

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
имени И.М. ГУБКИНА»

---

*На правах рукописи*



**Марченко Дмитрий Юрьевич**

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

02.00.02 – Аналитическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
академик РАН, профессор  
А.Г. Дедов

Москва – 2017

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- 1-  $c_{\min}$  - предел обнаружения
- 2-  $s_r$  - относительное стандартное отклонение
- 3- АЗ - азосоставляющая
- 4- АН - анилин
- 5- Б - бензидин
- 6- ВК - визуальная колориметрия
- 7- ГБТГХ - 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетра-гидрохинолин
- 8- ГНДС - 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота
- 9- ДДТК - диэтилдитиокарбаминат натрия
- 10- ДОС - диапазон определяемых содержаний
- 11- ДПФДА - N,N-диэтил-п-фенилендиамин
- 12- ДХСК - 2,6-дихлорсульфаниловая кислота
- 13- ЗБ - зеленый Биншедлера
- 14- ИТ - индикаторные трубки
- 15- МГ - метиленовый голубой
- 16- МК - молекулярный комплекс
- 17- НА - 1-нафтиламин
- 18- НГОС - нижняя граница определяемых содержаний
- 19- ПАВ - поверхностно-активное вещество
- 20- ПВП - поливинилпирролидон

- 21- ППУ - пенополиуретан
- 22- ПРО - предел обнаружения
- 23- Реагент Жирара Т -2-(тетраметиламино)ацетогидразид
- 24- РФА - ренгенфлуоресцентная спектрометрия
- 25- СДО - спектроскопия диффузного отражения
- 26- СК - сульфаниловая кислота
- 27- СПАДНС - 4-сульфобензолазо-1,2-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота
- 28- СФ - спектрофотометрия
- 29- ТГ - толуидиновый голубой
- 30- ТИМГ - трийодид метиленового голубого
- 31- ТИТГ- трийодид толуидинового голубого
- 32- ТФС - твердофазная спектрофотометрия
- 33- ТФАР - твердофазные аналитические реагенты
- 34- ФПСВ - фильтрующее прессованное стекловолокно
- 35- ХК - хромотроповая кислота
- 36- Цел - целлюлоза
- 37- ЦТМА - цетилтриметиламмоний бромид

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	10
1.1. Твердофазные аналитические реагенты для анализа жидких сред .....	10
1.1.1. Твердофазные аналитические реагенты на основе целлюлозных матриц ....	11
1.1.2. Твердофазные аналитические реагенты на основе синтетических ионообменников.....	13
1.1.3. Твердофазные аналитические реагенты на основе кремнеземных матриц ..	17
1.1.4. Твердофазные аналитические реагенты на основе других типов матриц.....	20
1.2. Способы детектирования аналитического сигнала на поверхности твёрдофазных аналитических реагентов для анализа жидких сред.....	25
1.2.1. Твердофазная спектрофотометрия.....	25
1.2.2. Цветометрия .....	28
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	35
2.1. Реактивы, материалы и оборудование .....	35
2.1.1. Реактивы и материалы .....	35
2.1.2. Приборы и программное обеспечение.....	38
2.2. Приготовление растворов .....	39
2.3. Изучение сорбции сульфаниловой и хромотроповой кислот.....	39
2.4. Приготовление твердофазных аналитических реагентов .....	40
2.5. Приготовление индикаторных трубок.....	44
2.6. Измерение концентраций аналитов .....	44
2.6.1. Использование индикаторных трубок для проведения измерений концентраций аналитов. Определение суммы серосодержащих восстановителей в водных средах с использованием ИА $Mg^{+I}$ и $Tl^{+I}$ .....	44
2.6.2. Определение аналитов с использованием твердофазных аналитических реагентов и визуальных, твердофазно-спектрофотометрических и цветометрических методик.....	46
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	55

3.1. Твердофазные аналитические реагенты для анализа водных сред.....	55
3.1.1. Твердофазные аналитические реагенты на основе бензидина на целлюлозной и кремнеземной матрицах .....	55
3.1.2. Твердофазные аналитические реагенты на основе хинониминных красителей на кремнеземных матрицах.....	60
3.1.3. Твердофазные аналитические реагенты на основе двухкомпонентных композиций для определения нитрит-ионов по реакциям диазотирования и азосочетания .....	65
3.2. Твердофазные аналитические реагенты для определения суммы серосодержащих органических соединений в водной и углеводородной средах ....	79
3.2.1. Твердофазные аналитические реагенты на основе тиазиновых красителей для определения серосодержащих восстановителей в водных средах.....	79
3.2.2. Твердофазные аналитические реагенты на основе хлоранила, закрепленного на силикагеле для определения суммы серосодержащих органических соединений в углеводородных средах .....	87
ВЫВОДЫ.....	96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	98
Приложение 1 .....	116
Приложение 2.....	128

## **ВВЕДЕНИЕ**

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, 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, 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 физиологической активностью и попадающие 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, нитрит-ионы 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 автомобильном топливе. В связи с чем, разработка новых ТФАР для количественного определения указанных загрязняющих веществ 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 этой целью были поставлены следующие основные **задачи исследования**:

- 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;
- создания хромогенного ТФАР на основе кремнеземной матрицы для определения суммы серосодержащих веществ в углеводородных средах;
- разработка методов определения активного хлора и нитрит ионов в водных средах, серосодержащих соединений в водных и углеводородных средах с использованием ТФАР.

### **Научная новизна работы**

1. 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.

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

3. 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 10-500 мг/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) 0,05-3,0 мг/л).



## 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.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### **1.1. Твердофазные аналитические реагенты для анализа жидких сред**

Для решения задач химического анализа актуальным является создание новых эффективных материалов, позволяющих осуществлять определение извлеченных компонентов (аналитов) непосредственно в твердой фазе, а также их использование для разработки простых экспрессных методов анализа [1-10, 34, 35].

Одним из подходов к решению этой задачи является создание ТФАР путем иммобилизации хромогенных реагентов на различных носителях: целлюлозе, пенополиуретанах, кремнеземных сорбентах, ионообменниках, мембранах и пленках из поливинилхлорида, триацетилцеллюлозы, полистирола, полиметилметакрилата, желатины и др. [2-10, 34, 35]. Основным достоинством этого подхода является возможность сочетания стадии отделения и концентрирования аналита со стадией детектирования. Кроме того, при иммобилизации хромогенных реагентов на твердые матрицы, появляется возможность спектроскопического изучения в видимой части оптического диапазона как нерастворимых в воде реагентов, предварительно закрепленных на сорбенте, так и образующихся малорастворимых окрашенных продуктов.

ТФАР можно классифицировать по типу твердофазных матриц или по типу иммобилизованного реагента. Из органических реагентов на твердофазных матрицах чаще всего закрепляют реагенты из групп азокрасителей [2, 3, 11-18], триарилметановых [2, 3, 19-21], формазановых [6, 22-27], триоксифлуороновых [28-30] и других хромогенных реагентов [2, 3, 6, 31-35].

Для закрепления реагентов на всех типах твердофазных матриц используют следующие приемы: «ковалентная иммобилизация» (химическая прививка молекулы реагента) и «нековалентная иммобилизация» (как правило, закрепление осуществляется за счет суммарного эффекта дисперсионных, электростатических, диполь-дипольных и др. взаимодействий). Хотя термины «ковалентная

иммобилизация» и «нековалентная иммобилизация» лишь условно отражают некоторые из процессов, происходящие в ходе закрепления реагентов на поверхности, они позволяют обозначить качественные различия в поведении групп реагентов, полученных разным способом.

Отличительной особенностью ТФАР, полученных путем химического закрепления молекул органических реагентов на поверхности, является их химическая устойчивость, в том числе гидролитическая. Основным достоинством ТФАР на основе «нековалентно» закрепленных молекулярных структур является простота их приготовления в лабораторных условиях.

### **1.1.1. Твердофазные аналитические реагенты на основе целлюлозных матриц**

В качестве матриц для физического и химического закрепления реагентов целлюлоза применяется наиболее часто. Из целлюлозных матриц наибольшее распространение получили пористые целлюлозные бумаги. Многочисленные индикаторные бумаги для определения рН получают физическим закреплением индикаторов на различных марках хроматографических бумаг [2, 6, 34, 35]. Основной проблемой при этом является легкость размывания окрашенной зоны исследуемым раствором, в связи с чем были созданы ТФАР на основе малорастворимых солей аналитических реагентов [18-20], а также малорастворимых комплексов реагентов с металлами [18, 21].

В ряде случаев химическое закрепление позволяет путем внесения изменений в молекулу реагента существенно улучшить свойства ТФАР по сравнению с исходными.

Например, как показано в работе [31], химическое закрепление на целлюлозе позволяет из сильно дурно пахнущего и не стабильного 1-нафтиламина приготовить стабильный реагент, не имеющий запаха.

Для синтеза реагента, сначала получали из целлюлозной матрицы диальдегидцеллюлозу, затем путем обработки раствором 1-нафтиламина

синтезировали основание Шиффа, которое затем восстанавливали боргидридом натрия до конечного продукта (Рисунок 1) [31].

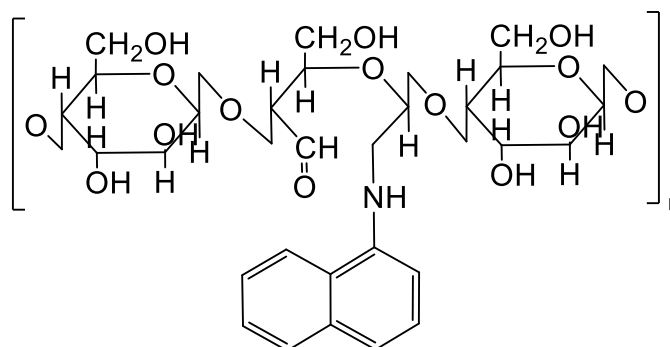


Рисунок 1 –Фрагмент целлюлозного звена после закрепления 1-нафтиламина

Другой альтернативный подход заключается в обеспечении конформационной подвижности комплексообразующих групп реагентов на поверхности твердофазных матриц за счет уменьшения точек закрепления хромогенной молекулы до одной. В этом случае влияние матрицы на комплексообразование минимизируется [25].

По общей схеме синтеза формазанов на полимерных матрицах (Рисунок 2) на основе моноальдегидцеллюлоз была приготовлена группа аналитических готовых форм хромогенных реагентов.

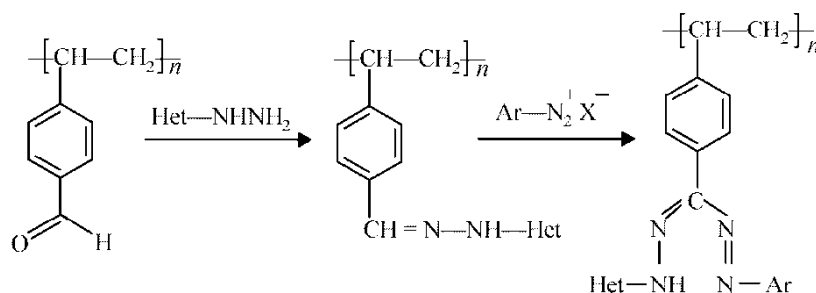


Рисунок 2 – Схема синтеза формазанов на полимерной матрице с привитыми альдегидными группами

По двухстадийной методике, основанной на взаимодействии альдегидцеллюлозы с гетарилгидразонами и последующим сочетанием с диазосоединениями, методом поверхностной сборки молекул получены

различные целлюлозные аналоги гетарилформазапов общей формулы (Рисунок 3) [2, 6, 22, 27]:

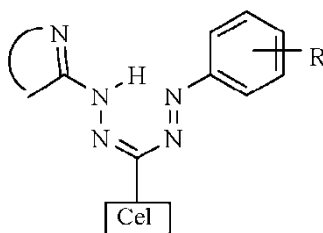


Рисунок 3 – Фрагмент молекулы гетарилформазапов на целлюлозной матрице

Показано, что ТФАР на основе ковалентно привитых к целлюлозе формазапов, не только более селективны по сравнению с формазапами, закрепленными другим способом на целлюлозе, но и более устойчивы, что, по-видимому, связано с большей жесткостью их структуры.

Несмотря на высокую чувствительность и селективность следует отметить сложность синтеза этого типа ТФАР и необходимость использования малодоступных исходных компонентов.

### 1.1.2. Твердофазные аналитические реагенты на основе синтетических ионообменников

Использование слабоосновных ионообменников с декстрановой матрицей [39-44] показывает, что можно ожидать образования в твердой фазе комплексов с таким же числом лигандов, как и в растворе из-за меньших энергетических затрат на деформацию каркаса матриц, и как следствие - увеличение чувствительности определения.

Для закрепления хромогенных реагентов часто применяют сильнокислотные катионообменники и сильноосновные анионообменники. Фрагмент звена типичного сильноосновного анионообменника со стирольно-

дивинилбензольной матрицей представлен на Рисунке 4.

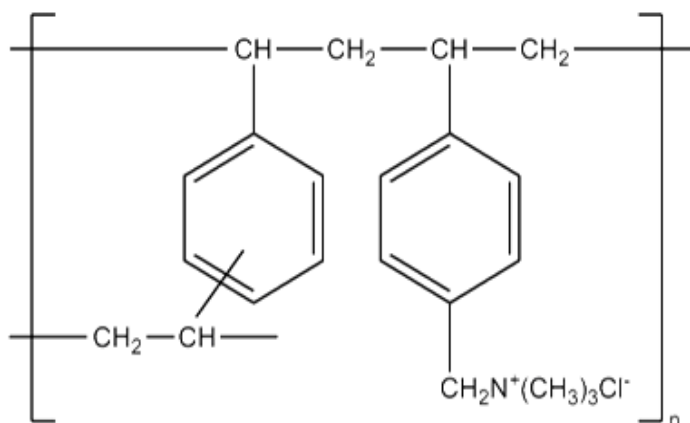


Рисунок 4 – Фрагмент звена стирольно-дивинилбензольных сильноосновных анионообменников

При использовании для закрепления хромогенных реагентов сорбентов на основе стирольно-дивинилбензольных матриц, наблюдается увеличение кинетической устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворах [26].

Например, при сорбции п-розанилина на сильнокислотном катионообменнике КРС-8п, краситель после закрепления на матрице катионообменника (Рисунок 5) приобретает устойчивость к деструктивному окислению, гладко бромруется до интенсивно окрашенного бромпроизводного ( $\lambda_{\text{макс}}=583$  нм) и может быть использован для твердофазно-фотометрического определения 0,8-6,4 мкг/мл бромидов, после их окисления до брома [36].

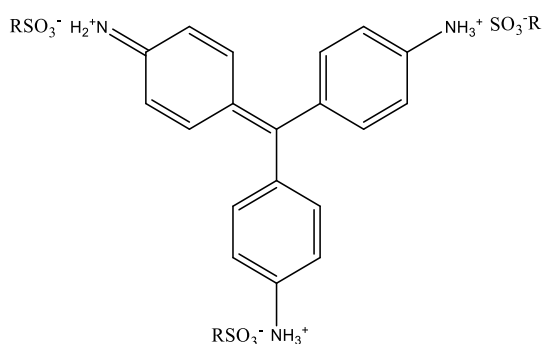


Рисунок 5 – Молекула п-розанилина, закрепленная на сильнокислотном катионообменнике

Прямым следствием уменьшения конформационной подвижности является повышение селективности действия хромогенных реагентов, обусловленное увеличением жесткости их молекул, благодаря закреплению на полимерных матрицах сорбентов.

Известно, что некоторые реагенты теряют способность давать цветные реакции с ионами металлов после их закрепления на анионообменнике или взаимодействуют с ионами металлов, только в том случае, если они закреплены на слабоосновном ионообменнике [31]. Например, авторы [38] наблюдали разрушение комплексов алюминия с реагентом антразохромом (Рисунок 6) состава (1:2) в фазе сильноосновного анионообменника АВ-17-8:

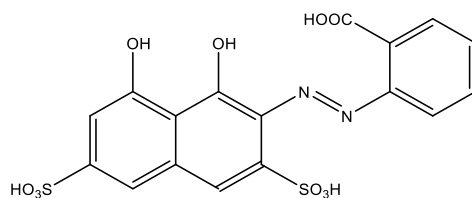


Рисунок 6 – Структурная формула реагента антразохром

Близкий по строению к антразохрому реагент СПАДНС (Рисунок 7) в аналогичных условиях был применен авторами [38] для высокоселективного твердофазно-фотометрического определения меди, так как в условиях определения к комплексообразованию с реагентом способны были только ионы меди, дающие с реагентом прочный комплекс состава (1:1).

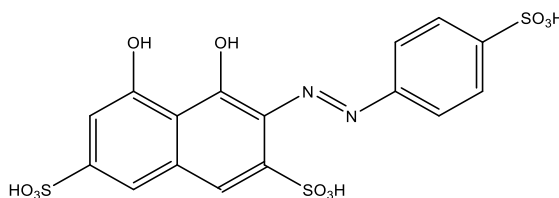


Рисунок 7 – Структурная формула реагента СПАДНС

Например, полибензоксазолилформазаны на основе анионита АН-20 избирательно сорбируют ионы Sc(III) из растворов, содержащих ионы Ti(IV), Zr(IV), а полибензтиазолилформазаны проявляют селективность к ионам Cu(II) и

практически не сорбируют ионы Ni(II). ТФАР на основе анионита АН-18, в зависимости от природы введенного гетероциклического фрагмента позволяют селективно извлекать ионы либо Zn(II), либо Cd(II) при их совместном присутствии, ионы Cu(II), Co(II), Pb(II) в присутствии Zn(II); Co(II) и Pb(II) в присутствии Cd(II) [26].

На волокнистых материалах, наполненных анионитами АВ-17, АН-31, было осуществлено закрепление бензазолилсульфосодержащих формазанов за счет образования ионных связей с получением ТФАР, обладающих сорбционными и хромогенными свойствами [24, 27]. На Рисунке 8 представлен закрепленный фрагмент молекулы формазанов.

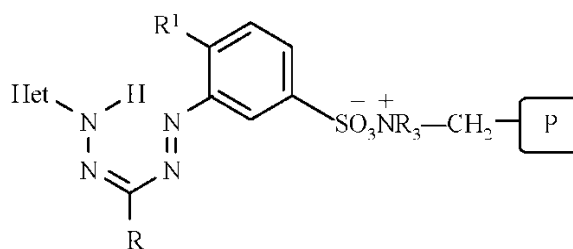


Рисунок 8 – Фрагмент молекулы формазана с сульфогруппой, закрепленный на сильноосновном анионообменнике

Эти ТФАР обладают свойствами металлохромных индикаторов, что позволяет использовать их как для визуального, так и для спектроскопического или цветометрического определения ионов металлов. Наиболее контрастные переходы окраски наблюдаются в случае применения модифицированных пиримидинилформазанами волокон, наполненных анионитом АН-31 [26].

ТФАР с фрагментами бензтиазолилформазанов, полученные на основе волокнистых сорбентов, объемно наполненных АВ-17, могут быть использованы для извлечения и концентрирования ионов Zn(II) и Cd(II) из разбавленных растворов и последующего их отделения от ионов Cu(II) и Ni(II). Модифицированный бензилбензимидазолилформазаном волокнистый материал, наполненный анионитом АВ-17, позволяет проводить концентрирование ионов Cu(II) из разбавленных растворов и их отделение от ионов Ni(II) и Cd(II) при их совместном присутствии [38].



Величина аналитического сигнала уменьшается с повышением основности анионообменника, вероятно, из-за частичного связывания функциональных групп хромогенного реагента с сильно- и среднеосновными ионогенными группами анионообменника [37]. В связи с этим может быть затруднено последующее образование комплексного соединения в фазе сорбента. Аналогичные причины, по-видимому, приводят к изменению состава комплекса в фазе сорбента по сравнению с его составом в растворе.

### **1.1.3. Твердофазные аналитические реагенты на основе кремнеземных матриц**

Большую группу твердофазных реагентов составляют реагенты на основе кремнеземных матриц. В большинстве случаев кремнеземные матрицы характеризуются более высокой гидролитической устойчивостью, чем целлюлозные матрицы, но меньшей, чем матрицы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом.

Реагенты на основе кремнеземных матриц можно разделить на четыре группы:

К первой группе относятся реагенты, иммобилизованные на кремнеземной матрице. Отметим, что большинство работ по изучению этой группы реагентов было проведено до 2000 г.

Ко второй группе относят ТФАР на основе иммобилизованных реагентов на химически модифицированных кремнеземных матрицах, которые активно исследуют в настоящее время. Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) вследствие наличия покрытия более гидролитически устойчивы, чем не модифицированные кремнеземы.

К третьей группе относятся реагенты на основе химически привитых реагентов непосредственно к матрице. В том числе химически привитые путем молекулярной сборки аналитических реагентов непосредственно на поверхности кремнеземных матриц. Химически модифицированные кремнеземы, содержащие альдегидные группы позволяют существенно расширить возможности создания

ТФАР на основе кремнеземных матриц. Например, авторами [39] были перенесены на кремнеземную матрицу аналоги ранее изученных на целлюлозных матрицах формазанов, что позволило создать новые индикаторные трубки для анализа водных растворов, превосходящие по чувствительности ранее описанные (Таблица 2). Несмотря на то, что ХМК с различными функциональными группами известны уже несколько десятилетий [32], ХМК, содержащие альдегидные группы, были предложены совсем недавно [35].

