. В., Роцина Н.М. Мультисенсорное устройство для анализа многокомпонентных водных сред. Патент РФ №2315976. // Оpubл. БИ №3 27.01.2008.
5. Марченко Д.Ю., Моросанова Е.И. Состав для определения нитрат-ионов в растворе. Патент РФ № 2141115. // Оpubл. БИ №3 10.11.1999

Тезисы докладов:

1. Марченко Д.Ю., Петров С.И. Аналитические возможности оптических мультисенсоров при использовании цветометрических виртуальных колориметров. // Тез. докл. Второго съезда аналитиков России. Москва, 23-27 сентября 2013 г., С.422.
2. Марченко Д.Ю., Петров С.И. Автоматические возможности мультисенсорного сканирования при помощи спектрофотометра X-rite Eye One Pro. // Тез. докл. VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011». Архангельск. 2011.
3. Марченко Д.Ю., Петров С.И. Расширение возможностей твердофазно-спектроскопического и цветометрического детектирования в тонких слоях сорбентов при помощи полиграфического спектрофотометра Eye-One Pro. // Тез. докл. Всероссийской Конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар. 2010. С. 54.
4. Островская В.М., Прокопенко О.А., Середа В.В., Марченко Д.Ю. Использование миниспектрофотометра Eye-One Pro для ускоренного определения веществ с помощью тестовых средств. // Тез. докл. 3-ей Всероссийской Конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар. 2009. С. 147.
5. Золотов Ю.А. Островская В.М. Маньшев Д.А., Пименов Ю.М., Марченко Д.Ю. Петров С.И. Оптические миниприборы для тест-методов анализа. // Тез.

докл. 3-ей Всероссийской Конференции «Аналитические приборы». СПб. 2008. С. 120.

6. Островская В.М., Первеев Р.И., Марченко Д.Ю. Фотометрический метод определения микроколичеств веществ в растворах. // Тез.докл. «Современные тенденции в малом аналитическом приборостроении. Мобильность и автоматизация» А-TESTех-2008. Москва. 23 апреля 2008. С. 8-9.

7. Петров С.И., Марченко Д.Ю., Грачев В.Е., Скворцов Л.С. Разработка и применение тест-систем с оптическим детектированием для анализа природных, питьевых и сточных вод.// Тез.докл.Конференции «Экспресс-методы химического анализа: достоинства и недостатки, области применения» АналитикаЭкспо-2005. 19-22 апреля 2005г. Москва. 2005. С.13.

8. Марченко Д.Ю., Петров С.И. Применение компьютерной системы цветометрического контроля для разработки тест-систем химического анализа // Тез. докл. Всеросс. симп. «Тест-методы химического анализа». Саратов. 2004.С.47.

9. Марченко Д. Ю., Петров С. И. Комбинированные индикаторные трубки для анализа растворов на основе порошкообразных сорбентов и сверхтонких кварцевых волокон с иммобилизованными реагентами // Тез. докл. Всеросс. симп. «Тест-методы химического анализа». Саратов. 2004. С. 21.

10. Марченко Д. Ю., Курденкова Т. Л., Скворцов Л. С. Тест-средства для полевого и лабораторного анализа воды // Тез. докл. Всеросс. симп. «Тест-методы химического анализа». Москва. 2001. С. 19.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю академику РАН Алексею Георгиевичу Дедову за проявленные поддержку, внимательность и заботу.

Искренняя благодарность коллективу кафедры общей и неорганической химии за поддержку и помощь.

Особенная благодарность к.х.н. доц. Ивановой Екатерине Александровне за проявленный живой интерес к работе, обсуждение и ценные замечания.

Автор выражает искреннюю благодарность соавторам опубликованных работ, под руководством и в соавторстве с которыми были выполнены работы и осуществлены публикации: Академику РАН Юрию Александровичу Золотову, Чл-корр РАН Олегу Алексеевичу Шпигуну, профессорам Вере Михайловне Островской, Елене Игоревне Моросановой.

Светлая память безвременно ушедшим от нас великолепным наставникам, под руководством которых была выполнена часть работы: доц. Галине Демьяновне Брыкиной, проф. Николаю Михайловичу Кузьмину, проф. Сергею Иосифовичу Петрову.