Таблица 2 - Нижняя граница определяемых содержаний ( $C_{\text{мин}}$ ) ионов металлов в воде с использованием ИТ в режиме «прокачивание» и их сравнение с известными ИТ на основе кремнеземов с нековалентно иммобилизованными реагентами также в режиме «прокачивание»

<b>Ион металла</b>	<b>ИТ на основе «ковалентно закрепленных» реагентов</b>	<b><math>C_{\text{мин}}</math>, мг/л</b>	<b>ИТ с «нековалентно (адсорбционно) закрепленными» реагентами</b>	<b><math>C_{\text{мин}}</math>, мг/л</b>	<b>Литература</b>
Bi (III)	ИТ-Висмут-Тест IX	0,03	ЧАС**, тиоцианид	0.1	1
Cd (II)	ИТ-Кадмий-Тест VIII	0.05	Бромбензтиазо	0.1	2
Co (II)	ИТ-Кобальт-Тест XII	0.005	1-Нитрозо-2-нафтол	0.03	2, 3

Cu (II)	ИТ-Медь (II)-Тест IV	0.01	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	0.05	2, 4
Cu (II)	ИТ-Металл-Тест-1 V для меди*	0.001	Диэтилдитиокарбаминат Pb	0.001	5
Fe (III)	ИТ-Железо (III)-Тест 1 (I)	0.005	Хромазурол и цетилпиридиний	0.2	6
Fe (II,III)	ИТ-Железо (II, III)- Тест 2 (II)	0.002	Фенантролин, аскорбиновая кислота	0.005	7
Hg (II)	ИТ-Ртуть-Тест XIII	0.005	Дитизонат цинка	0.005	8
Zn (II)	ИТ-Цинк-Тест VII	0.005	1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол	0.015	9
Pd (II)	ИТ-Палладий (II)-Тест XIV	0.001	1-(2-Тиазолилазо)-резорцин	0.005	10
ΣM	ИТ-Металл-Тест-3 XI	$5 \cdot 10^{-8}$ M	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	$5 \cdot 10^{-4}$ M	2

Примечания: \* В более кислой среде. \*\* Дидециламиноэтил-6-тридециламмония хлорид.

К четвертой группе реагентов относятся ТФАР на основе ксерогелей кремниевой кислоты, полученной гидролизом тетраэтоксисилана [8, 47, 53]. Как правило, в состав таких реагентов хромогенный краситель вводят на стадии гидролиза тетраэтоксисилана, и полученный ТФАР объемно-наполнен

молекулами хромогенного реагента. В результате этого, хромогенный реагент не концентрируется на поверхности, как в большинстве случаев у других ТФАР, а равномерно распределяется по всему объему. Это приводит к частичной блокировке реакционной способности молекул хромогенных реагентов в глубине матрицы и преобладанию «медленной гелевой кинетики» над «быстрой пленочной» [32, 47].

Однако при использовании неокрашенных или высококонтрастных хромогенных реагентов ксерогели с успехом могут быть использованы для твердофазно-спектрофотометрического определения аналитов [42]. Относительно низкая концентрация реакционноспособных поверхностных групп в некоторых случаях превращается в достоинство, например при разработке индикаторных трубок для анализа растворов, когда для достижения высокой чувствительности необходима низкая емкость ТФАР по аналиту [1-2, 34-35].

#### **1.1.4. Твердофазные аналитические реагенты на основе других типов матриц**

К этой группе ТФАР мы отнесли реагенты, относящиеся либо к не столь многочисленным группам как предыдущие, либо классификация которых затруднена.

В отличие от кремнеземных матриц, ТФАР на основе матриц из оксида алюминия используются сравнительно редко. В литературе имеются сведения о прочном закреплении на оксиде алюминия 1.10-фенантролина, сульфосалициловой кислоты [44], пирокатехин-3,6-дисульфокислоты (тайрона) [45] и пирокатехинового фиолетового [46]. Кроме того, имеются работы по закреплению неорганических реагентов гексацианоферрата(III) калия [158] и ацетата меди(II) [48], где оксид алюминия выполняет роль специфической среды при проведении цветных реакций.

В том числе к этой группе относятся многочисленные ТФАР, которые используются в виде прозрачных пластинок или пленок с закрепленными различным способом молекулами классических хромогенных реагентов.

Технически довольно просто изготавливать ТФАР на основе желатиновых пленок, в том числе закрепленных на пленках из ацетатов целлюлозы. Иммуобилизацию часто проводят в желатиновый слой фотографической пленки, предварительно очищенной от галогенидов серебра [49].

Желатин представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов с  $M=50000-70000$  или агрегатов с  $M=200\ 000-300\ 000$  общей формулы, слагающийся из 18 аминокислот [50].

Особенностью желатина является отсутствие в его составе серосодержащих аминокислот цистина и цистеина. Желатин - электронейтральное соединение, образующее цвиттер-ионы, т.к. положительные заряды концевых  $\text{NH}_3^+$  групп нейтрализованы зарядами  $\text{COO}^-$  -групп. Желатин в качестве матрицы не мешает аналитическому применению реакций комплексообразования, окисления-восстановления, конденсации, что позволяет его использовать в качестве основы для создания твердофазных реагентов.

Предложены ТФАР на желатиновых матрицах, содержащие 2,2-дипиридил, 1,10-фенантолин, нитрозо-Р-соль, эриохромцианин, ароматические альдегиды, 2,6-дихлориндофенол и др. для определения ионов железа(II,III), меди(II), алюминия, ароматических аминов, аскорбиновой кислоты и др. [51].

Наряду с гелеобразными ТФАР на основе желатиновых пленок предлагают применять ТФАР на основе жестких полиметилметакрилатных матриц.

Особенностью полиметилметакрилата является высокая прозрачность в видимой области спектра, что и обуславливает его применение в качестве матрицы для ТФАР. Из полиметилакрилата ТФАР готовят либо путем диффузии из органической фазы в полимерный слой [52], либо полимеризацией в присутствии хромогенного реагента. Разработаны методики определения ряда ионов металлов, анионов и органических веществ с применением прозрачных пластинок, толщиной 0,6 мм [53].

Вероятно, весьма перспективными могут оказаться ТФАР на основе полимерного материала Eudragit<sup>®</sup> RL [54]. Соединение является сополимером

метилметакрилата, этилакрилата и четвертичной соли диметиламиноэтилметакрилата. Данное вещество предлагается применять в составе твердофазных реагентов в виде прозрачных пленок на стекле

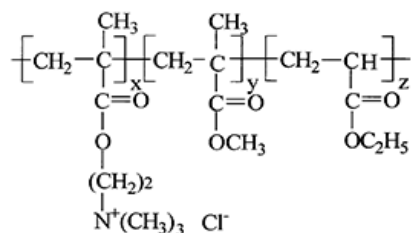


Рисунок 10 – Фрагмент молекулы полимерного материала Eudragit® RL

Предложены ТФАР, полученные путем взаимодействия пленки полимерного материала Eudragit® RL с рядом известных аналитических реагентов. Изменение окраски при оптимальных значениях pH представлены в Таблице 3.

Таблица 3 - Характеристики ТФАР на основе полимера Eudragit® RL [55]

Органический реагент	Аналит	Изменение окраски ТФАР	Условия реакции
Арсеназо III	Zr	Розовая-зеленая	pH 0
	U(VI); Th; PЗЭ	Розовая-синяя	(для PЗЭ pH 3)
	Ca <sup>2+</sup>	Фиолетовая-синяя	pH 11
Арсазен	Cd	Желтая-красная	2.5-4
Дитизон	Ag	Желтая-фиолетовая	pH 0
	Cu(II)	Зеленая-желто-коричневая	pH 1
Диметилглиоксим	Re(IV)	Б/ц - красная	4% по H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Нитрозо-R-соль	Fe(II)	Желтая-зеленая	5-8
Феррозин	Fe(II)	Б/ц - фиолетовая	4-8
Магнезон ИРЕА	Mg(II)	Синяя-розовая	9-11
Ализариновый красный	Al(III)	Желтая-красная	4-6

Достоинствами этого типа ТФАР является низкое фоновое поглощение

матрицы и хорошая адгезия к стеклянным подложкам. К недостаткам следует отнести малую доступность этих соединений и малую их изученность.

Предложено применение кремнетитановых ксерогелей для твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой, галловой, кофейной кислот, производных кверцетина, пирокатехина и дофамина в фармацевтических препаратах [56] и пероксида водорода в дезинфицирующих средствах [57]. Метрологические характеристики разработанных методик твердофазно-спектрофотометрического определения аналитов с использованием ТФАР в виде порошкообразного ксерогеля и гелевой пленки представлены в Таблице 4.

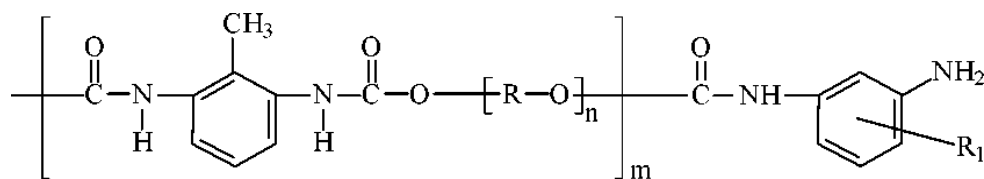
Образующийся желтый твердофазный пероксокомплекс  $Ti(IV)$ , способен разрушаться фторидами, что положено авторами в основу методики определения фторидов в зубных пастах [59].

Другим типом матриц, на которых могут реализовываться различные типы взаимодействий сорбент-сорбат являются ППУ.

Пенополиуретановые сорбенты отличаются целым рядом особенностей, которые делают их чрезвычайно удачными матрицами для ТФАР.

Пенополиуретаны получают конденсацией толуилنديизоцианатов с простыми или сложными эфирами. Эти вспененные полимеры содержат различные гидрофобные (углеводородные, ароматические) и гидрофильные (уретановая, амидная, мочевиная, сложноэфирная, эфирная) группы. Кроме того они имеют концевые толуидиновые группы.

Такое разнообразие групп позволяет использовать эти сорбенты для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных соединений [3, 10, 39, 40, 54, 70-89, 98, 104]. Ниже представлена структурная формула полимерного звена ППУ:



где  $R=R_1=\text{CH}_3$

Рисунок 11 – Фрагмент полимерного звена молекулы ППУ

Эти сорбенты представляют собой классическую коллоидную систему типа «пена», состоящую из стереорегулярно расположенных сферических воздушных ячеек, ограниченных полиуретановыми мембранами [60].

Таблица 4 - Метрологические характеристики ТФС определения с использованием ТФАР на основе кремнетитановых ксерогелей и пленок [58]

Определяемый аналит	Кремний титановый ксерогель (5%Ti)			Кремний титановая гелевая пленка (5%Ti)		
	ДОС, мг/л	ПРО, мг/л не введено сокращение)	S <sub>r</sub> (С,мг/л)	ДОС, мг/л	ПРО, мг/л	S <sub>r</sub> (С,мг/л)
Аскорбиновая кислота	6-110	2	0,06(30)	7,5-1000	2,5	0,03(50)
	2-200	1	0,06(30)	8-800	0,8	0,05(100)
Пирокатехин	1,5-330	0,5	0,07(10)	8-800	2,5	0,02(100)
Галловая кислота	3-500	1	0,08(10)	2,3-200	0,8	0,02(100)
Кверцетин	63-300	21	0,14(100)	2-250	0,5	0,06(50)
Дигидрокверцетин	1,2-200	0,4	0,16(10)	2-100	0,7	0,02(10)
Рутин	36-500	12	0,05(300)	10-500	3	0,06(50)
Дофамин	1-150	0,3	0,05(10)	12-800	4	0,05(100)
Кофейная кислота	0,2-50	0,07	0,15(1)	0,4-20	0,1	0,03(10)
Пероксид водорода	1,5-330	0,5	0,07(10)	8-800	2,5	0,02(100)

Адсорбция аналитов наблюдается как на внешней, так и на внутренней поверхности мембран ячеек ППУ. Пенополиуретановая «губка» при этом участвует в процессе извлечения веществ всем объемом, что позволило предположить авторам [74, 75], что происходит не сорбция, а экстракция.

Хотя в аналитической практике ППУ применяется уже около полувека [73], на возможности аналитического применения реакционной способности концевых толуидиновых групп обратили внимание сравнительно недавно [63]. Авторами было показано, что концевые толуидиновые группы ППУ вступают в химические



реакции, характерные для мономерных ароматических аминов: взаимодействия с активным хлором ( $\lambda_{\text{max}}=380$  нм), диазотирования, азосочетания, конденсации с альдегидами ( $\lambda_{\text{max}}=420-520$  нм) [64]. Таким образом, была найдена возможность использования ППУ в качестве хромогенных реагентов.

В работе [65] ППУ предложен в качестве ТФАР для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения. Разработанная методика пригодна для определения нитрит-ионов в речной и сточных водах по реакции образования окрашенного в желтый цвет полимерного катиона диазония с пределом обнаружения 3 мг/л.

С использованием ППУ разработана методика определения свободного активного хлора в водопроводной воде, воде из бассейна и обеззараживающем растворе для медицинских целей с пределом обнаружения 0,07 мг/л [25].

Показано, что диазотированный ППУ в слабощелочной среде вступает в характерные реакции азосочетания с 1- и 2-нафтолами, на что указывает появление в спектрах диффузного отражения новых полос поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$  при 420, 480, 510 и 520 нм, соответственно [66].

Наряду с многочисленными достоинствами, ППУ обладают и некоторыми недостатками. Например, после контакта с анализируемым раствором, перед измерением аналитического сигнала, образец ППУ должен быть высушен до воздушно-сухого состояния. Необходимость этой дополнительной процедуры несколько снижает экспрессность анализа.

## **1.2. Способы детектирования аналитического сигнала на поверхности твердофазных аналитических реагентов для анализа жидких сред**

### **1.2.1. Твердофазная спектрофотометрия**

Одним из основных методов регистрации аналитического сигнала на поверхности ТФАР является твердофазная спектрофотометрия (ТФС). ТФС - это один из современных комбинированных методов неразрушающего контроля, рационально сочетающий предварительное концентрирование и определение

микроэлемента при прямом измерении светопоглощения модифицированного сорбента, позволяющий эффективно применять широко известные и хорошо себя зарекомендовавшие органические реагенты, а также разнообразные сорбенты на органополимерной или неорганической основе [67].

Метод особенно удобен, когда десорбция комплекса с поверхности ведет к нежелательному разбавлению или невозможна. Метод интенсивно развивается и используется при анализе объектов различного происхождения (природные воды и почвы, пищевые продукты, технологические растворы, редкометалльное сырье, горные породы) [1-67].

Определенные трудности в интерпретации аналитического сигнала при измерении твердой фазы вызывает переход от практически непоглощающих матриц (кремнеземы) с относительно низким светорассеиванием к сополимерам стирола и дивинилбензола. Большинство из них обладает высоким фоновым поглощением и рассеиванием света, возрастающим с уменьшением длины волны и зернением ионообменника [11].

Это, в свою очередь, приводит к тому, что на величину и воспроизводимость аналитического сигнала существенно влияют конструкционные особенности спектрофотометров и методика измерения светопоглощения. Для уменьшения фонового сигнала проводят измерения относительно стандартного или модифицированного ионообменников, приведенных в равновесие с водой или буферным раствором [22]; пакета из нейтральных и матовых опаловых стекол [21]; перфорированной пластинки с поглощением 0,6 [3, 23]; используют метод производной ТФС [24, 25]. Для измерения светопоглощения толстых слоев сорбента (вплоть до 1-2 см) сводят к минимуму светорассеивание между кюветой и детектором с использованием зеркальной трубки, интегрирующей приставки или электронного фотоумножителя [3].

Аналитический сигнал с поверхности твердой матрицы, содержащей окрашенное соединение, можно определять при одной [57-61], двух [62-65] или трех [66, 67] длинах волн, одна из которых соответствует максимальному

поглощению окрашенного соединения, а при двух других – светопоглощение отсутствует или мало ( $\lambda'' < \lambda_{\max} < \lambda'$ ). Как показала практика, для матриц обладающих высокой степенью поглощения и рассеяния света (например, стирольно-дивинилбензольных ионообменников), наиболее удобен метод измерения оптической плотности при двух длинах волн [70]. За аналитический сигнал принимается разность оптических плотностей:

$$\Delta A_{RX} = A_{RM}^{\lambda_{\max}} - A_{RM}^{\lambda'} - \Delta A_R, \quad (1.1)$$

где  $A_{RM}^{\lambda_{\max}}$ ,  $A_{RM}^{\lambda'}$  - оптическая плотность окрашенного соединения в фазе твердофазной матрицы при  $\lambda_{\max}$  и  $\lambda'$ , при которой поглощение практически отсутствует;

$\Delta A_R = A_R^{\lambda_{\max}} - A_R^{\lambda'}$  - поправка на поглощение модифицированной или стандартной матрицы.

При таком способе измерения оптической плотности градуировочный график проходит через начало координат и линеен в более широкой области концентраций, чем при других способах измерения.

Другим часто используемым способом детектирования является спектроскопия диффузного отражения (СДО) [33, 34].

Основным отличием этого метода от абсорбционной твердофазной спектрофотометрии является измерение аналитического сигнала в отраженном свете. Это отличие потребовало не только применения специальной техники измерений, но и разработки отдельной теории, известной под названием теории Кубелки-Мунка.

В качестве аналитического сигнала в спектроскопии диффузного отражения используют коэффициент диффузного отражения R, функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (Кубелки-Мунка) F или ее изменение  $\Delta F$ . Концентрация определяемого компонента пробы связана с коэффициентом диффузного отражения следующим соотношением:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2,3C\varepsilon}{S}, \quad (1.2)$$

где F-функция Гуревича-Кубелки-Мунка (Кубелки-Мунка), R – коэффициент диффузного отражения, S-коэффициент рассеяния света, C-концентрация сорбата,  $\varepsilon = n \cdot 10^4$  – молярный коэффициент поглощения сорбата ( $n=1-10$ )

$$\Delta F = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0}, \quad (1.3)$$

где  $R_0$  – коэффициент диффузного отражения контрольного образца.

### 1.2.2. Цветометрия

В последнее время при разработке новых методов анализа в качестве аналитического сигнала стали широко использовать цифровую информацию, получаемую путем применения цифровых систем ввода цветных изображений. В качестве цифровых устройств ввода были предложены: видео- [68] и фотокамеры [69], настольные и мобильные сканеры цветных изображений [70] и даже мобильные телефоны со встроенными фото- и видеокамерами [71]. В работе [72] проведено сравнительное исследование определения нитрит-ионов с использованием сканера, фотоаппарата и фотометра. Показано, что с использованием фотоаппарата можно получить сопоставимые по чувствительности и точности со сканером результаты.

В работе [73] было показано, что цифровые изображения с использованием специализированных цифровых алгоритмов можно преобразовать в более удобный для использования в химическом анализе сигнал в виде градуировочных зависимостей, геометрических образов и т. д. В настоящее время методы

объективного измерения цвета с применением программ компьютерного расчета все более широкое применение в химическом анализе.

Существует два основных способа выделения аналитического сигнала: по спектральному составу излучения и количеству отдельных компонентов цветов в их смеси, дающей итоговый измеряемый цвет. Следовательно, по признаку измеряемой величины все цветоизмерительные приборы и методики для расчета координат цвета можно условно разделить на спектроскопические (координаты цвета рассчитываются из известного спектрального состава излучения определяемого соединения поглощения или отражения) и колориметрические (координаты цвета определяются непосредственно из значений измеренного цвета поканально). Обычно во втором случае наблюдаются потери точности из-за не совпадения спектров поглощения измеряемой окраски и спектральной чувствительности колориметрических каналов.

На основании измеренной общей "функции сложения" цветов, нередко соответствующей чувствительности фотоэлементов сразу получают координаты цвета определяемого компонента. Если первый способ измерения в настоящее время в технике используется в разнообразных полиграфических спектрофотометрах, то второй чаще применяется в калибраторах мониторов, сканерах и фотоаппаратах [74].

При получении цифровых изображений для обеспечения качества цифровой информации наиболее важно, чтобы она была зафиксирована с максимальным цветовым разрешением. При этом существуют стандарты: 8 бит на канал (24 битный цвет) и 16 бит на канал (48 битный цвет). Не менее важно, чтобы на пути от приемника сигнала до практического использования цифровой информации не произошло деградации цветового сигнала, накопления цветовых шумов. При этом использование цифровой системы ввода изображений для целей количественного анализа зависит не только от качества устройства ввода, но и от возможностей программы – драйвера устройства и модулей обработки цвета (СММ), встроенных в графические редакторы.

Для детектирования интенсивности окраски азокрасителей на поверхности таких материалов, как пенополиуретановые диски и целлюлозные бумаги ранее авторами [75] предлагалось применение офисного сканера, а так же фотоаппарата.

Была показана возможность применения производного 1-нафтиламина, иммобилизованного на пенополиуретане для определения нитрит-ионов в водах. При этом анализировалась цветовая информация цифрового изображения, сжатого в формате JPEG [76].

Особенно перспективно использование цветометрических измерений там, где человек непосредственно связан с химическим анализом в отсутствии приборного обеспечения или с минимальным его применением. Применение цветометрических систем, моделирующих человеческое зрительное восприятие, оптимальным образом способно решить задачу определения содержания вещества по суммарному изменению цвета.

В работах [77] рассмотрены возможности цифровой цветометрии для различных цветовых моделей [78]. Для практического использования в аналитической химии значение имеют цветовые модели RGB и CIELAB, а также генетически связанная с ними цветовая модель XYZ.

**Модель RGB.** Это самая распространенная цветовая модель. Количественное описание цвета в этой модели основано на том, что все цвета можно абстрактно представить в виде суммы интенсивностей 3 линейно независимых цветов: красного (R), зеленого (G) и синего (B), которым можно сопоставить спектральные характеристики реального источника цвета [79]. В модели RGB каждая цветовая компонента имеет 256 градаций яркости, в связи с этим максимально возможное число цветов, синтезируемых в этой модели, равно  $256 \times 256 \times 256 = 16777216$ .

Цифровые значения характеристик цвета (цветовой точки) в пространстве RGB получаются путем совмещения трех основных значений, характеризующих соответствующие компоненты (R, G, B) конечного цвета. Модель RGB является излучательной, отсчет в ней осуществляется от черного цвета ( $R=0, G=0, B=0$ ) добавлением красного, синего и зеленого цветов до значения 255 – белого цвета

( $R=255$ ,  $G=255$ ,  $B=255$ ). Любое значение в цветовых каналах RGB в интервале от 0 до 255 характеризует частичное световое излучение. На цветовой модели RGB основаны получение и обработка изображений в большинстве цифровых камер, сканеров, и программного обеспечения обработки цифровых изображений [80]. Из других цветовых моделей модель XYZ на практике используется, как правило, для внутренних цветопреобразований в составе модулей СММ.

**Модель XYZ.** Эта система описывает спектральные свойства анализируемого объекта в виде трехмерных векторных координат. Она позволяет преодолеть некоторые недостатки, характерные для предыдущих моделей, в частности, при ее применении исключены артефакты в виде отрицательных значений параметров цветности [81]. Интегральное разделение интенсивности светового излучения на три составляющие хорошо подходит для соотнесения с человеческим зрением (из-за наличия в сетчатке глаза красно-, зелено- и синечувствительных волокон). Основу системы координат XYZ составляют граничные условия, а именно, для всех реальных цветов координаты цвета XYZ имеют только положительные значения; координата Y определяет яркость цвета; координаты цветности белого излучения находятся в центре тяжести треугольника, лежащего на единичной плоскости.

Эту цветовую модель пытались использовать для цветометрических измерений с целью осуществления химического анализа. Однако скоро обнаружилось, что при измерении малых цветовых различий система XYZ не обладает метрическими свойствами [82]. Кроме того, физическая модель системы основана на светофильтрах с максимальной оптической плотностью 2, что при дальнейшем практическом применении системы оказалось не достаточным и потребовало ввода дополнительной растяжки диапазона оптических плотностей.

Следует отметить, что непосредственное использование цветовой системы XYZ для количественного описания аналитического сигнала сопряжено с некоторыми трудностями. Так, отдельные расстояния между двумя точками на цветовой диаграмме не соотносятся с визуальным восприятием человека, в связи с тем, что шкала диаграммы неравномерна [83, 84].

Из других моделей цветового восприятия [85] для целей химической цветометрии наибольшее значение имеет цветовая модель CIELAB. В этой цветовой модели обеспечивается полное поканальное разделение цветовой и яркостной информации [86], модель пригодна для количественных измерений и получила широкое распространение в полиграфической отрасли [87].

**Модель CIELAB.** В России и за рубежом наибольшее развитие получила равноконтрастная колориметрическая система CIELAB 1976, обладающая метрическими свойствами, и именно на ее основе построены все цветометрические расчеты, используемые нами для количественных измерений. Графическое изображение CIELAB показано в работе [88].

Эта модель, как считается, максимально коррелирует воспринимаемым визуально с цветом. В этой модели используют координаты  $L$ ,  $A$ ,  $B$ , где  $L$  – светлота,  $A$ ,  $B$  - координаты цвета ( $A$  - красно-зеленая ось,  $B$  - желто-синяя ось). Цветовое пространство CIELAB шире пространства человеческого зрения, но при этом удачно соотносится с системой зрительного восприятия человека. Координаты и интенсивность цвета в модели CIELAB, как и в модели XYZ на практике можно получить из спектральных характеристик окрашенных объектов [89, 90]. При цифровых преобразованиях как из модели XYZ в CIELAB, так и из модели CIELAB в XYZ не происходит деградации цветовой информации. Поэтому именно CIELAB используется в качестве эталонного пространства сохранения цветовых характеристик при переводе цифровых изображений из одной цветовой модели в другую, а также для хранения и обработки цветных изображений.

Для обработки электронных изображений и программных цветопреобразований были разработаны программные модули управления цветом Adobe ACE, KODAKCMS, LCMS, ARGYLLCMS и др. [91]. Эти модули ответственны за точность цветопреобразований в часто используемых графических редакторах Photoshop, Photo Filtre, CorelDraw, MathCAD, Matlab и др [92, 93].

Так одной из перспективных областей применения цветометрии в химии



является определение и изучение форм состояния молекул на поверхности и в растворах [94]. Недавно авторы [95] использовали цветометрию для определения констант ионизации групп в молекуле кверцетина (Рисунок 12).

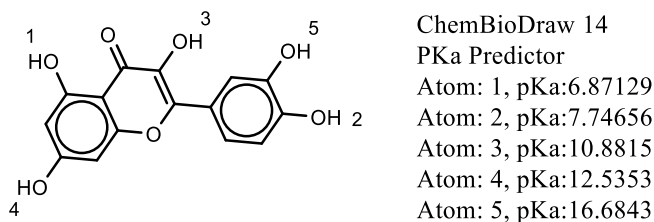


Рисунок 12 – Молекула кверцетина и значения pKa гидроксогрупп по базе данных ChemBioDraw 14

В то же время многие авторы не уделяют внимание таким важным факторам, как соотношение сигнал/шум устройств ввода цифровой информации, вопросам внутренней калибровки этих устройств, вопросам обеспечения стандартизации, повторяемости и воспроизводимости измерений и другим методологическим вопросам. Отсутствие в работах исследователей этой информации чрезвычайно затрудняет сопоставление публикуемых данных. Очевидно большинство таких работ представляет с точки зрения использования цветометрии исключительно прикладной интерес.

В аналитической химии для получения количественной информации о составе вещества в настоящее время наблюдаются устойчивые тенденции создания гибридных методов анализа, основанные на применении ТФАР в сочетании с измерением цифрового аналитического сигнала с использованием мобильных устройств. Такой подход открывает пути создания новых экспрессных мобильных методов количественного химического анализа. Применение ТФАР дает возможность сочетать в одной аналитической процедуре стадии отделения, концентрирования и детектирования, причем все это становится возможным во внелабораторных условиях. Очевидно, что стадия концентрирования позволяет существенно снизить предел обнаружения при использовании широко применяемых в аналитической практике реагентов и одновременно повысить

селективность определения, благодаря отделению макрокомпонентов. Использование ТФАР оказалось весьма перспективным в экологическом мониторинге окружающей среды, при анализе минерального сырья, позволяя проводить экспресс-анализ на месте отбора проб.

Как показывают литературные данные разработка ТФАР для анализа жидких сред открывает широкие возможности для создания быстрых, экспрессных и удобных на практике методов химического анализа. Однако на сегодняшний день актуальна разработка достаточно чувствительных твердофазных реагентов для определения таких соединений, как нитрит-ионы, активный хлор в низких концентрациях, другой нерешенной проблемой остается разработка реагента для экспресс-анализа серы в углеводородных средах.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Реактивы, материалы и оборудование

#### 2.1.1. Реактивы и материалы

В работе для сорбции хромогенных реагентов из водных растворов были использованы твердофазные носители на основе органических и неорганических матриц: кремнеземной, стирольно–дивинилбензольной и целлюлозной (Таблица 5).

Таблица 5 – Характеристики твердофазных носителей реагентов

Сорбент	Обозначение	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер фракций, мкм	Средний диаметр пор, нм	Производитель
Силикагель КСКГ	СГ	102-103	40-60	2-15	«Имид», Краснодар, Россия
Силикагель Silicagel 60	СГ	480-540	40-63	6	«Merck», Германия
Силикагель Silicagel L 5/40 μ (для тонкослойной хроматографии)	СГ	600-750	5-40	-	Чехия
Анионообменник Dowex 1x4, Cl	Dowex 1x4	-	100-200	-	США
Анионообменник АВ-17-8, Cl	АВ17-8	-	200-250	-	«Стирол», Россия
Диасорб-Сульфо	СГ-SO <sub>3</sub> H	-	100-160	-	«Био Хим Мак», Россия
Диасорб-Эпокси	СГ-Эпокси	-	100-160	-	«Био Хим Мак», Россия
Целлюлоза с концевыми группами четвертичного аммония	-	-	листовая	-	Настоящая работа

Эпоксидцеллюлоза	-	-	листовая	-	Настоящая работа
Бумага, основа для экспресс-тестов ТУ 13-730800-721-85	Цел	-	листовая	-	«Байкальский ЦБК», Россия

Таблица 6 - Реактивы, использованные в работе

Реактив	Производитель
Ацетон, о.с.ч.	«Новочеркасский завод синтетических продуктов», Россия
Хлороформ, х.ч.	«Компонент-реактив», Россия
Этилацетат, ч.д.а.	«Новочеркасский завод синтетических продуктов», Россия
Гексан, х.ч.	«Криохром», Россия
Додекан, ч.	«Новочеркасский завод синтетических продуктов», Россия
Кислота соляная, х.ч.	«Химсервис», Россия
Хлоранил, ч.	«MerckSchucharottOHG», Германия
Зеленый Биншедлера, инд.	«Лахема», Чехия
N,N-диэтил-п-фенилендиамин, ч.д.а.	«Баум-Люкс», Россия
Бензидин, ч.д.а.	«Компонент-реактив», Россия
Сульфаниловая кислота, ч.д.а.	«Баум-Люкс», Россия
Хромотроповая кислота, ч.д.а.	«Баум-Люкс», Россия
2,6-Дихлорсульфаниловая кислота, ч.	«Баум-Люкс», Россия
1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота, ч.	«Баум-Люкс», Россия
Реагент Жирара Т, ч.	«MerckSchucharottOHG», Германия
Тиофен, 99%, х.ч.	«AlfaAesar», Великобритания
Дибензотиофен, 98%, ч.	«AlfaAesar», Великобритания
Додекантиол, 98%, ч.	«AlfaAesar», Великобритания
Метилфенилсульфид, 98%, ч.	«Sigma-Aldrich», США
Бензтиофен, 98%, ч.	«AlfaAesar», Великобритания
Толуол, ч.д.а	«Вектон», Россия
О-ксилол, ч.	«Экрос», Россия
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Метиленовый голубой,	(«Баум-Люкс», Россия)

ч.д.а.	
Толуидиновый синий, ч.д.а.	«Баум-Люкс», Россия

Таблица 7 - Государственные стандартных образцы (ГСО), используемые для приготовления модельных и испытательных растворов

Аналит	Концентрация аналита в ГСО, мг/мл	Фоновый растворитель	№ ГСО по госреестру, производства ООО «Аналитика»
Al(III)	1.00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 М	7758-2000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00	вода	7786-2000
Fe(III)	1.00	HCl, 1 М	7766-2000
Cu(II)	1.00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.5 М	7764-2000
As(III)	0.10	HCl, 0.01 М	7344-96
Нефтепродукты (суммарно)	1.00	гексан	7950-2001
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.00	вода	7793-2000
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.00	вода	7792-2000
Анионные ПАВ (додецилсульфат натрия)	1.00	вода	8748-2006
Pb(II)	1.00	HNO <sub>3</sub> , 1 М	7778-2000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.00	вода	7812-2000
S <sup>2-</sup>	1.00	вода	7861-2000

Фенолы (фенольный индекс)	1.00	этанол	7346-96
СГ	10.00	вода	7813-2000
Zn(II)	1.00	HCl, 1 M	7770-2000

### 2.1.2. Приборы и программное обеспечение

Оптическую плотность растворов реагентов и модифицированных сорбентов [96] измеряли на спектрофотометре КФК-3 (спектральное разрешение 7 нм, диапазон длин волн 315-900 нм) (ЗОМЗ, Россия).

Определение массовой доли серы в углеводородных средах проводили на рентгеновском флуоресцентном спектрометре «Спектроскан» (НПО «Спектрон», Россия) по МВИ М-049-S/98 с использованием программного обеспечения производителя. Диапазон измерений массовой доли серы 0.002-5.0 %.

Для потенциометрических измерений использовали иономер рН-340, измеряя для определения рН разницу потенциалов между индикаторным стеклянным и хлоридсерсбренным электродами.

Определение оптических характеристик поверхностей твердофазных реагентов проводили с использованием портативного спектрофотометра "i1Pro" (GretagMacbeth, Швейцария), позволяющего благодаря особой геометрии портативной оптической схемы измерять условные коэффициенты отражения и условную оптическую плотность ( $A$ ) в диапазоне 380-730 нм с шагом от 3.5 до 10 нм в зависимости от используемого программного обеспечения. Определение оптических характеристик поверхностей индикаторных бумаг, порошков и растворов проводили с использованием портативного спектрофотометра «"i1Pro"rev.B» без встроенного УФ-светофильтра ("GretagMacbeth", Швейцария) [10]. В качестве драйвера для работы со спектрофотометром применяли ARGYLL в составе написанной нами программы для получения спектров с разрешением 3.5 нм.

Цветометрические измерения (интенсивность окрашивания по каналам *R*, *G*, *B*) поверхностей индикаторных бумаг проводили с использованием компактного сканера PlustekSmartPhoto P60 программы сканирования VUESCAN и графического редактора AdobePhotoshopCS5 Extended.

## 2.2. Приготовление растворов

Использованные в работе водные растворы реагентов необходимой концентрации готовили растворением точных навесок реагентов в дистиллированной воде. Градуировочные и модельные растворы серосодержащих органических соединений готовили путем введения точных навесок известного количества данных веществ в гексан (Таблица 8). Для приготовления модельных и испытательных растворов аналитов были использованы ГСО (Таблица 7).

Таблица 8 – Состав приготовленных растворов серосодержащих соединений для приготовления градуировочных и модельных растворов

Определяемое вещество	Растворитель	Концентрации растворов, %
Тиофен	Гексан	0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Бензтиофен		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Дибензотиофен		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Метилфенилсульфид		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Додекантиол		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100

## 2.3. Изучение сорбции сульфаниловой и хромотроповой кислот

Для изучения сорбции в статических условиях навеску сорбента встряхивали с объемами раствора 5-100 мл до достижения равновесия. Время встряхивания зависело от соотношения объема раствора и массы твердой фазы и подбиралось экспериментально. Об эквивалентности ионного обмена судили по

соотношению сорбировавшихся из водной фазы хромотроповой и сульфаниловой кислот и выделившихся в водную фазу хлорид-ионов. Концентрации СК и ХК контролировали спектрофотометрически по образованию азокрасителя ( $\lambda_{\text{макс}}=510$  нм,  $\varepsilon^{510}=3.5 \cdot 10^4$ ), концентрацию хлорид-ионов определяли ионометрически с использованием AgCl/Ag<sub>2</sub>S-ионселективного электрода.

## **2.4. Приготовление твердофазных аналитических реагентов**

### **Получение листовой эпоксицеллюлозы**

Бумагу-основу для экспресс-тестов с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы не менее 95% выдерживали в течении 60 мин в 12%-ном водно-этанольном растворе NaOH. Затем полученную Na-целлюлозу отжимали до влажного состояния и погружали на 24 часа в эпихлоргидрин. После чего промывали 5%-ной уксусной кислотой и дистиллятом до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. Сушили при комнатной температуре. О количественном содержании эпокси-групп заключение делали по разнице массы бумаги до процесса модифицирования и после.

### **Получение листовой целлюлозы с закрепленными группами четвертичного аммония**

Бумагу-основу для экспресс-тестов с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы не менее 95% выдерживали в течении 120 мин в смесь равных объемов 0,1 М бихромата калия и 0.1 М щавелевой кислоты. Затем полученную моноальдегидцеллюлозу многократно промывали 5%-ной уксусной кислотой до отрицательной реакции на ионы хрома(VI) и дистиллятом до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. Сушили при комнатной температуре. О количественном содержании альдегидных групп заключение делали по разнице массы бумаги до процесса модифицирования и после.

Листовую моноальдегидцеллюлозу погружали на 120 мин. в 0.1%-ный водный раствор реагента Жирара Т. Затем тщательно промывали 5%-ной уксусной кислотой и дистиллятом до нейтральной реакции по индикаторной



бумаге. Сушили при комнатной температуре. О количественном содержании концевых групп четвертичного аммония заключение делали по разнице массы бумаги до процесса модифицирования и после. Таким способом получали ТФАР с содержанием четвертичных аммониевых групп  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/г.

### **Получение твердофазных аналитических реагентов путем закрепления бензидина на кремнеземных и целлюлозных матрицах**

В качестве кремнеземного сорбента использовали Диасорб-Эпокси. Для получения твердофазного реагента путем закрепления бензидина на кремнеземной матрице к 10.0 г кремнеземного сорбента, высушенного до постоянной массы, добавляли 10.0 мл 0,1%-ного этанольного раствора бензидина и высушивали на воздухе при комнатной температуре при перемешивании. После высушивания сорбент нагревали в сушильном шкафу при  $120^{\circ}\text{C}$  в течении 2ч, а затем последовательно отмывали этанолом и ацетоном до прекращения выделения бензидина в промывочные жидкости. О наличии бензидина в промывочных жидкостях судили по возникновению окраски «бензидиновой сини» при добавлении раствора железосинеродистого(III) калия. Содержание реагента-модификатора в ТФАР определяли по разнице в массе модифицированного и немодифицированного сорбента после высушивания до постоянной массы. В наших опытах получались ТФАР с содержанием бензидина  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/г.

Для получения ТФАР путем закрепления бензидина на целлюлозной матрице на 100 мас.ч. эпоксицированной целлюлозной бумаги наносили 1 мас. ч. бензидина в виде этанольного 0.1%-ного раствора. После высушивания на воздухе пропитанную бумагу нагревали в сушильном шкафу в течении 120 мин. при  $120^{\circ}\text{C}$ . Получали 1(2)-[(4-амино-бифенилилен)-4'-амино]-2(1)-гидрокси-(н-пропокси)- $\alpha$ -целлюлозу—«бензидинцеллюлозу» в форме белой реактивной индикаторной бумаги с удельной массой  $80 \text{ г/м}^2$ . ТФАР использовали в виде полос шириной  $10.0 \pm 0.1$  мм и длиной 4 см.

### **Получение твердофазных аналитических реагентов путем закрепления Зеленого Биншедлера и ДПФДА на кремнеземных матрицах**

Для получения модифицированных красителями сорбентов 5.0 г сорбента Диасорб-Сульфо перемешивали с 50 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора реагента (ЗБ или ДПФДА) до достижения сорбционного равновесия (40 мин). Затем вводили по каплям 10%-ную аскорбиновую кислоту до обесцвечивания твердой фазы и промывали дистиллированной водой до pH 5-6. После чего ТФАР отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой. Таким способом получались ТФАР с содержанием ЗБ или ДПФДА  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/г. Высушенные на воздухе ТФАР хранили в полиэтиленовых контейнерах в темном месте.

### **Получение твердофазных аналитических реагентов путем закрепления реагентной композиции из сульфаниловой и хромотроповой кислот на стирольно-дивинилбензольной анионообменной матрице**

Для получения ТФАР на основе модифицированных стирольно-дивинилбензольных анионообменных матриц 5.0 г сорбента (типа АВ-17-8 или Dowex 1x4) перемешивали с 200 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствором, содержащим СК и ХК в течение 60 мин. Затем ТФАР отделяли на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывали небольшим количеством воды и высушивали при  $60-80^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Таким способом получались ТФАР с содержанием СК и ХК по  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/г. Готовые ТФАР хранили в стеклянных или полиэтиленовых контейнерах в темном месте, что обеспечивало их устойчивость не менее года.

### **Получение твердофазных аналитических реагентов путем закрепления реагентной композиции из 2,6-дихлорсульфаниловой кислоты и 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислоты на целлюлозной анионообменной матрице**

Для получения ТФАР на основе целлюлозных анионообменных матриц 5.0 г листовой целлюлозы с закрепленными группами четвертичного аммония

перемешивали с 200 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора, содержащего сульфаниловую и хромотроповую кислоты в течение 60 мин. Затем ТФАР отделяли на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывали небольшим количеством воды и высушивали при 60-80°C до постоянной массы. Таким способом получались ТФАР с содержанием СК и ХК по  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/г. Готовые ТФАР хранили в стеклянных или полиэтиленовых контейнерах в темном месте, что обеспечивало их устойчивость не менее года.

### **Получение твердофазных аналитических реагентов путем взаимодействия метиленового голубого и толуидинового голубого с трийодидом в водном растворе**

Для получения ТФАР смешивали 0.01 М растворы МГ или ТГ с равным объемом 0.01 М аниона трийодида. Последний получали растворением в 1.0 л 10%-ного иодида калия 1.27 г кристаллического иода. Через 24 часа осадки декантировали, отфильтровывали на воронке Бюхнера и тщательно промывали дистиллированной водой. Реагенты хранили и применяли в виде 1%-ной суспензии в дистиллированной воде. При хранении в темноте ТФАР на основе МГ устойчив до 1 года.

### **Получение твердофазных аналитических реагентов путем закрепления хлоранила на гидроксिलированных кремнеземных матрицах**

10 г гидроксिलированного силикагеля с удельной поверхностью 220 м<sup>2</sup>/г помещали в фарфоровую чашку, добавляли 10-100 г 0.1%-ного раствора хлоранила в дихлорметане. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин., затем растворитель осторожно упаривали при перемешивании до получения однородно-окрашенной густой массы, после чего высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 60-80°C.

Контроль содержания хлоранила до и после сушки осуществлялся путем титрования тиосульфатом иода, количественно выделяющегося при реакции хлоранила с иодидом калия в среде разбавленной серной кислоты, содержание

хлоранила в индикаторном порошке соответствовало введенному количеству и не уменьшалось в процессе приготовления индикаторного порошка.

## **2.5. Приготовление индикаторных трубок**

Для изготовления ИТ применяли стеклянные капилляры и трубки с внутренним диаметром 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5 мм, внешним диаметром от 3 до 5 мм и длиной 50 мм. ИТ заполняли ТФАР сухим способом. В качестве ограничительных для столбика ТФАР, но проницаемых для жидкости использовали пробки из волокна ФПСВ толщиной 1 мм.

## **2.6. Измерение концентраций аналитов**

### **2.6.1. Использование индикаторных трубок для проведения измерений концентраций аналитов. Определение суммы серосодержащих восстановителей в водных средах с использованием ИА $Mg^{+I}$ и $Tg^{+I}$**

Для определения суммы серосодержащих восстановителей при взаимодействии ИА  $Mg^{+I}$  или  $Tg^{+I}$  с аналитами в водном растворе в пробирку вносили 1.0 мл анализируемой пробы, добавляли 0.5 мл ацетатного буферного раствора (рН 4.0-6.8), 0.2 мл 1%-ной суспензии ТФАР ИА  $Mg^{+I}$  или  $Tg^{+I}$  и разбавляли деионизованной водой до 5.0 мл. Для получения аналитического сигнала через подготовленную ИТ с помощью перистальтического насоса пропускали 2.0 мл полученного раствора. Концентрацию восстановителя определяли по длине окрашенной зоны ИТ, используя градуировочный график.

### **Определение серосодержащих соединений в углеводородных средах с использованием твердофазных аналитических реагентов на основе хлоранила, закрепленного на гидроксिलированном силикагеле**

Через ИТ, заполненную модифицированным гидроксिलированным силикагелем (содержание на носителе хлоранила 0.05%), в течение 5 минут пропускали с помощью шприца 2.0 мл пробы анализируемого бензина. Через 10 минут линейкой измеряли длину окрашенной в фиолетовый цвет зоны ИТ, затем

по предварительно полученной градуировочной прямой определяли концентрацию серы в топливе. Длина окрашенной зоны ИТ пропорциональна концентрации серосодержащих веществ в диапазоне 10-200 мг/кг (способ 1).

ИТ, заполненную ТФАР на основе гидроксिलированного силикагеля (содержание на носителе хлоранила 2%) погружали в пробу анализируемого бензина. При этом проба поднималась по столбику сорбента за счет капиллярных сил без принудительного прокачивания раствора. Через 10 минут линейкой измеряли длину окрашенной в фиолетовый цвет зоны ИТ, затем по предварительно полученной градуировочной прямой (таблица 8) определяли концентрацию серы в топливе. Длина окрашенной зоны пропорциональна концентрации серосодержащих веществ в диапазоне 20-200 мг/кг (способ 2).

Таблица 8 - Примеры определения суммарной серы в различных объектах с использованием ИТ

Объект исследования (проба)	Способ определения содержания	Найдено, мг/кг	Относительная ошибка определения (n=3, p=0.95), %	Найдено методом РФА, мг/кг (ГОСТ ISO 20846-2012)
Автомобильный бензин	способ 1	10.0 $\pm$ 2.5	25	10.0 $\pm$ 0.1
Автомобильный бензин	способ 2	20.0 $\pm$ 3.0	15	20.0 $\pm$ 0.2
Дизельное топливо	способ 1	98 $\pm$ 12	12	96.0 $\pm$ 0.5
Модельный раствор с содержанием серы 50 мг/кг	способ 2	50 $\pm$ 7	14	50.0 $\pm$ 0.2
Модельный раствор с содержанием серы 200 мг/кг	способ 1	215	7.5	200 $\pm$ 1.0
Модельный раствор с содержанием серы 200 мг/кг	способ 2	180	10	200 $\pm$ 1.0

## **Определение активного хлора с использованием твердофазных аналитических реагентов на основе $\text{CF-SO}_3\text{H}$ , с иммобилизованным на нем ДПФДА**

При определении активного хлора мы согласно стандарту ГОСТ Р 55683-2013, придерживались терминов и определений, в соответствии с которыми, "активный (общий) хлор (total chlorine, synonym - total residual chlorine): суммарное содержание свободного и связанного хлора".

К анализируемой пробе, объемом 1 мл, добавляли 0.5 мл 0.1 М буферного раствора (рН 5.5), 0.5 мл 0.1 М KI, перемешивали и пропускали через ИТ со скоростью 0.23 мл/мин. с помощью перистальтического насоса или медицинского шприца. Длину окрашенной зоны ИТ измеряли немедленно. Концентрацию активного хлора находили по заранее построенному градуировочному графику. График линеен в диапазоне концентраций 0.05-3.0 мг/л активного хлора. Для проверки правильности методики использовали метод добавок.

## **2.6.2. Определение аналитов с использованием твердофазных аналитических реагентов и визуальных, твердофазно-спектрофотометрических и цветометрических методик**

### **Определение активного хлора с использованием твердофазных аналитических реагентов на основе бензидина в виде реактивных индикаторных бумаг и устройства для концентрирования**

Анализируемый водный раствор помещали в стакан вместимостью 50 мл. С использованием ацетатного буферного раствора устанавливали по универсальной индикаторной бумаге рН 4-6 и пропускали 5 мл полученного раствора в течение 1 мин. через зону диаметром 6 мм полосы бумаги с помощью карманного устройства для концентрирования [6]. Полосу помещали на белую пластину и определяли концентрацию активного хлора путем оценки интенсивности цветового пятна индикаторной полосы диаметром 6 мм по стандартной цветовой шкале образцов сравнения цветового компаратора, построенной по

полиграфическим шкалам охвата ТУ 29.01-91-83 4-красочного синтеза и отпечатанной офсетным методом с помощью триады красок европейской гаммы по ОСТ 29.66-80

**Твердофазно-спектрофотометрическое определение активного активного хлора с использованием твердофазных аналитических реагентов на основе зеленого Биншедлера или N,N-диэтил-п-фенилендиамина, иммобилизованных на СГ-SO<sub>3</sub>H**

К 10 мл раствора с определенным значением рН (рН 5.5 в случае ДПФДА; рН 2.0 в случае ЗБ) добавляли 0.3 г индикаторного порошка, на основе ЗБ и ДПФДА, иммобилизованных на СГ-SO<sub>3</sub>H, и встряхивали 20 мин. Затем ТФАР переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя  $l=0.1$  см и измеряли оптическую плотность на фотометре КФК-3 при  $\lambda_{\text{макс}}=725$  нм (в случае ЗБ) или при  $\lambda_{\text{макс}}=530$  нм (в случае ДПФДА) относительно перфорированной металлической пластинки с оптической плотностью 0.6 методом гетерохроматической экстраполяции как описано в работе [35]. Концентрацию активного хлора находили по градуировочному графику. Градуировочный график линеен в диапазоне содержаний активного хлора 0.1-2.0 мг/л (в случае ЗБ) или 0.02-0.80 мг/л (в случае ДПФДА). Для проверки правильности разработанных методик использовали метод добавок.

**Визуальное определение активного хлора с использованием твердофазных аналитических реагентов на основе зеленого Биншедлера или N,N-диэтил-п-фенилендиамина, иммобилизованных на СГ-SO<sub>3</sub>H и тест-концентратора**

Исследуемый раствор (10 мл) помещали в тест-концентратор (Рисунок 13), добавляли 0.5 мл буферного раствора (рН 5.5 в случае ДПФДА, рН 2.0 в случае ЗБ), 0.5 М KI, вносили 0.05 г ТФАР на основе ЗБ и ДПФДА. Встряхивали 10 мин,

окраску наблюдали после переворачивания склянки и осаждения окрашенного ТФАР в трубке тест-концентратора. Градуировочный график строили для содержаний активного хлора 0.05-2.0 мг/л (в случае ЗБ) или 0.005-0.3 мг/л (в случае ДПФДА). Для каждой точки градуировочного графика подбирали подходящую окраску по атласу цветов, распечатанному нами в полиграфической системе цветности (16.5 млн. цветов, разрешение не хуже чем 600x600 точек на кв. дюйм). Правильность подбора цветов проверяли построением зависимости изменения координат цветности в системе CIELAB от концентрации активного хлора. Для линейного диапазона этой зависимости коэффициент корреляции составлял  $r = 0.998$ , что свидетельствует о правильном подборе окрасок шкалы.

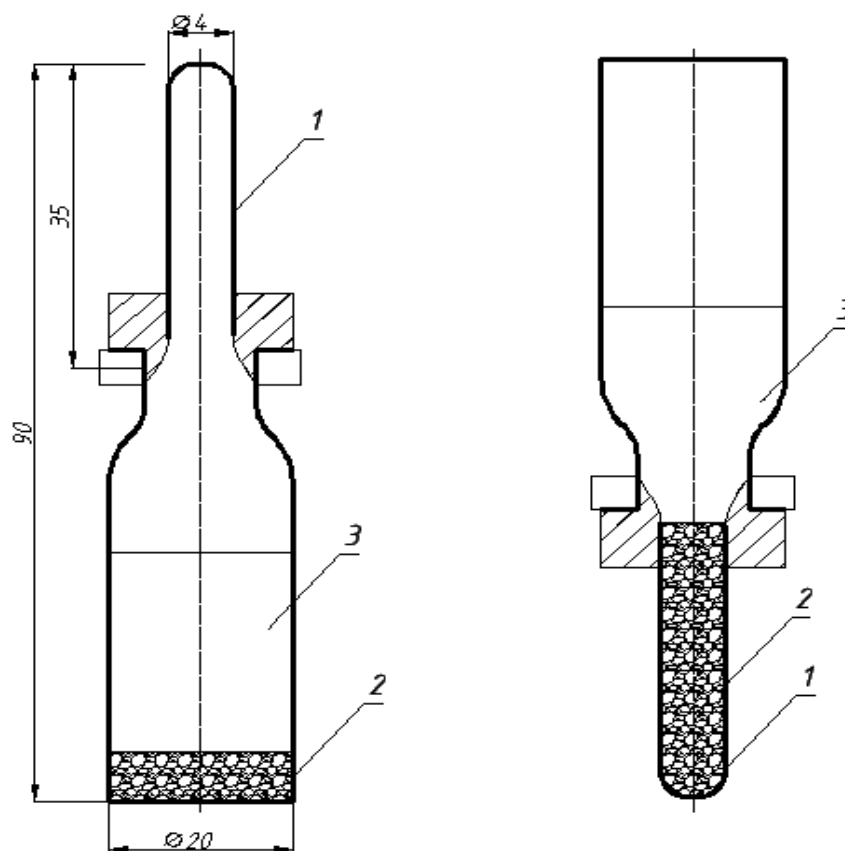


Рисунок 13 - Тест-концентратор: 1-трубка для колориметрирования окраски ТФАР в виде индикаторного порошка; 2-ТФАР; 3-проба [97]



## **Твердофазно-спектрофотометрическое определение нитрит-ионов с использованием твердофазного аналитического реагента композиции хромотроповой и сульфаниловой кислот, закрепленного на анионообменнике со стирольно-дивинилбензольной матрицей**

Для построения градуировочного графика готовили растворы сравнения общего объема 5 мл, содержащие 0.15-18.5 мкг нитрит-ионов, 0.2 мл 0.25 М HCl (рН  $2.0 \pm 0.3$ ); вносили 0.2 г ТФАР (ХК+СК) и встряхивали на механическом вибраторе в течение 35 мин. Затем сорбент переносили в кювету с толщиной поглощающего слоя  $l = 0.1$  см и измеряли оптическую плотность сорбента при  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм относительно перфорированной металлической пластинки с оптической плотностью 0.6 методом гетерохроматической экстраполяции на КФК-3, как описано в работе [36].

### **2.7. Использование цифровых устройств для регистрации окраски на поверхности твердофазных аналитических реагентов для количественного определения аналитов**

Для получения пригодного для количественных измерений аналитического сигнала, в ходе построения корреляционных зависимостей сигнал – концентрация аналита, необходимо проведение преобразований, не ухудшающих соотношение сигнал/шум. При связывании индивидуального цветового пространства RGB устройства ввода информации с аппаратно независимым цветокалибровочным пространством CIELab появляется возможность применения устройства ввода цифровых изображений в качестве цветокалиброванного цветоизмерительного инструмента. В цифровой модели цветового пространства Lab, содержащейся в модулях управления цветом программ ARGYLL и Photoshop значение светлоты отделено от значений, описывающих хроматическую составляющую цвета (тон, насыщенность). Светлота, заданная координатой L изменяется от 0 до 100 единиц, хроматическая составляющая – двумя декартовыми координатами – a и b, каждая из которых изменяется от –128 до 127. Первая из них обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого до пурпурного, вторая – от синего до желтого. В

результате изучения зависимостей изменения светлоты от содержания окрашенных веществ для широкого спектра аналитов нами было показано [198], что зависимость  $L$  от  $C$  аналогична зависимости спектрального пропускания от концентрации и ее можно описать выражением:

$$L = 100 \exp(-kC), \quad 2.1$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, являющийся аналогом коэффициента поглощения в законе Бугера–Ламберта–Бера [129].

В ходе настоящего исследования нами установлено, что для достижения оптимального соотношения сигнал/шум, доступного применяемому детектору, компьютерному анализу следует подвергать цветовой сигнал, по возможности максимально полно передающий информацию об окраске сканируемой поверхности. В частности, нами обнаружено, что применение таких форматов, как JPEG приводит к значительному ухудшению метрологических характеристик, в связи с тем, что применяемый алгоритм сжатия изображения, необратимо удаляет полезную цветовую информацию из исходного изображения.

Для предотвращения ухудшения метрологических характеристик проводимых измерений, нами был предложен подход, позволяющий минимизировать потери полезной информации, снимаемой сканером с окрашенной поверхности.

Положительные результаты были получены при совместном применении с мобильным сканером программы сканирования “Vuescan” (HamrickSoftware) в режиме 4х-кратного уменьшения пиксельных размеров исходного изображения. Внутренний алгоритм этой программы организован таким образом, что при этом соотношение сигнал/шум увеличивается пропорционально уменьшению размеров изображения. При этом сканирование осуществлялось в формат TIFF без сжатия в 48 битном цветовом представлении с использованием технологии многократного снятия информации с датчика сканера, встроенной в программу.

При определении нитрит-ионов с использованием твердофазного реагента в виде индикаторной бумаги и сканера нами установлено, что для достижения

оптимального соотношения сигнал/шум, доступного применяемому детектору, компьютерному анализу следует подвергать цветовой сигнал, по возможности максимально полно передающий информацию об окраске сканируемой поверхности. Однако, в ряде случаев наблюдается сильное расхождение между спектральными характеристиками образующихся при реакции аналитов с ТФАР и спектральными характеристиками детектора сканера. Это приводит к потере чувствительности при детектировании.

В этих условиях при использовании мобильных спектрофотометров можно получить значительный выигрыш в чувствительности по сравнению со сканером.

В отличие от калибраторов мониторов, функционирующих по принципу трехцветных колориметров, портативный спектрофотометр i1Pro [190], используемый в полиграфической промышленности для калибровки цветовоспроизводящих систем компактный спектрофотометр, позволил снять спектры отражения и пропускания в интервале 380-730 нм со спектральным разрешением 3.3 нм. Выбранная нами для работы версия этого прибора не содержала встроенного УФ фильтра и позволяла проводить измерения без искажения спектральных характеристик при длинах волн менее 420 нм, наблюдаемых при использовании версий прибора с встроенным УФ-фильтром. Для снятия спектральных характеристик с поверхности твердофазных реагентов и построения градуировочных графиков для количественного определения аналитов нами было использовано программное обеспечение на основе свободно распространяемого модуля цветности «ARGYLL».

### **Определение нитрит-ионов в водных средах с использованием твердофазных аналитических реагентов в виде индикаторных бумаг и сканера PlustekSmartPhoto P60**

В пробирке к 2 мл пробы добавляли 5 капель (0.15мл) ацетатного буферного раствора  $pH = 3.5$ . Индикаторную бумагу на 10 сек. погружали в испытуемый раствор, вынимали, промакали чистой фильтровальной бумагой и выдерживали 10 мин. Затем в пробе определяли по предварительно построенной

градуировочной зависимости интенсивности аналитического сигнала ( $I$ ) от содержания нитрит-ионов с применением сканера PlustekSmartPhoto P60 и программы сканирования VUESCAN по разработанному нами алгоритму: полученные сканированием изображения окрашенных поверхностей индикаторных бумаг анализировали по интенсивности ( $I$ ) в цветовых координатах R (красный), G (зеленый), B (синий) и L(светлота), а (ось красный-зеленый) b (ось желтый-синий) в 48-ми битном цветовом пространстве. Для этого в изображениях в графическом редакторе Adobe Photoshop CS5, выделяли прямоугольный равномерно окрашенный участок поверхности бумаги, размерами 5x5 мм, и с использованием инструмента "Гистограмма" получали усредненное значение интенсивности для каждого из каналов "R", "G", "B", в пространстве Lab измерения проводили аналогично. Для калибровки сканеров применяли стандартные цветовые шкалы-эталонные IT8-7/2 и X-Rite Color Checker 24. Калибровка сканеров осуществлялась путем считывания цветовых значений RGB шкалы эталона и сравнения со спектрометрическими измерениями, проведенными с использованием спектрофотометра "ilPro". Для сравнения цветовых измерений со спектрометрическими измерениями и построения цветокалибровочных профайлов мы также использовали ARGYLL.

**Количественное определение серосодержащих органических соединений с использованием твердофазных аналитических реагентов на основе хлоранила, закрепленного на гидроксिलированном силикагеле, и сканера CanoScan LIDE 500F**

Измерение цветометрических характеристик (координат цвета в системе RGB) окрашенных поверхностей индикаторного порошка или таблеток проводили с использованием сканера CanoScan LIDE 500F («Canon») и графического редактора Adobe Photoshop CS5 Extended.

Устанавливали следующие параметры сканирования образцов: разрешение 1200 dpi, 48 бит/пиксель RGB.

Окрашенную поверхность индикаторного порошка или таблеток сканировали через 5 минут после нанесения исследуемого раствора. Полученные сканированием изображения окрашенных поверхностей индикаторных порошков или таблеток анализировали аналогично описанному в пункте 2.6.2.

Концентрацию серосодержащих органических соединений в анализируемой пробе определяли с использованием градуировочной зависимости концентрации серосодержащих органических соединений от интенсивности цветового канала.

На индикаторные порошки или таблетки наносили 100 мкл анализируемой пробы и определяли координаты цвета окрашенной поверхности каждого порошка или таблетки в системе RGB. Параллельно проводили определение координат цвета поверхности контрольного образца - индикаторного порошка или таблетки с нанесенной на поверхность пробы, свободной от серосодержащих органических соединений. По разности между контрольным образцом и образцом после реакции с раствором содержащим сероорганические соединения по каналам RGB рассчитывали изменение интенсивности для каждого из каналов «R», «G», «B».

По полученным результатам строили график зависимости концентрации серодержащих органических соединений в пробе от изменения интенсивности для всех трех каналов «R», «G», «B».

### **Количественное определение серосодержащих органических соединений с использованием твердофазных аналитических реагентов и портативного спектрофотометра i1Pro**

Оптические характеристики окрашенных соединений, полученных на поверхности индикаторного порошка и таблеток, определяли портативным спектрофотометром i1Pro. Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по белой политетрафторэтиленовой подложке, на которой проводили последующие измерения.

На поверхность индикаторного порошка или таблетки, на основе твердофазного реагента из хлоранила, наносили исследуемую пробу. Условную

оптическую плотность ( $A$ ) образцов измеряли через 10 минут при длине волны, соответствующей максимальному поглощению окрашенного соединения, образованного на поверхности порошка.

Затем концентрацию серосодержащих органических соединений в пробе вычисляли по предварительно построенному градуировочному графику.

### **Построение градуировочной зависимости концентрации серосодержащих органических соединений в растворе от условной оптической плотности ( $A$ )**

Готовили серию модельных растворов серосодержащих органических соединений с различными концентрациями в гексане (Таблица 8) . Далее путем разбавления готовили растворы с меньшей концентрацией. Растворы наносили на индикаторные порошки. Условную оптическую плотность определяли для каждой концентрации при длине волны, соответствующей максимальному поглощению окрашенного соединения в диапазоне 480-530 нм.

Условную оптическую плотность  $A$  для контрольного образца (индикаторного порошка с нанесенной на поверхность углеводородной матрицей, свободной от сероорганических соединений) определяли относительно белой подложки, а для образцов после контакта с раствором аналита – относительно контрольного образца. Строили градуировочную зависимость концентрации сероорганических соединений в растворе от условной оптической плотности ( $A$ ).

### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Создание новых эффективных материалов, позволяющих осуществлять определение извлеченных компонентов непосредственно в твердой фазе, а также их использование для разработки простых экспрессных методов анализа является весьма актуальной задачей. Одним из наиболее востребованных является экспресс-определение активного хлора, нитрит-ионов в водных, а так же серосодержащих соединений в водной и углеводородной средах.

#### 3.1. Твердофазные аналитические реагенты для анализа водных сред

##### 3.1.1. Твердофазные аналитические реагенты на основе бензидина на целлюлозной и кремнеземной матрицах

В настоящее время хлорирование является основным способом обеззараживания воды в России. Наиболее распространенными методами определения активного хлора в питьевой и бассейновой воде в России являются титриметрические методы, основанные на окислении иодид-иона или красителя метилового оранжевого. Однако эти методы трудоемки, требуют затрат времени и могут выполняться квалифицированными специалистами.

Поэтому разработка тест-средств для экспрессного определения остаточного активного хлора в водах питьевого и санитарно-бытового назначения весьма актуальна. Для определения хлора в воде наиболее известными формами ТФАР являются индикаторные бумаги: на основе иодида кадмия и крахмала, ДОС равен 2-50 мг/л [31]; тиокетона Михлера (ДОС 0.1-3.0 мг/л) [5]; производных пиридина, вступающих в реакцию Кёнига (ДОС 4-120 мг/л) [11]. На наш взгляд, эти тест-средства отличаются низкой чувствительностью и не лучшей воспроизводимостью результатов определения ( $Sr = 0.20-0.50$ ) (Таблица 9), что требует поиска новых подходов к тест-определению остаточного хлора лучшими характеристиками.

Таблица 9 адаптирована из [2] - Сравнительные характеристики некоторых тест-средств для определения хлора с визуальной индикацией

Тест-средство (фирма изготовитель)	Диапазон определяемых содержаний	S <sub>r</sub>
Аквамерк, визуально-колориметрический тест	0.1-2.0	0.1-0.25
Индикаторная трубка с о-толидином	0.5-10	0.15
Тест-полоски (Мерк, Германия)	4-120	0.3-0.5
Тест-полоски (Экотест, Россия)	2-50	0.2-0.3
Индикаторная бумага с тиокетоном Михлера	0.1-3.0	0.2-0.3

При разработке тест-методов мы, согласно стандарту ГОСТ Р 55683-2013, придерживались терминов и определений, в соответствии с которыми, "активный (общий) хлор (total chlorine, synonym - total residual chlorine): суммарное содержание свободного и связанного хлора". С целью создания ТФАР для определения активного хлора в качестве хромогенного реагента нами был выбран бензидин, который способен к образованию окрашенных соединений в реакциях окисления-восстановления, конденсации и сочетания [167]. Однако этот реагент канцерогенен, легко окисляется воздухом и в растворе годен в качестве хромогенного реагента крайне непродолжительное время. В нашей работе для получения стабильно реагента бензидин закрепляли на твердофазных матрицах. С целью получения хромогенных твердофазных реагентов был использован способ химической иммобилизации бензидина на эпоксицированную бумагу или силикагель (СГ). Одним из известных способов закрепления аминсоединений на твердофазных матрицах является их взаимодействие с привитыми к поверхности эпоксидными группами [121] (Рисунок 14).



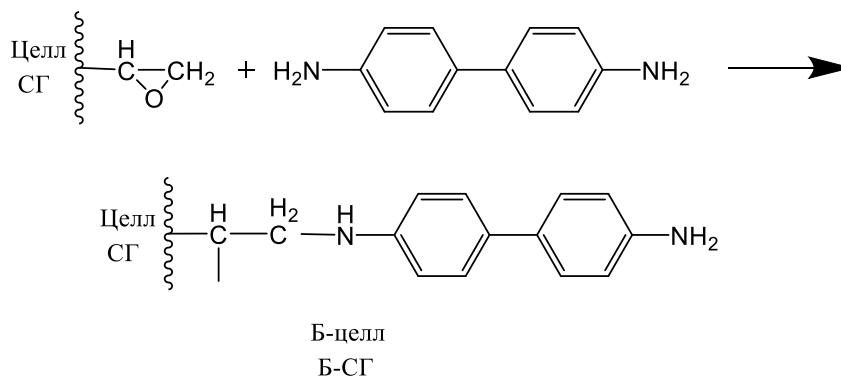


Рисунок 14 – Предполагаемая схема закрепления бензидина на поверхности матриц из целлюлозы и силикагеля

В ходе закрепления реагента на эпоксицеллюлозе или СГ с привитыми эпокси группами реакция идет с образованием вторичной аминогруппы, что подтверждается образованием при взаимодействии твердофазного реагента с азотистой кислотой не только соли диазония по первичной аминогруппе, но и N-нитрозогруппы, способной отщепляться под воздействием нуклеофильных реагентов (Рисунок 15).

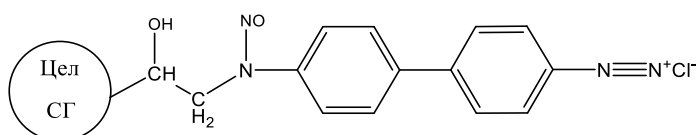


Рисунок 15 - Предполагаемый продукт взаимодействия Б-СГ с  $\text{HNO}_2$

Известно, что бензидин при окислении в различных условиях способен к образованию различных продуктов реакции. В слабокислой и умеренно кислой среде при pH 3-5 образуется «бензидиновая синь» (Рисунок 16)



Рисунок 16 - Окисление бензидина до «бензидиновой сини»

При реакции в более кислых средах при  $\text{pH} < 2$  образуется оранжево-желтое соединение – предположительно диимин [167] (Рисунок 17).

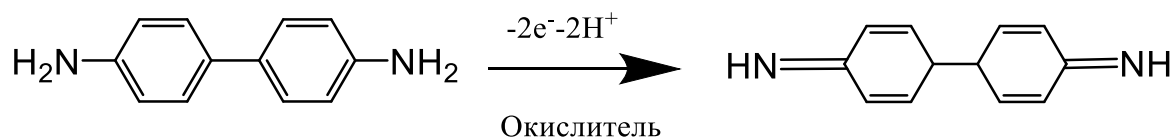


Рисунок 17 - Предполагаемая схема окисления бензидина до диимина [167]

Полученные в ходе реакций закрепления на целлюлозе и силикагеле ТФАР при взаимодействии с активным хлором образовывали оранжево-желтое соединение, предположительно производное диимина (Рисунок 18), в отличие от свободного бензидина, при реакции с которым хлор взаимодействовал с образованием «бензидиновой сини».

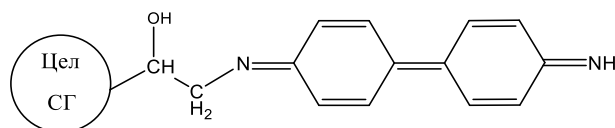


Рисунок 18 - Предполагаемый продукт окисления закрепленного бензидина до производного диимина [167]

В ходе исследований было найдено, что активный хлор способен взаимодействовать с закрепленным бензидином и с остатками незакрепленного бензидина с образованием различных продуктов реакции. Окраска «бензидиновой сини», возникавшая при реакции остатков незакрепленного бензидина, мешала детектированию окраски производного дифенилдихлордиимина, образующегося при взаимодействии закрепленного на носителе бензидина, поэтому, особое внимание при приготовлении твердофазного реагента было уделено тщательной отмывке полученного Б-СГ.

Нами было проведено сравнение различных методов определения активного хлора на основе разработанных твердофазных реагентов в виде бумаг и порошков по сравнению с бензидином, адсорбированным на фильтровальной бумаге (Таблица 10).

Таблица 10 – Характеристики методов определения активного хлора с использованием бензидинсодержащих ТФАР

Метод определения	ТФАР	Время определения, мин	ДОС, мг/л	Sr, %
ТФС	Б-Цел (бумага)	5	0.05-0.5	10
	Б-СГ (порошок)	20	0.8-9.0	5
	Б, адсорбированный на бумаге	20	0.25-2.0	7
Индикаторные трубки	Б-СГ (порошок)	15	8-120	10
Визуальное детектирование	Б-Цел (бумага)	5	0.1-0.5	50
	Б-СГ (порошок)	15	0.7-7.5	20
	Адсорбирован на бумаге Б, адсорбированный на бумаге	15	0.15-1.5	30

Было показано, что наиболее чувствительным и в тоже время быстрым вариантом определения активного хлора является прокачивание исследуемого раствора через твердофазный реагент Б-Цел в виде индикаторной бумаги. Наибольшей точностью в определении активного хлора в воде отличается метод ТФС в случае применения порошкообразного ТФАР Б-СГ.

В связи со сложность приготовления и очистки Б-СГ, а также канцерогенностью исходного бензидина мы предприняли поиск более эффективных ТФАР для определения активного хлора.

### 3.1.2. Твердофазные аналитические реагенты на основе хинониминовых красителей на кремнеземных матрицах

Хромогенными реагентами, лишенными указанных недостатков, способными взаимодействовать с хлором с образованием окрашенных продуктов, являются «Зеленый Биншедлера» (ЗБ) и N,N-диэтил-п-фенилендиамин (ДПФДА). ЗБ является обратимым окислительно-восстановительным индикатором и используется главным образом для индикации протекания окислительно-восстановительных процессов при определении окислителей [11]. При окислении восстановленной формы индикатора образуется зеленый хинониминовый краситель (Рисунок 17).

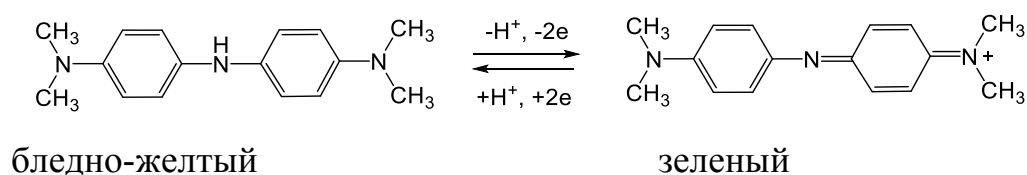


Рисунок 17 - Окисление восстановленной формы ЗБ

При взаимодействии хлора в водном растворе с ДПФДА образуется соединение красно-фиолетового цвета, известное, как краситель «Красный Вюрстера» [187] (Рисунок 18).

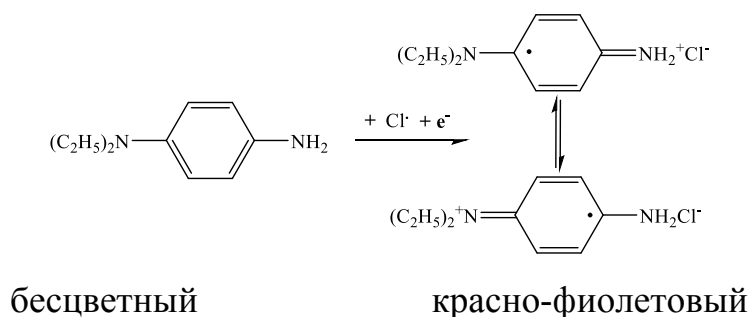


Рисунок 18 - Окисление N,N-диэтил-п-фенилендиамина

В качестве твердофазного носителя органических хромогенных реагентов нами был выбран неорганические ионообменники СГ-SO<sub>3</sub>H и силохром С-120 способные обменивать ион водорода на молекулы органических катионов. На основе выбранных хромогенных реагентов и СГ-SO<sub>3</sub>H, силохрома С-120 были созданы ТФАР. Для дальнейших экспериментов в качестве твердофазного носителя органических хромогенных реагентов предпочтительнее оказался СГ-

$\text{SO}_3\text{H}$ , так как только он обеспечивал прочное закрепление органических реагентов на твердой фазе.

Методом твердофазной спектрофотометрии нами 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 СГ- $\text{SO}_3\text{H}$ , представлены на Рисунке 19. На поверхности СГ- $\text{SO}_3\text{H}$  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.

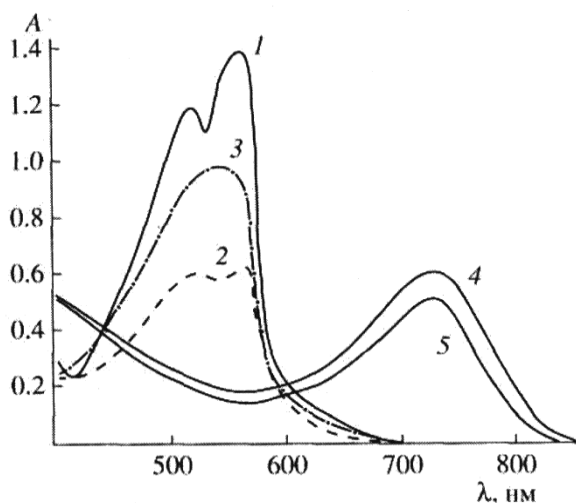


Рисунок 19 – Спектры поглощения продуктов окисления ДПФДА и ЗБ при использовании: 1-ДПФДА в водной среде; 2-ДПФДА на поверхности силохрома С-120; 3-ДПФДА на поверхности СГ- $\text{SO}_3\text{H}$ ; 4-ЗБ в водной среде; 5-ЗБ на поверхности СГ- $\text{SO}_3\text{H}$

Спектры поглощения окисленной формы ЗБ, иммобилизованного и 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. При pH 1-3 этот эффект не наблюдается и реагент можно использовать для определения окислителей (Рисунок 19).

При контакте ТФАР с растворами с низким содержанием активного хлора полное развитие окраски наступает через 35-40 мин как в случае ДПФДА, так и в случае ЗБ. Для ускорения развития окраски в качестве сореагента использовали иодид-ион, который при взаимодействии с активным хлором выделяет свободный йод, который в свою очередь, окисляет хромогенный реагент до интенсивно окрашенного соединения. Известно, что при окислении ДПФДА реакция в растворе проходит мгновенно, а образующееся красное соединение устойчиво во времени [160]. Таким образом, в случае ДПФДА при добавлении иодида калия наблюдается значительное ускорение развития окраски. При концентрации иодида калия 0.02 М при рН 5.5-6.5 для развития окраски необходимо 10-15 мин. Напротив, при использовании ТФАР на основе ЗБ добавление иодида калия не приводило к заметному ускорению развития окраски.

На основе созданных ТФАР были приготовлены ИТ для определения активного хлора. Были изучены зависимости длины окрашенной зоны ИТ от концентрации активного хлора в растворе, скорости пропускания раствора через ИТ и диаметра трубок. Оптимальной скоростью пропускания раствора через ИТ, 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 составляет  $\leq 2$  мм.

При твердофазно-спектрофотометрическом определении активного хлора и его определении с использованием ИТ в целом наблюдаются схожие по величинам погрешности определения аналита, однако в случае ТФС ДФС находится в области более низких содержаний аналита. При визуальном определении с использованием ранее описанного нами тест-концентратора (Рисунок 13) за счет увеличения соотношения объема пробы к массе твердофазного реагента ( $V/m$ ) по сравнению с ТФС (200 против 33) в большинстве случаев наблюдается близкая к ТФС или даже большая чувствительность. Однако, точность визуальных определений не высока.

Для всех изученных ТФАР для определения активного хлора нами проведено сравнительное исследование таких показателей как ДОС, ПРО Sr, время опр. Как видно из Таблицы 11 по большинству характеристик лучшими оказались реагенты на основе ДПФДА. Кроме того, ТФАР ДПФДА-СГ-SO<sub>3</sub>H имеет преимущество перед ЗБ-СГ-SO<sub>3</sub>H, так как обладает большей чувствительностью, не требует перед определением активного хлора перевода его из окисленной формы в восстановленную и может храниться более года.

Таблица 11 Сравнительные характеристики методик определения активного хлора с использованием ТФАР: Б-СГ, ЗБ-СГ-SO<sub>3</sub>H и ДПФДА-СГ-SO<sub>3</sub>H

Характеристика	Твердофазный реагент	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 <sub>3</sub> H	-	0.05-2.0	0.1-2.0
	ДПФДА-СГ-SO <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> H	-	0.02	0.04
	ДПФДА-СГ-SO <sub>3</sub> H	0.02	0.002	0.01
Sr	Б-СГ	0.05-0.07	0.2	0.05
	ЗБ-СГ-SO <sub>3</sub> H	-	0.2-0.3	0.07
	ДПФДА-СГ-SO <sub>3</sub> H	0.05-0.07	0.2-0.3	0.10
Время определения, мин	Б-СГ	15	15	20
	ЗБ-СГ-SO <sub>3</sub> H	-	15	35
	ДПФДА-СГ-SO <sub>3</sub> H	10	10	20

Определение остаточного активного хлора в водопроводной и бассейновой водах проводили с использованием ТФАР СГ-SO<sub>3</sub>H-ДПФДА методом добавок. Было показано, что все три метода визуальный, ИТ и ТФС применимы для количественного определения активного хлора в водопроводной и бассейновой воде и свободны от систематических погрешностей. Наибольшей чувствительностью и точностью обладал метод ТФС (Таблица 12).

Таблица 12- Определение активного хлора в воде с использованием ТФАР ДПФДА-СГ-SO<sub>3</sub>H

Объект анализа	Способ определения	Найдено активного хлора(ASTM D1253-14) , мг/л	Найдено активного хлора, мг/л
Водопроводная вода <sup>1</sup>	ТФС	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
	ИТ	0	0
0.10		0.13±0.01	
Вода из плавательного бассейна проба 1 <sup>2</sup>	ТФС	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 проба 2 <sup>2</sup>	ТФС	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.



### **3.1.3. Твердофазные аналитические реагенты на основе двухкомпонентных композиций для определения нитрит-ионов по реакциям диазотирования и азосочетания**

В связи с высокой токсичностью нитрит-ионов для человека [1] разработка тест-средств [2] для оперативного контроля содержания нитрит-ионов является крайне актуальной задачей. Несмотря на низкие ПДК в питьевой воде (3.5 мг/л) нитрит-ионы широко используются в пищевой промышленности.

Активное внедрение новых технологий производства продуктов питания диктует необходимость создания методов экспрессного контроля «на месте», как в процессе производства пищевой продукции, контроля ее качества так и перед ее употреблением в пищу и представляет собой актуальную задачу. Несмотря на хорошие консервирующие свойства нитрита натрия, в настоящее время не рекомендовано его применение в пищевой промышленности в виде индивидуального вещества [156]. Однако с 2013 г. в России нитрит натрия стали применять для консервирования в виде добавок к поваренной соли. Продукт известен под коммерческим названием «Нитритная соль». Он официально не считается ядом и внешне и по вкусу не отличается от поваренной соли. В результате стало возможным неконтролируемое поступление нитрит-ионов в окружающую среду через промышленные и хозяйственные бытовые стоки.

Большинство методик определения нитрит-ионов основано на использовании композиций, состоящих из способного к диазотированию ароматического амина и второго, способного к азосочетанию, соединения. Открывший в 1858 г. реакции диазотирования и азосочетания Грисс [103-109] в качестве реагента на нитрит-ионы предложил реагентную композицию из сульфаниловой кислоты (СК) и 1-нафтиламина ( $\epsilon_{\text{мол}}=3.3 \cdot 10^4$ ,  $\lambda_{\text{max}}=520$  нм). Однако 1-нафтиламин ядовит, летуч, обладает сильным неприятным запахом, а продукт азосочетания 1-(4-аминонафтил)азобензол-4-сульфоукислота трудно растворим, что сужает ДОС при фотометрическом определении [160], кроме того, он может использоваться при рН меньше 3, т.к. является кислотно-основным

индикатором с диапазоном перехода в кислой среде [122]. В связи с чем поиск новых реагентов для определения нитрит-ионов в настоящее время актуален [92, 123-155].

В качестве альтернативного реагента нами была предложена индикаторная композиция на основе СК и ХК, которую мы и применяли в составе ТФАР. В качестве матрицы для ТФАР были выбраны сильноосновные анионообменники типа АВ-17 х 8 и DOWEX-1х4.

При взаимодействии нитрит-иона с полученным ТФАР происходило диазотирование СК и азосочетание диазония СК с анионом ХК в фазе анионообменников с образованием 4-сульфофенил-азо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (Рисунок 21).

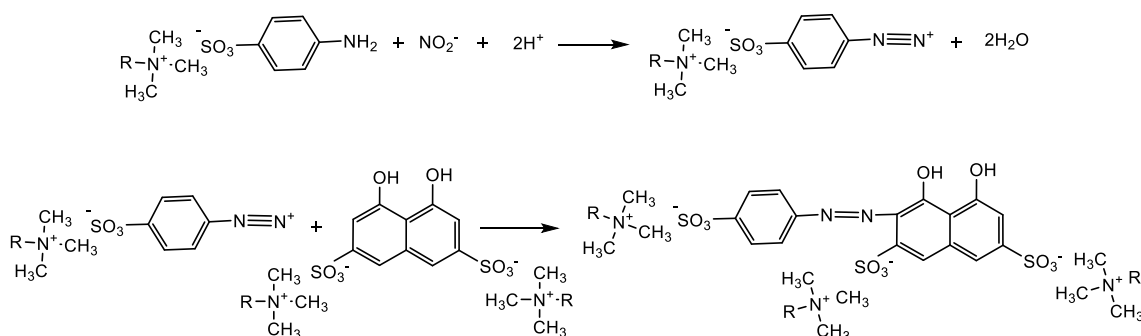


Рисунок 21 – Схема реакции взаимодействия нитритов с СК и ХК с образованием азокрасителя СПАДНС

Использование двухкомпонентного реагента-модификатора, закрепленного на анионообменниках, потребовало изучения сорбции СК и ХК из индивидуальных растворов и их смесей в зависимости от их концентрации и времени контакта фаз. В случае СК время достижения сорбционного равновесия (40 мин.) оказалось несколько большим, чем для ХК (30 мин.), что можно связать с разным числом сульфогрупп в молекулах этих реагентов. Количество хлорид-ионов, выделяющихся при сорбции СК, отвечало ее ионному состоянию (однозарядный анион) в растворе:



Было показано, что адсорбция носит ярко выраженный ионообменный характер. При сорбции СК во всем изученном диапазоне концентраций наблюдался эквивалентный ионный обмен. При сорбции ХК в области малых концентраций выделялось 3 моля эквивалента хлорид-ионов, что связано со сдвигом ее рКа в кислую область в фазе анионообменника, который принято рассматривать как сильный электролит с высокой ионной силой [11-14]. С повышением концентрации ХК выделялось уже 2 моля эквивалента хлорид-иона на моль кислоты, а затем это соотношение заметно уменьшалось, что, возможно, свидетельствует об увеличении доли неионообменной сорбции ХК по мере насыщения ионообменника этим реагентом.

Изотерма сорбции СК относится к изотермам Ленгмюра, а ХК - к s-образным (Рисунок 20). Как показали наши исследования, СК не оказывает заметного влияния на сорбцию ХК, поскольку последняя, по-видимому, закрепляется на поверхности более жестко, чем СК. Напротив, ХК значительно уменьшает сорбцию СК из смесей кислот. При этом существенным образом изменяется и вид изотермы - ленгмюровская превращается в s-образную, а при увеличении относительного содержания ХК на изотерме появляется максимум. Описанные явления можно объяснить изменением вклада взаимодействий сорбат-сорбент и сорбат-сорбат в процессе сорбции кислот при переходе от индивидуальных растворов к их смесям.

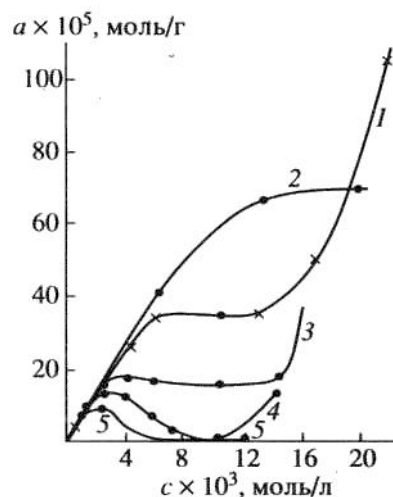


Рисунок - 20 Изотермы сорбции ХК (7) и СК (2) в присутствии ХК (3-5).

Мольное отношение: 3 - СК : ХК = 2:1, 4-1: 1; 5 - 1 : 2 (водные растворы, рН 5.5)

На основании полученных экспериментальных данных нами были приготовлены ТФАР для количественного определения нитрит-ионов по реакциям диазотирования и азосочетания на основе композиции ХК и СК, ионнообменно закрепленных на сильноосновных анионообменниках стирольно-дивинилбензольного типа.

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 22). Уменьшение молярного коэффициента поглощения образующегося в фазе сорбента СПАДНС ( $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм,  $\epsilon = 1.28 \times 10^4$ ) по сравнению с раствором ( $\lambda_{\text{макс}} = 510$  нм,  $\epsilon = 3.5 \times 10^4$ ), а также bathochromное смещение максимума (20 нм) может быть связано с дополнительными взаимодействиями  $\pi$ -электронной системы молекул азокрасителя с  $\pi$ -электронной системой матрицы анионообменника.

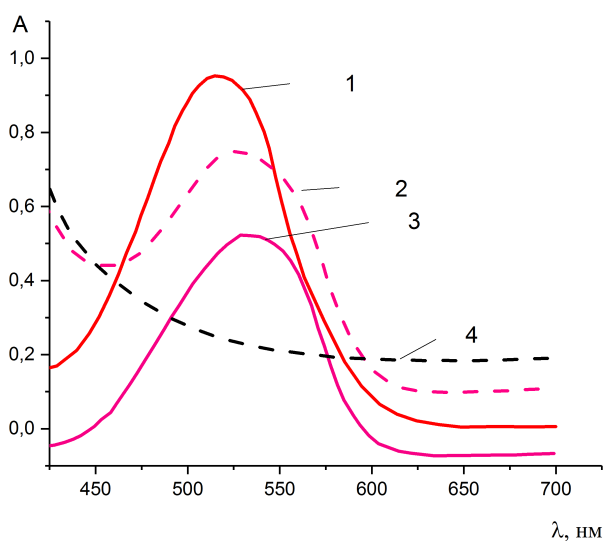


Рисунок 22 - Спектры поглощения продукта азосочетания (СПАДНС).

1 - водный раствор в интервале рН 1-7; 2, 3- фаза Дауэкс 1х4;

4- модифицированный двухкомпонентным реагентом Дауэкс 1 x 4; (спектр 2 получен вычитанием спектров 3 и 4, перфорированная пластинка с  $A = 0.6$ ).

На основании спектров поглощения были выбраны оптимальные длины волн для дальнейших исследований: 510 в водной среде и 530 нм - в фазе ионообменника.

Оптическая плотность образующегося на поверхности ТФАР СПАДНС зависит от мольного соотношения ХК:СК в ней, от времени контакта фаз, концентрации нитрит-иона в растворе и абсолютного содержания кислот (Рисунок 23). Наибольший аналитический сигнал получался при отношении ХК : СК = 1:1 и абсолютном содержании каждой кислоты  $5 \times 10^{-5}$  моль/г. Следует отметить, что при избытке СК в твердой фазе оптическая плотность азокрасителя на начальном участке кинетической кривой растет быстрее (Рисунок 23), чем при использовании модифицированного сорбента с отношением ХК : СК = 1:1 или 2:1. Это связано с большей скоростью реакции диазотирования при повышенной концентрации СК. Концентрация нитрит-иона в растворе мало влияла на скорость развития окраски (Рисунок 23). В дальнейшем использовали ТФАР, содержащие по  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/г СК и ХК.

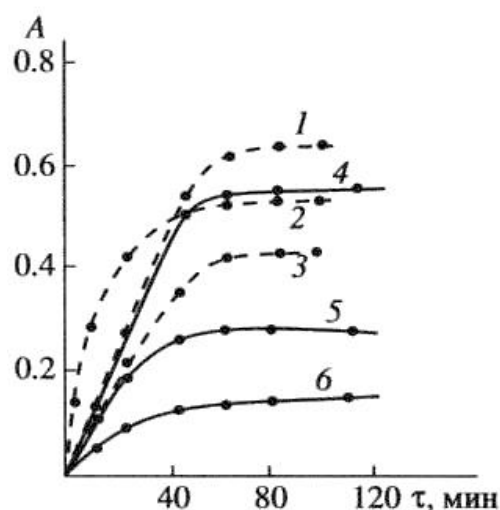


Рисунок 23 - Зависимость оптической плотности СПАДНС в фазе АВ-17 x 8 от времени. Отношение ХК : СК = 1 : 1 (7), 1:2 (2), 2:1 (3); содержание  $\text{NO}_2$ : 8.3 (4), 3.8 (5), 1.5 мкг (6);  $v = 20$  мл;  $m = 0.2$  г

В тех случаях, когда реакция протекает в несколько стадий, скорость которых зависит от рН, а также если один или два реагента-модификатора закреплены на поверхности ионообменника, важен учет кинетических особенностей процесса. Поэтому было изучено азосочетание диазония СК с ХК в растворе и с ХК, иммобилизованной на поверхности АВ-17х8, при разных рН в зависимости от времени. Образование диазония СК в растворах хорошо изучено: рН 1.4-1.7, время диазотирования 3-10 мин [122]. Эта реакция, по нашим данным, аналогично протекает и с иммобилизованной СК, жесткость закрепления которой на анионообменнике невелика. Оптимальный интервал рН для азосочетания диазония СК и ХК составлял в растворе 4.2-6.5, а с иммобилизованной ХК 1.7-6.0 (Рисунок 24).

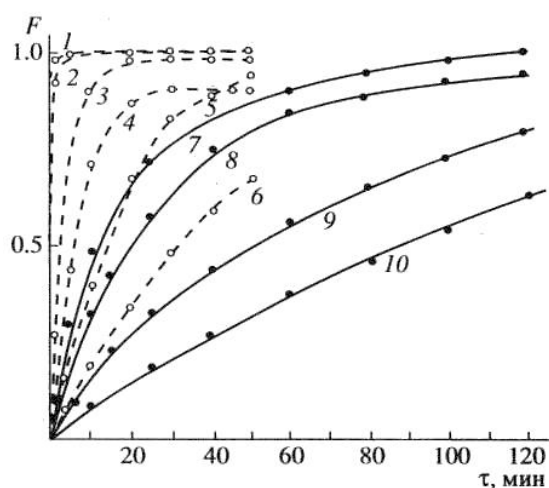


Рисунок 24 - Зависимость от времени степени достижения максимальной оптической плотности ( $F$ ) продукта азосочетания диазония СК и ХК при различных рН в водном растворе(1-6); и на матрице АВ-17х8(7-10) рН: 4.4-5.5(1), 4.2 (2), 9.2( 3 ), 7.0 (4), 3.2 (5), 2.3( 6), 4.0-6.0 (7), 1.7-2.3 (8), 1.3 (9), 1.0 (10)

Смещение интервала рН в более кислую область может быть связано с усилением кислотных свойств закрепленной на поверхности анионообменника ХК. Это позволяет совместить по кислотности реакции диазотирования и

азосочетания в фазе анионообменника, что, согласно [122], весьма желательно. Оптимальный интервал рН для совместного протекания этих реакций составил 1.7-2.3. При меньших значениях рН реакция азосочетания протекала слишком медленно, при больших рН замедлялась реакция диазотирования. Таким образом, значение рН  $2.0 \pm 0.3$  являлось оптимальным.

В связи с тем, что содержание нитрит-ионов в природных водах колеблется в широких пределах [13], представляло интерес исследовать зависимость оптической плотности концентратов от времени контакта фаз для разных соотношений  $v/m$  (Таблица 11).

Данные, характеризующие разработанные методики для определения нитрит-иона в разных объемах раствора, и условия использования анионообменников различных марок приведены в Таблице 13.

Таблица 13 – Данные, характеризующие разработанные методики для определения нитрит-иона в методом ТФС

Сорбент	Размер частиц, мкм	$v/m$ , мл/г	T, мин	$\lambda$ , нм	Область линейности, мкг/л	Уравнение градуировочного графика (R)
AB-17X8-C1	250-500	5/0.2	5	30	30-3700	$y = 0.001 + 0.0711x(0.9990)$
		20/0.2	5	30	7.9-925	$y = 0.012 + 0.0648x(0.9989)$
APA-2п-C1	250-500	5/0.2	5	30	30-3700	$y = -0.005 + 0.0686x(0.9991)$
		20/0.2	5	30	7.9-925	$y = 0.008 + 0.0625x(0.9995)$

Дауэкс 1x4-Cl	74-149	20/0.2	0	530	7.5-925	$y = 0.010 + 0.0715x(0.9994)$
		100/0.2	0	30	1.5-185	$y = 0.015 + 0.0642x(0.9990)$

При определении нитрит-ионов на уровне мг/л можно использовать любой из вышеуказанных анионообменников с размером зерен 0.25-0.5 мм (навеска 0.2 г, объем раствора <20 мл, время контакта фаз <45 мин). Для определения нитрит-ионов на уровне мкг/л желательно использовать анионообменники с более мелким размером зерен 0.07-6.15 мм (навеска 0.2 г, объем раствора < 100 мл, время контакта фаз <40 мин).

Предел обнаружения нитрит-иона предложенным методом составляет 0.15 мкг. При  $v/m = 100/0.2$  он равен 1.5 мкг/л.

Как правило, исследуемые образцы природной, сточной и др. вод содержат помимо нитрит-иона ряд других ионов и гуминовые кислоты, поэтому важно было проверить, будут ли они влиять на результаты количественного определения нитрит-иона ТФАР. Данные о влиянии катионов, анионов и гуминовых кислот на определение нитрит-иона представлены в Таблице 14.

Таблица 14 - Влияние посторонних ионов на ТФС определение нитрит-ионов (введено 3.35 мкг  $\text{NO}_2^-$ ;  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Ион	Отношение $\text{NO}_2^-$ : ион	Найдено $\text{NO}_2^-$ , мкг
$\text{NH}_4^+$	1:10 <sup>2</sup>	3.5±0.1
	1:10 <sup>3</sup>	3.2±0.1
Ca(II)	1:10 <sup>3</sup>	3.6±0.1
Mg(II)	1:4·10 <sup>3</sup>	3.2±0.2



Mn(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.4±0.1
	1:10 <sup>3</sup>	3.1±0.1
Zn(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.4±0.1
	1:10 <sup>3</sup>	3.5±0.2
Cd(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.3±0.2
	1:10 <sup>3</sup>	3.5±0.2
Hg(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.1±0.1
Cu(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.4±0.1
	1:3·10 <sup>2</sup>	3.5±0.2
Co(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.2±0.1
	1:10 <sup>3</sup>	3.6±0.1
Ni(II)	1:10 <sup>2</sup>	3.4±0.1
	1:10 <sup>3</sup>	3.2±0.2
Fe(III)	1:10 <sup>2</sup>	3.4±0.2
Al(III)	1:10 <sup>3</sup>	3.3±0.1
CH <sub>3</sub> COOH	1:4·10 <sup>5</sup>	3.1±0.1
F <sup>-</sup>	1:1·10 <sup>4</sup>	3.2±0.1
Cl <sup>-</sup>	1:2·10 <sup>4</sup>	3.2±0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1:2·10 <sup>3</sup>	3.2±0.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1:10 <sup>4</sup>	3.0±0.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1:10 <sup>3</sup>	3.1±0.2
Гуминовые кислоты	1:60	3.3±0.1
	1:120	3.1±0.1

Метод был опробован при анализе раствора, моделирующего десятикратное превышение ПДК по содержанию ионов Cu, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Pb, и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, общей жесткости 10 мг-экв/л, общего солесодержания 2 г/л и концентрацией гуминовых кислот 10 мг/л, а также образцов воды, взятой из р. Яузы и Москвы-реки (Таблица 15).

Таблица 15 - Результаты определения нитрит-иона в модельном растворе и образцах природной воды ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ), мг/л.

Объект	ТФАР на основе ХК и СК	С реактивом Грисса по ПНДФ 14.1:2.3-95
Модельный раствор*	0.64±0.03	0.72±0.01
	0.62±0.03**	0.62±0.01**
Москва-река	0.13±0.01	0.15±0.01
	0.14±0.01**	0.13±0.01**
Река Юза	0.40±0.02	0.43±0.02
	0.41±0.02**	0.42±0.01**

\* Концентрация  $\text{NO}_2^-$  0.67 мг/л

\*\* Найдено методом добавок

Как видно 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 реактивом Грисса».

Несмотря на высокую селективность и хорошую повторяемость результатов скорость развития окраски ограничена медленной скоростью диазотирования СК и составляла 35-45 мин. Поэтому в ходе дальнейших исследований в качестве диазосоставляющей мы использовали антраниловую кислоту. При близких спектроскопических характеристиках образующегося под действием нитрит-ионов азокрасителя она позволяет в тех же условиях уменьшить время развития окраски до 20-25 мин. Отметим, что для твердофазно-спектрофотометрического определения это не носит принципиального характера, но для разработки ТФАР в виде индикаторных бумаг желательна скорость развития окраски не более 10 мин.

Нами предложены в качестве диазосоставляющих для определения нитрит-ионов 2,6-дихлорсульфаниловая и нитроортаниловая кислоты, способные диазотироваться и азосочетаться быстрее сульфаниловой и антраниловой кислот. Сравнительное изучение скорости развития окраски как закрепленных на

ионообменниках реагентов, так и их водных растворов позволяет их выстроить в ряд в порядке увеличения скорости развития окраски:

СК < антраниловая кислота < 2,6-дихлорсульфаниловая кислота < 4-нитроортаниловая кислота. Такое поведение диазосоставляющих хорошо согласуется с наблюдениями авторов, предложивших для определения нитрит-ионов совместно с ХК использовать 4-нитроанилин [2,6].

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

При разработке ТФАР на основе 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота и диазосоставляющих дополнительные возможности его применения обеспечивает закрепление реагентной композиции на поверхности целлюлозных бумаг модифицированных четвертичными аммониевыми группами. Мы получали целлюлозу модифицированную четвертичными аммониевыми группами путем взаимодействия реагента Жирара Т с моноальдегидцеллюлозой [125]. В результате целлюлоза приобретала свойства анионообменника.

Благодаря наличию у молекул соединений закрепляемых на целлюлозе с анионообменными свойствами диссоциированных анионных групп, предполагается преимущественно ионообменный характер адсорбции реагентов (Рисунки 25 и 26).

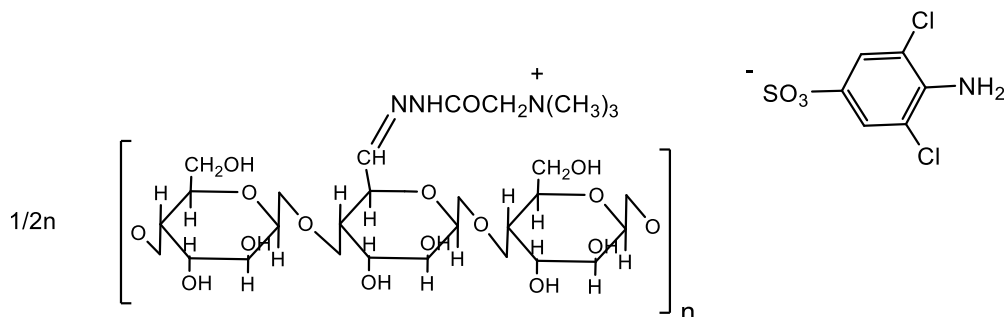


Рисунок 25 - Предполагаемая схема закрепления 2,6-дихлорсульфаниловой кислоты на поверхности целлюлозы, модифицированной четвертичными аммониевыми группами

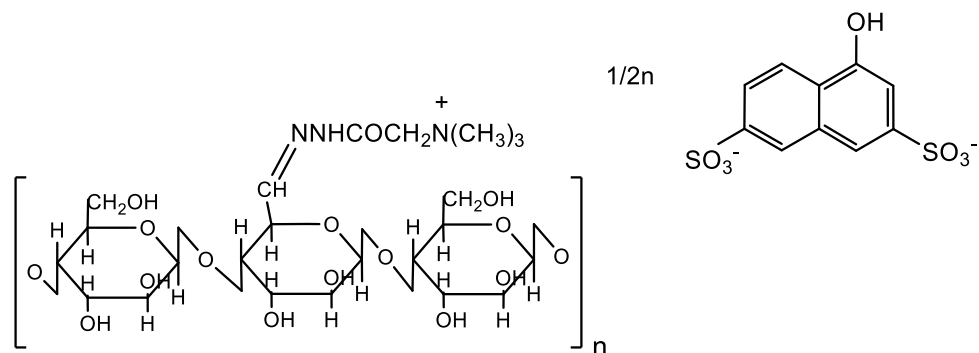


Рисунок 26- Предполагаемая схема закрепления 1-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты на поверхности целлюлозы, модифицированной четвертичными аммониевыми группами

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

Раствором аналита не смывается не только образующийся в результате реакции азокраситель, но и исходные азо- и диазо- составляющие, входящие в состав индикаторной композиции твердофазного реагента.

Схема процесса азосочетания 1-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты с диазонием 2,6-дихлорсульфаниловой кислоты, закрепленным на поверхности моноальдегидцеллюлозы, модифицированной молекулами реактива Жирара Т приведена на рисунке 27.

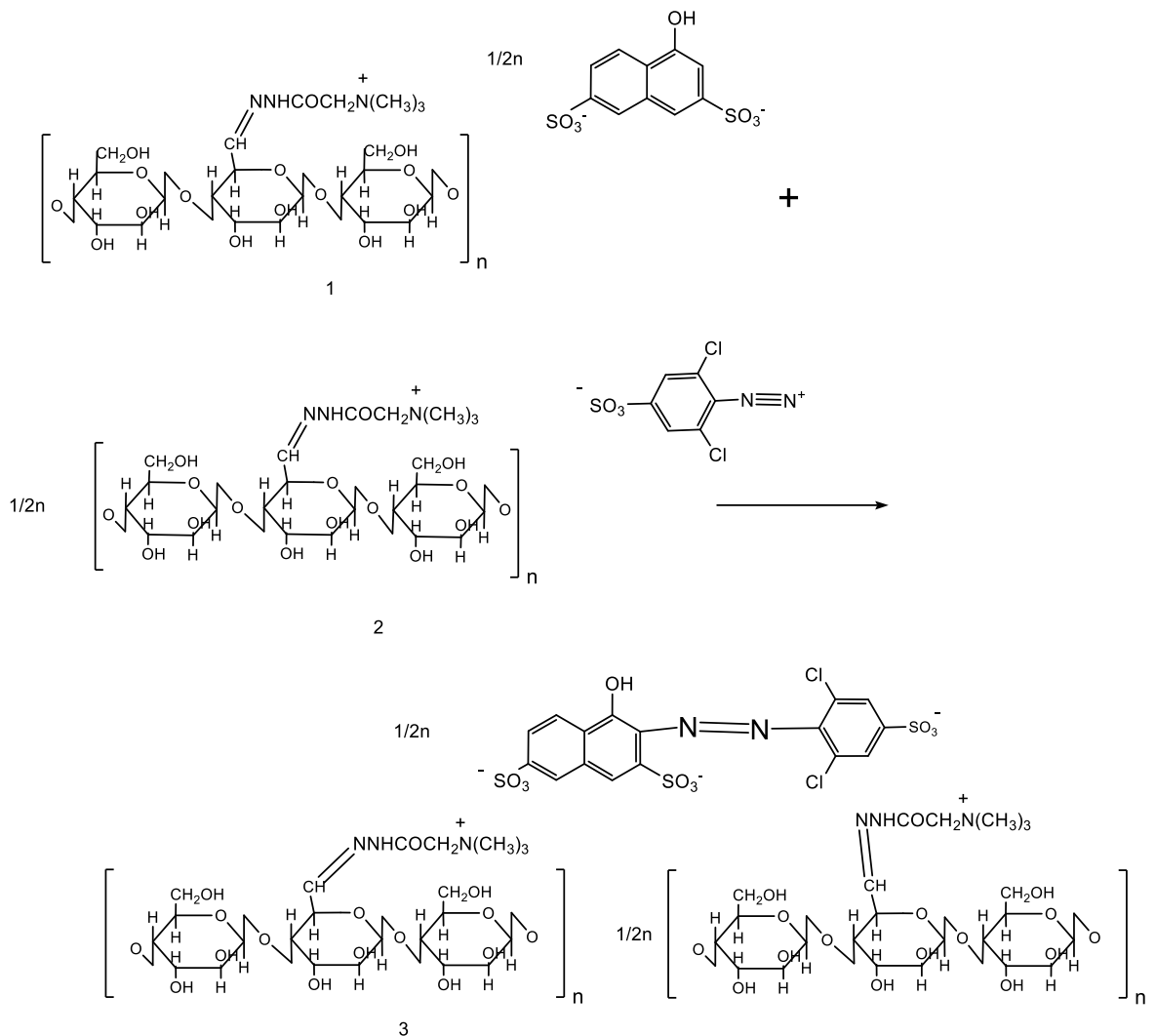


Рисунок 27 - Предполагаемая схема взаимодействия закрепленной 1-гидросинафталин-3,6-дисульфокислоты на поверхности целлюлозы, модифицированной четвертичными аммониевыми группами с образовавшимся катионом диазония

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 575 нм (Рисунок 28).

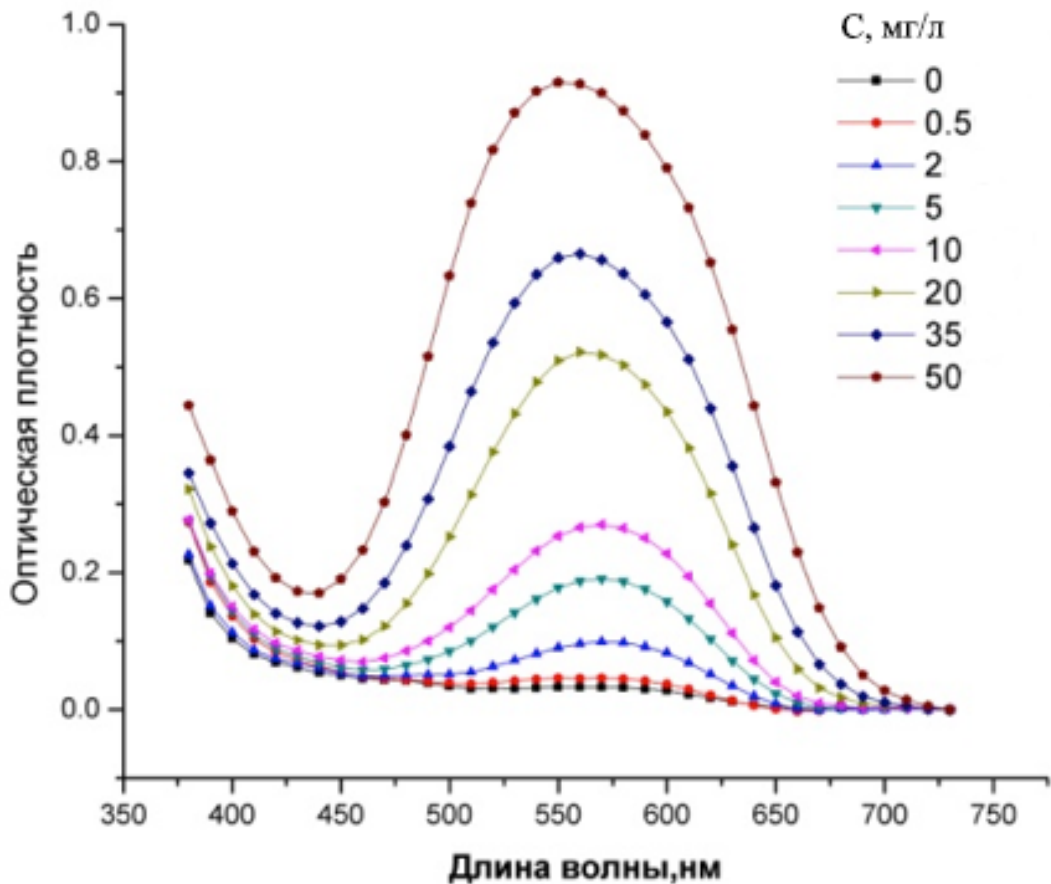


Рисунок 28- Спектры отражения реактивной индикаторной бумаги при различном содержании нитрита в градуировочном растворе.

Таким образом были синтезированы ТФАР, на основе содержащих сульфогруппы диазо- и азосоставляющих для определения нитрит-ионов в присутствии высоких содержаний хлоридов. Предложено закреплять двухкомпонентные композиции на анионообменниках с стирольно-дивинилбензольной матрицей поверхностях силикагеля и хроматографических бумаг с привитыми четвертичными аммониевыми группами. Были разработаны тест-методики на основе устойчивых индикаторных порошков и индикаторных бумаг с применением компактного мобильного сканера PlustekSmartPhoto P60 и переносного спектрофотометра "i1Pro". Нижняя граница определяемых содержаний визуального определения нитрит-ионов в жидких средах с использованием индикаторных бумаг составляет 0.5 мг/л, а при использовании

мобильного сканера PlustekSmartPhoto P60 и переносного спектрофотометра "i1Pro" – 0.2 мг/л. Спектрофотометрическое определение нитрит-ионов с применением индикаторных порошков и переносного спектрофотометра "i1Pro" возможно в широком диапазоне концентраций: 0.01-5 мг/л.

### **3.2. Твердофазные аналитические реагенты для определения суммы серосодержащих органических соединений в водной и углеводородной средах**

#### **3.2.1. Твердофазные аналитические реагенты на основе тиазиновых красителей для определения серосодержащих восстановителей в водных средах**

Создание ТФАР и аналитических средств на их основе для быстрого определения серосодержащих восстановителей в водных средах является важной задачей т.к. эти соединения токсичны и попадают в природные водоемы со стоками промышленных предприятий в больших количествах [111].

Серосодержащие восстановители оказывают на водные организмы и водоемы двойное вредное воздействие. Вследствие резкого снижения в воде кислорода меняются физико-химические свойства воды. Кроме того, серосодержащие восстановители оказывают на водные организмы комплексное токсическое действие, которое усиливается из-за снижения в воде содержания кислорода. Известно, что соли сернистой кислоты в подкисленной воде вызывают гибель рыб в концентрации  $\text{SO}_2$  0.5-1 мг /л. В нейтральной среде их токсические концентрации по  $\text{SO}_2$  для карпов, линей и золотых рыбок находятся в пределах 20 - 25 мг /л, а в жесткой воде - около 100 мг/л [135].

Вещества этой группы поступают в водоемы главным образом из целлюлозно-бумажных комбинатов в составе стоков: "сульфитного щелока" и "сульфатного щелока". В составе сульфитного щелока содержатся свободная сернистая кислота и ее соли. Он имеет кислую реакцию (рН 3–4.5). Сульфатный щелок имеет щелочную реакцию (рН 9-10) и кроме относительно малотоксичных

не обладающих восстановительными свойствами сульфатов содержит меркаптаны и сульфиды. Несмотря на это в настоящее время ПДК из серосодержащих восстановителей установлены только для сероводорода, сульфидов и некоторых индивидуальных серосодержащих соединений [135]. ПДК на сульфиты в водах в настоящее время не установлены.

При определении органических соединений часто используют окислительно-восстановительные реакции; из них, на наш взгляд, весьма перспективны реакции селективного окисления. Вследствие относительно более высокой селективности ( $E=+0.535$  В), чем у большинства окислителей, иод часто применяют для определения серосодержащих восстановителей [7, 8]. Образование триодида практически не отражается на окислительно-восстановительном потенциале системы ( $E=+0.536$  В) [7].

С целью создания ТФАР для определения серосодержащих соединений, обладающих восстановительной активностью, в качестве хромогенного реагента нами был выбран ионный ассоциат аниона триодида с красителем метеленовый голубой (МГ). Нами найдено, что устойчивый ионный ассоциат аниона триодида с катионным красителем МГ отличаются большей устойчивостью, чем растворы иода, обладает аналогичными аниону триодида редокс-свойствами [5] и малой растворимостью в воде (для  $\text{MГ}^+\text{I}_3^-$   $K_s = 5 \cdot 10^{-5}$ ), представляя собой ТФАР (Рисунок 31).

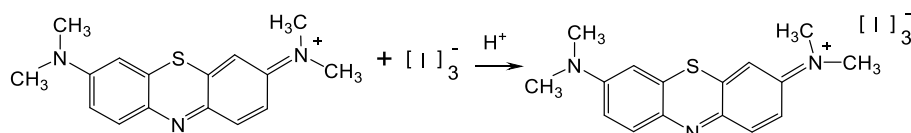


Рисунок 31 – Схема образования ионного ассоциата МГ с анионом триодида – твердофазного реагента для определения серосодержащих соединений в водной среде



В нейтральной и слабокислой среде ТФАР в виде ионного ассоциата реагирует с серосодержащими восстановителями с выделением водорастворимого катиона красителя синего цвета (Рисунок 32).

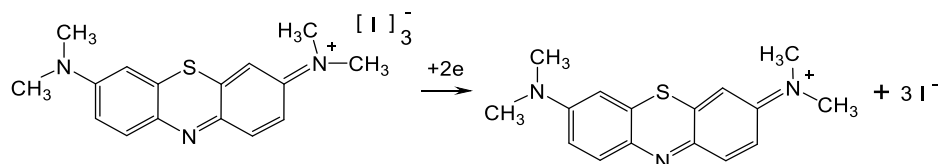
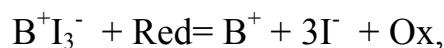


Рисунок 32 - Схема восстановления ионного ассоциата ТИМГ

Нами было показано, что и другие восстановители (сульфид-ион, тиосульфат-ион, этилксантагенат-ион, диэтилдитиокарбонинат-ион) стехиометрично реагируют с иодом в составе ионного ассоциата. Схема взаимодействия ТФАР на основе ионных ассоциатов тиазиновых красителей с ТИ с восстановителями представлена ниже:



где  $V^+$  - тиазиновый краситель.

Триодид восстанавливается с участием двух электронов, поэтому фактор эквивалентности тиазинового красителя, выделяющегося при разрушении ионного ассоциата, равен 1/2.

Изучены условия количественного взаимодействия восстановителей с ТФАР на основе ионного ассоциата  $MG^+ I_3^-$  и  $TG^+ I_3^-$  в водном растворе (рН 1-7) и удерживание красителей на различных сорбентах. За разрушением ионного ассоциата следили спектрофотометрически при длинах волн максимумов поглощения свободных красителей - метиленового голубого ( $\lambda_{\text{макс}} = 670$  нм) и толуидинового голубого ( $\lambda_{\text{макс}} = 635$  нм). После введения двадцатикратного по сравнению со стехиометрическим количеством реагента окраска развивается за 5-7 мин. Взаимодействие малорастворимых ионных ассоциатов:  $MG^+ I_3^-$  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 повышении кислотности ионный ассоциат частично диссоциирует, а при рН > 7.0 разлагаются с выделением свободных

красителей. Устойчивость  $\text{Mg}^+\text{I}_3^-$  и  $\text{Th I}_3^-$  при хранении в темноте различна:

$\text{Tg}^+\text{I}_3^-$  может храниться без изменения состава не более месяца, тогда как  $\text{Mg}^+\text{I}_3^-$  устойчив более полугода.

В связи с тем, что  $\text{Mg}$  образует с анионом трииодида устойчивый ионный ассоциат, для создания ТФАР было детально изучено взаимодействие восстановителей с  $\text{Mg}^+\text{I}_3^-$ . При изучении зависимости светопоглощения от концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$ , 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.

С целью создания индикаторных трубок для определения суммы серосодержащих восстановителей было изучено удерживание  $\text{Mg}$  на различных сорбентах. Основываясь на мнении авторов [2], что можно увеличить чувствительность метода подбором оптимальной природы поверхности, мы изучили возможность использования СГ-С16, Сг-SO<sub>3</sub>H и Силохрома С-120 в качестве матриц для ТФАР. Для этого через трубки ( $d=2.55\pm 0.05$  мм), наполненные этими сорбентами, пропускали  $5.4\cdot 10^{-4}$  М раствор  $\text{Mg}$ . При использовании СГ-С<sub>16</sub> наблюдается сильное размывание фронта окрашенной зоны и весьма низкая воспроизводимость длины окрашенных зон. В случае СГ-SO<sub>3</sub> наблюдали, напротив, очень четкие зоны, однако емкость сорбента по  $\text{Mg}$  слишком высока (10.5 ммоль/г). Мы остановили свой выбор на Силохроме С-120, отличавшимся меньшей емкостью (2.1 ммоль/г) и малым размыванием фронта окрашенных зон. Таким образом было показано, что для создания индикаторных трубок с максимальной чувствительностью следует использовать ТФАР с минимальной емкостью сорбента по  $\text{Mg}$  и высокой скоростью реакции

поверхности сорбента с МГ.

При пропускании растворов МГ через трубки с Силохромом С-120 отчетливо выделялись две зоны: равномерно окрашенная - “зона насыщения”, а впереди нее неравномерно окрашенная, частично размытая зона - “фронт сорбции”:

$$l_2 = l_1 + \Delta l$$

где  $l_2$  - длина всей окрашенной зоны,  $l_1$  - длина зоны насыщения,  $\Delta l$  - длина фронта адсорбции.

Данные о поведении ионного ассоциата  $Mg^{+}I_3^{-}$  и сорбционном поведении МГ положены в основу создания ИТ для определения восстановителей.

Нами были изучены зависимости длины окрашенной зоны от скорости потока анализируемого раствора, внутреннего диаметра ИТ, 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 33. Сложный вид зависимости, по-видимому, объясняется конкурентной сорбцией МГ и ТХ-100 из смеси. 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 33).

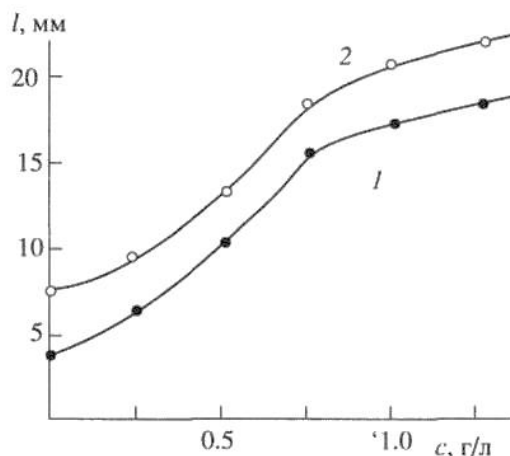


Рисунок 33- Зависимости длины окрашенных зон от содержания ТХ-100 в исходном растворе ( $d_{\text{трубки}}=2.5\text{мм}$ ,  $C_{\text{МГ}}=10.8 \cdot 10^{-4}\text{М}$ )

Способы измерения: 1 - по границе зоны насыщения; 2 - по границе фронта окрашенной зоны.

Было найдено наилучшее соотношение между объемом пробы и временем прокачки пробы через ИТ: оптимальная скорость потока пробы через трубку составила 0.23 мл/мин., небольшие колебания скорости потока пробы не влияли на длину окрашенной зоны, что соответствует прокачиванию 2 мл раствора за 8.5 мин. (Рисунок 34).

Нами было показано, 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 35). При использовании таких трубок необходим тщательный контроль за воспроизводимостью внутреннего диаметра всей серии измерений.

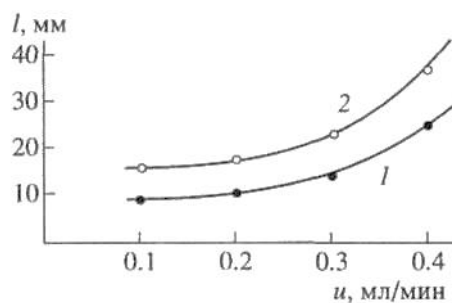


Рисунок 34 - Влияние скорости потока анализируемого раствора на длину окрашенной зоны в ИТ ( $c_{\text{МГ}} = 10.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $d_{\text{трубки}} = 2.5 \text{ мм}$ ) при определении суммы серосодержащих соединений при измерениях по границе зоны насыщения (1) и по границе фронта окрашенной зоны (2)

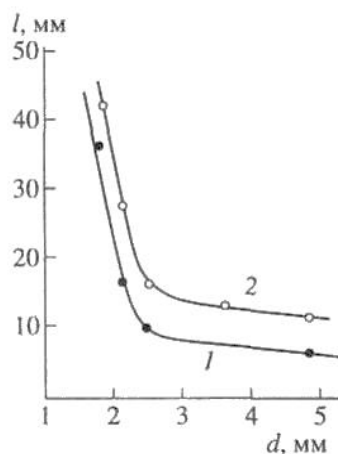


Рисунок 35 - Зависимости длины окрашенных зон от внутреннего диаметра ИТ при определении суммы восстановителей ( $C_{\text{МГ}} = 10.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $v = 0.23 \text{ мл/мин}$ )  
Способы измерения: 1 - по границе зоны насыщения; 2 - по границе фронта окрашенной зоны.

В оптимальных условиях определения изучена зависимость длины окрашенных зон от концентрации восстановителей. Области линейных зависимостей для трубок различного диаметра приведены на рисунке 36. Длину окрашенных зон можно измерять по границам зон  $l_1$  или  $l_2$ .

На длину окрашенной зоны не влияют: электролиты при ионной силе до 0.2 моль/л, содержание катионов железа(II,III), в 100 кратном количестве, меди(II) в 5

кратном количестве, анионов сульфата, ортофосфата, хлорида, нитрата в 1000-кратных количествах по отношению к аналиту, оксикислот (конц. до 20 г/л).

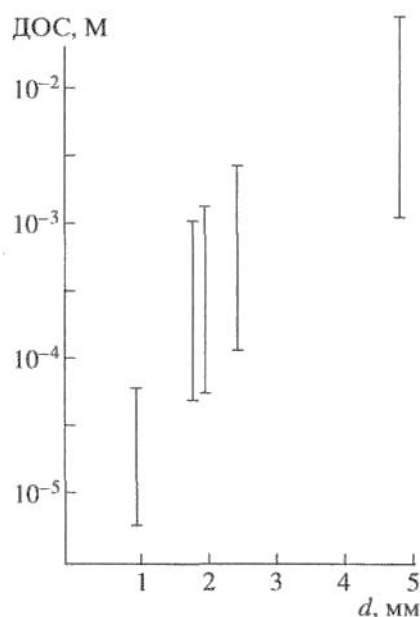


Рисунок 36 - Влияние внутреннего диаметра трубок на ДОС серосодержащих соединений

С использованием созданных ИТ 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 16 - Результаты определения суммы серосодержащих восстановителей в сточной воде ИТ (n=3, P=0.95)

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

### **3.2.2. Твердофазные аналитические реагенты на основе хлоранила, закрепленного на силикагеле для определения суммы серосодержащих органических соединений в углеводородных средах**

Определение серосодержащих органических соединений в нефтепродуктах, особенно в топливах и бензинах, представляет собой весьма актуальную задачу. Присутствие этих соединений в топливах при сжигании загрязняет атмосферу, выделяя оксиды серы, вызывая экологические проблемы. В связи с этим законодательством вводится жесткое нормирование содержания серосодержащих веществ в различных видах топлива. Так в настоящее время содержание серосодержащих соединений (в пересчете на общую серу) в бензинах и дизельном топливе согласно Техническому регламенту Таможенного союза [157] допускается не более 10 мг/кг. Однако контроль этих показателей в настоящее время может осуществляться только в условиях стационарной лаборатории и требует дорогостоящего оборудования. В данной работе были найдены подходы к разработке ТФАР для определения суммарного содержания серосодержащих соединений в углеводородных средах и создан тест-метод на его основе.

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 гидроксилированный силикагель.

Известно, что сильный  $\pi$ -акцептор – тетрахлор-*p*-бензохинон (хлоранил) способен образовывать окрашенные молекулярные комплексы со многими ароматическими и полиароматическими соединениями [131] (Рисунок 37). Поэтому в настоящее время в химическом анализе хлоранил нашел применение только для определения ароматических аминов [132].

Нами 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,

производными тиофена, бензотиофена и дибензотиофена. Предполагаемый состав окрашенного комплекса хлоранила и дибензотиофена представлен на рисунке 38.

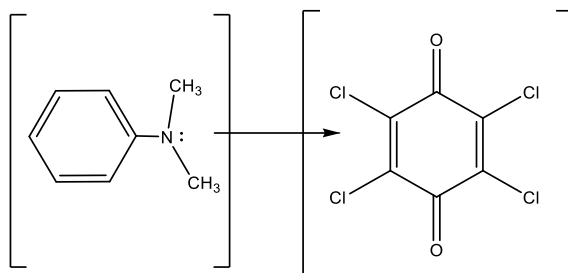


Рисунок 37 – Молекулярный комплекс хлоранила с N,N-диметиланилином

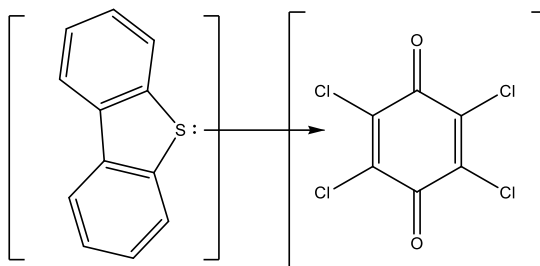


Рисунок 38 – Предполагаемый молекулярный комплекс хлоранила с дибензотиофеном.

С целью создания ТФАР для определения серосодержащих соединений в углеводородных средах необходимо было сравнить максимумы поглощения комплексов хлоранила с ароматическими и серосодержащими соединениями. Данные спектроскопического изучения комплексов хлоранила с производными бензола проведены в работе [133] (Таблица 17).

Нами было показано, что максимумы поглощения молекулярных комплексов хлоранила с серосодержащими соединениями находятся в характерном интервале длин волн 510-530 нм: максимум светопоглощения дибензотиофена наблюдается при длине волны 510 нм (Рисунок 39), додекантиола (Рисунок 40) и метилфенилсульфида (Рисунок 41) наблюдается при



длине волны 530 нм. Для других производных тиофена максимум поглощения находится в том же интервале длин волн.

Таблица 17 – Максимумы полос переноса заряда электронных спектров комплексов п-хлоранила и донорных компонент, адаптировано из [133]

Донор	Максимум полосы переноса заряда, нм	
	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
Бензол	345	339- 340-347
Толуол	365	375
Этилбензол	-	375
н-Пропилбензол	-	376
Изопропилбензол	-	372
н-Бутилбензол		378
4-Изопропилтолуол	-	433
4-Изопропилтолуол	-	350
о-Ксилол	389	403-405
м-Ксилол	389	410
п-Ксилол	407	425, 429, 429
п-Ксилол		350
Мезитилен	415	425, 426, 429, 429, 440
1,2,4-Триметилбензол	-	427
Дурол		440, 472, 475-488
Дурол	-	420
1,2,3,4-Тетраметилбензол	-	486
1,2,3,4-Тетраметилбензол		420
Пентаметилбензол	-	490 -493
Гексаметилбензол	515 -517	510 -521
Гексаэтилбензол	-	470
Стирол	-	423
		428
Стирол	-	349
4-Метилстирол	-	466
а-Метилстирол	442	448
Р-Метилстирол	-	471
Р-Метилстирол	-	365
Р-Бромстирол	-	411

Р-Бромстирол	-	365
4-Метоксистирол	-	521
4-Диметиламинобензилиденанилин	436	-
Анизол	440	448
	437	448
	460	452
		459
Анизол	337	
		342
		343
		345
4-Метиланизол	-	485
Фенетол (этоксibenзол)	455	459
1,2-Диметоксибензол	510	510
1,3-Диметоксибензол	-	500
1,3-Диметоксибензол	-	430
1,4-Диметоксибензол	-	545
		549
1,4-Диметоксибензол	-	345
		350
Дифениловый эфир	457	-
4,4'-Дитолиловый эфир	484	-
4-Диметиламинобензальдегид	604	Нр
4,4'-Бис(диметиламино)бензофенон	640	Нр
Дифениламин	642	646
	652	652
	660	652
Дифениламин	380	390
N-Метиланилин	590	590
		595
N-Этиланилин	605	-
NN-Диметиланилин	654	676
	667	668
	667	
	675	
N,N-Диметиланилин	385	381
N,N-Диэтиланилин	744	730
N,N-Диэтиланилин	392	391
^^4-Триметиланилин	680	-
4-Бром-N,N-диметиланилин	674	-
	680	
N,N-Диметил-п-анизидин	730	-
	735	
Ди(4-толил)амин	740	-
Ди(4-метоксифенил)амин	800	-
Ди(4-бромфенил)амин	630	-
Ди(4-метоксифенил)метиламин	750	-
Дифенилсульфид		512
N-Метилфенотиазин	686	-
N-Этилфенотиазин	670	-
N-Пропилфенотиазин	675	-
N-Ацетилфенотиазин	662	-
N-Ацетил-3,7-дибромфенотиазин	656	-

N-Метил-3,7-дихлорфенотиазин	715	-
N-Метил-3,7-дибромфенотиазин	710	-
Фторбензол	346	450
2-Фтортолуол	362	362
Хлорбензол	-	308
2-Хлортолуол	-	357
3-Хлортолуол	-	355
4-Хлортолуол	-	388
		395
4-Хлорстирол	-	425
Бромбензол		307
3-Бромтолуол		355
4-Бромтолуол		402
Дифенилгидразон бензальдегида	648	-
Дифенилгидразон 4-бромбензальдегида	609	-
Дифенилгидразон 4-метоксибензальдегида	645	-
Дифенилгидразон 4-хлорбензальдегида	609	-
Дифенилгидразон 2-иодбензальдегида	597	-

При этом максимумы поглощения молекулярных комплексов хлоранила с ароматическими соединениями находятся за границей или на границе видимого интервала длин волн (Таблица 17), 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.

Определение серосодержащих соединений в углеводородных средах методом ТФС было проведено для всех типов серосодержащих органических соединений на примере додекантиола, метилфенилсульфида, дибензотиофена. Нами было показано, что оптическая плотность твердофазного реагента на основе хлоранила при нанесении на него раствора серосодержащего анализа изменяется пропорционально концентрации в широком диапазоне содержаний (10-100 мг/кг).

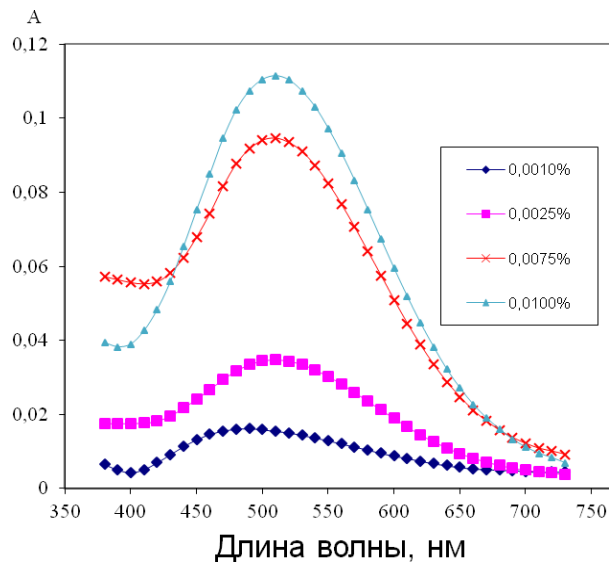


Рисунок 39 - Спектры поглощения продуктов взаимодействия дибензотиофена с хлоранилом зарегистрированные портативным спектрофотометром i1Pro

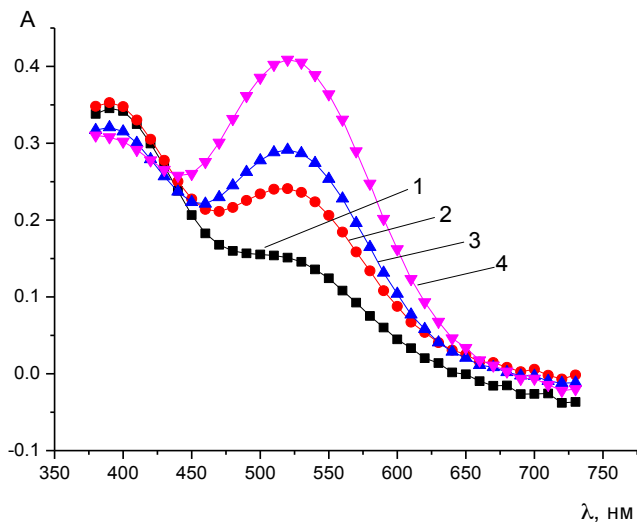


Рисунок 40 - Спектры поглощения продуктов взаимодействия додекантиола с хлоранилом зарегистрированные портативным спектрофотометром i1Pro. Содержание общей серы, мг/кг: 1- 50 ; 2-100; 3-150; 4-200.

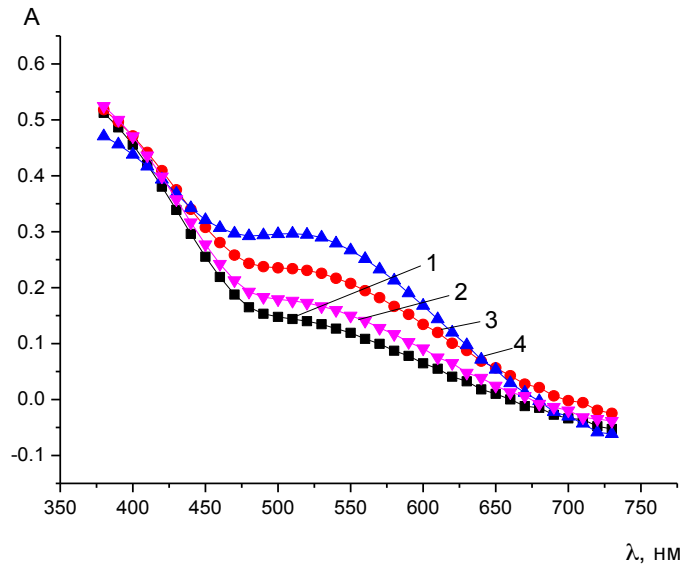


Рисунок 41 - Спектры поглощения продуктов взаимодействия метилфенилсульфида с хлоранилом зарегистрированные портативным спектрофотометром i1Pro. Содержание общей серы, мг/кг: 1- 50; 2-100; 3-150; 4- 200.

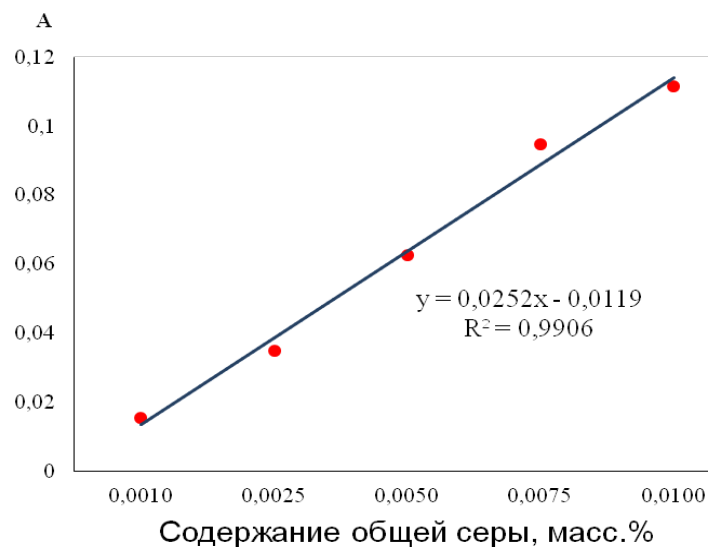


Рисунок 42 - Градуировочная зависимость для определения общей серы по дибензтиофену с использованием портативного спектрофотометра i1Pro.

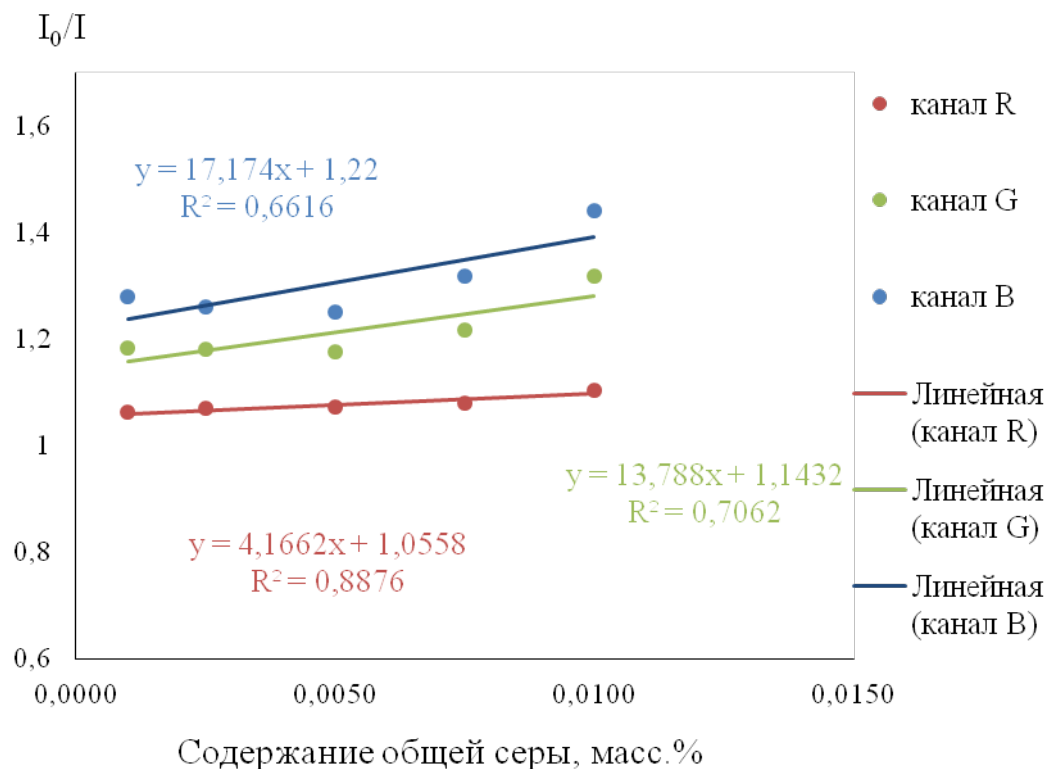


Рисунок 43 – Содержание общей серы по дибензтиофену с использованием сканера

\*\*\*

При использовании ИТ с внутренним диаметром 2 мм наполненных разработанным ТФАР, можно определять 0.005-0.02% серосодержащих соединений, что вдвое чувствительнее, чем с использованием спектрофотометра, так как при использовании ИТ происходит концентрирование аналита на поверхности ТФАР по мере поднятия в трубке анализируемого раствора. Однако при использовании трубок интервал линейности градуировочного графика существенно уже, чем в случае спектроскопических измерений. Нами было проведено определение суммы серосодержащих соединений в углеводородных средах с использованием разработанных тест-средств и метода РФА, результаты представлены в Таблице 18.

Таблица 18 – Сравнение РФА и разработанных тест-средств определения суммарной серы в углеводородных средах

Метод	Диапазон определяемых содержание, мг/кг	Относительная ошибка определения n=3, P=0.95 %
Метод РФА («Спектроскан S»)	6.3-13.8 9.22-107.8	33-15 5-4
ТФАР, Измерения спектрофотометром i1Pro	10-200	50-10
ИТ	5-20	50-20

Таким образом, был создан ТФАР, позволяющий проводить определение суммарного содержания серосодержащих соединений в углеводородных средах в диапазоне содержаний 10-200 мг/кг с использованием портативного спектрофотометра и 5-20 мг/л с использованием ИТ, с относительной ошибкой определения 10-50% и 20-50% соответственно. Как видно из Таблицы 18 разработанные методы имеют вполне сопоставимые характеристики с известным рентгенофлуоресцентным методом (ГОСТ 32139-2013).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны новые хромогенные ТФАР на основе 4,4-диаминодифенила (бензидина), закрепленного на матрице эпоксицеллюлозы и N,N-диэтил-п-фенилендиамина, закрепленного на матрице Диасорб-Сульфо, позволяющие определять активный хлор в водной среде. Разработана методика определения активного хлора на месте отбора проб (ДОС 0.05 – 3.0 мг/л).
2. Создан новый ТФАР на основе композиции, состоящей из ХК и СК, закрепленных на стирольно-дивинилбензольных 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 ТФС (ДОС 0.01-5 мг/л).
4. Разработаны новые ТФАР на основе трииодида МГ для определения в водных средах суммы серосодержащих восстановителей (ДОС  $5 \cdot 10^{-6}$  -  $5 \cdot 10^{-1}$  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. %).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Эдиториал УРСС, 2006. 302 с.
3. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 180-197.
4. Кузнецов В.В., Шереметьев С.В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 303-311.
5. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей. // Рос. хим. ж. 2008. Т. 52. № 2. С. 7-16.
6. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.. Вода. Индикаторные системы. М.: Изд-во ВИНТИ, Эконикс, 2002. 264 с.
7. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т.69. №3. С. 203-217.
8. Morosanova E. L, Velikorodnyi A.A., Zolotov Yu. A. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples // Fresenius' J. Anal. Chem., 1998, №3, P. 305-308.
9. L. P. Loginova, O. Y. Konovalova. Test films for test-determinations on the base of reagents, immobilized in gelatinous gel// Talanta. 2008. N 77. P. 915-923
10. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
11. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектрометрическое

определение циркония и хрома(VI) из одной пробы на двухслойном носителе реагентами арсеназо III и 1,5-дифенилкарбазидом. Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 2. С. 130.

12. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. сорбционно-спектроскопическое определение циркония реагентом арсеназо III на волокнистом ионообменнике ПАНВ-КУ-2. Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 573

13. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. комплексообразование щелочноземельных элементов с бисазозамещенными хромотроповой кислоты на волокнистых ионообменниках. Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 1. С. 18-24.

14. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Возможности волокнистых ионообменных материалов при определении сульфат-ионов по цветным реакциям бария с органическими реагентами на твердой фазе. Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 7. С. 683-686.

15. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Колосова И.Ю. Тест-метод для определения магния с электростатически иммобилизованным реагентом магнезон иреа Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 12. С. 5-7.

16. Savvin S.B., Mikhailova A.V., Kuznetsov V.V., Ermolenko Y.V., Chernikova I.Y. Green approaches to colorimetric monitoring of calcium in water. Pure and Applied Chemistry. 2009. Т. 81. № 11. С. 2123-2129.

17. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Черникова И.Ю., Шереметьев С.В. Чувствительные элементы с иммобилизованным арсеназо III для определения кальция в водах и пищевых продуктах. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 18-20.

18. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических тест-методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге. Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 829-837.

19. Амелин В.Г. Ди- и триаминотриарилметановые реагенты, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, в

химических тест-методах анализа. Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 327-329.

20. Амелин В.Г., Чернова О.Б. Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуолом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах. Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 8. С. 873-879.

21. Амелин В.Г., Ганькова О.Б. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных пав. Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 318-323.

22. Ларин Г.М., Островская В.М., Зверева Г.А., Маньшиев Д.А., Цыганков А.В., Минин В.В. Комплексы меди с полидентатными гетарилформазирилцеллюлозами Координационная химия. 2006. Т. 32. № 1. С. 36-41.

23. Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунов И.Н. Применение твердофазной системы "силикагель-гетарилформазирил" для сорбционноаналитического определения ионов токсичных металлов. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 205-213.

24. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А., Главатских С.П., Липунов И.Н. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазириновыми группировками. Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 354-363.

25. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазириновыми группировками. Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 383-390.

26. Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Липунов И.Н. Цветные реакции пиримидинилформазиринов с ионами металлов в растворе и на твердом носителе. Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 6. С. 986-991.

27. Ляпунов И.Н., Сигейкин Г.И., Первова И.Г., Ляпунова Г.Н. Твердофазные

реагенты с формазановыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды. Российский химический журнал. 2006. Т. 50. №5 С. 64-69.

28. Дедкова В.П., Швеева О.П., Гречников А.А. Комплексообразование малонатов титана (IV) с фенилфлуороном и 2,7-дихлорхромотроповой кислотой на твердой фазе ПАНВ-АВ-17. Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1271.

29. Амелин В.Г., Абраменкова О.И. 2,3,7-триоксифлуороны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов Журн.аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1217-1226.

30. Амелин В.Г., Абраменкова О.И. Тест-определение молибдена(VI) с использованием фенилфлуорона, иммобилизованного на целлюлозной ткани Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 12. С. 1316-1318.

31. Амелин В.Г., Колодкин И.С. Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для экспрессного тест-определения нитрит-ионов, нитратов и ароматических аминов. // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. № 2. С.206-212.

32. Тертых В.А., Беякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991. 261 с.

33. Островская В. М., Васияров Г. Г., Марченко Д. Ю., Абдуллин Ф.Н., Ермаков В. А. Способ получения кремнеземальдегидов RU 2400468 27.09.2010 Бюл. № 27.

34. Zolotov Yu. A., Ivanov V.M., Amelin Test methods for extra-laboratory analysis // Trends. Anal. Chem. 2002. V.21. №4. P. 302-319.

35. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа.- М.: Едиториал, 2002. 304 с.

36. 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. 590-594.

37. Брыкина Г.Д., Смирнов И.П. Твердофазно-спектрофотометрическое

определение алюминия с реагентом антразохром // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. №3. С. 271-273.

38. Kostenko E.E. Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials 2003. V10. №4. P. 671-674.

39. Jain V.K., Sait S.S., Shrivastav P., Agarwal Y.K. Application of chelate forming resin amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper (II), zinc (II) and lead (II). // Talanta. 1997. V. 45. № 2. P. 397-404.

40. Lemos V.A., Santos J.S., Nunes L.S., Carvalho M.B., Baliza P.X., Yamaki R.T. Amberlite XAD-2 functionalized with nitroso R salt: synthesis and application in an on-line system for preconcentration of cobalt. // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 494. № 1-2. P. 87-95.

41. Saxena R., Singh A.K., Rathore D.P.S. Salicylic acid functionalized polystyrene sorbent amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc (II) and lead (II) by using atomic absorption spectrometry. // Analyst. 1995. V. 120. № 2. P. 403-405.

42. Tewari P.K., Singh A.K. Thiosalicylic acid-immobilised amberlite XAD-2: metal sorption behavior and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. // Analyst. 2000. V. 125. № 12. P. 2350-2355.

43. Tewari P.K., Singh A.K. Preconcentration of lead with amberlite XAD-2 amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2002. V. 56. № 4. P. 735-744.

44. Lemos V.A., Baliza P.X., Yamaki R.T., Rocha M.E., Alves A.P.O. Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry. // Talanta. 2003. V. 61. № 5. P. 675 - 682.

45. Dmitrienko S.G., Zolotov Yu. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications // Russian Chemical Review. 2002. № 2. P. 159-174.

46. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.

Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41-66.

47. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема, М.: ИКЦ Академкнига. 2004. 208 с.

48. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Максимов Н.Г., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием кремнезема с функциональными группами нитрозо-Р-соли и нитрозо-Н-соли // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 1. С. 50-56.

49. Дидух С.Л., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов. // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 49-56.

50. Morosanova M.A., Morosanova E.I., Anisimov D.I., Zolotov Yu.A.. Using silica-titania xerogels for solid phase spectrophotometric determination of fluoride in oral hygiene products. // Current Analytical Chemistry. 2015. V. 11. № 4. P. 291-299.

51. Morosanova E.I. Silica and silica-titania sol-gel materials: synthesis and analytical application. // Talanta. 2012. V. 102. P. 114-122.

52. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. Кремний-титановые ксерогели: получение и использование для определения аскорбиновой кислоты и полифенолов. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 17.

53. Моросанова Е.И. Способ получения диоксида кремния, модифицированного молибдофосфорным гетерополисоединением, и индикаторная трубка. Патент на изобретение. RUS 2326049. 18.07.2006.

54. L. P. Loginova, O. Y. Konovalova. Test films for test-determinations on the base of reagents, immobilized in gelatinous gel. // Talanta. V. 77. 2008. P. 915–918.

55. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Комплексообразование молибдена(VI) и вольфрама(VI) с пирокатехиновым фиолетовым и фенилфлуороном на твердой фазе. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 2. С.

122.

56. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. последовательная сорбция молибдена(VI) и хрома(VI) из одной пробы на волокнистом материале, наполненном анионообменником, и определение на твердой фазе фенилфлуороном и дифенилкарбазидом. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 7. С. 640.

57. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Определение тиосульфат-ионов по реакции комплексообразования тиосульфата свинца с 4-(2-пиридилазо)резорцином на твердой фазе ПАНВ-АВ-17. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 12. С. 1265-1268.

58. Починок Т.Б., Островская В.М., Тарасова П.В., Хадеева В.В., Артюх Е.В., Перегудов А.С. Использование тонкослойных сорбентов на основе пирогаллолового красного для тест-определения свинца. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2010. № 3. С. 37-42.

59. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Гребенюк Н.Н., Островская В.М. Экспрессное определение ионов меди (I,II) с помощью реактивной индикаторной бумаги. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 2. С. 216-220.

60. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Ostrovskaya V.M., Anaev E.K., Zolotov Y.A. Use of polyurethane foam and 3-hydroxy-7,8-benzo-1,2,3,4- tetrahydroquinoline for determination of nitrite by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008. Т. 391. № 5. P. 1977-1982.

61. Островская В.М., Цыганков А.В., Прокопенко О.А., Буряк А.К., Решетняк Е.А., Никитина Н.А. Определение нитрит-ионов тест-полосами на основе 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолина. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 8. С. 866-872.

62. Островская В.М., Прокопенко О.А., Нефедов С.Е., Шишкин Ю.Л. Способ фотометрического определения нитрит-ионов в жидкой среде. Патент на



изобретение RUS 2265828 26.02.2004.

63. Островская В.М. реактивная индикаторная полоса для определения нитрат-ионов "РИП-нитрат-тест". Патент на изобретение RUS 2009486.
64. Ostrovskaya V.M., Tsygankov A.V., Nefedov S.E., Prokopenko O.A., Reshetnyak E.A. Synthesis and structures of 3-hydroxy-6-(*r*-phenylazo)-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydroquinolines as products of analytical test reactions for nitrite and nitrate anions. // Russian Chemical Bulletin. 2006. Т. 55. № 6. P. 1066-1070.
65. Ostrovskaya V.M. New test tools for determination of trace metals using polydentate cellulose. // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1998. Т. 361. № 3. P. 303-305.
66. Островская В. М., Прокопенко О. А., Уткин А. С. Реагентная индикаторная трубка на основе хромогенных дисперсных кремнезёмов RU 2 521 368 27.06.2014 Бюл. № 18
67. Родионов П.В., Веселова И.А., Шеховцова Т.Н. Оптические сенсоры для определения фенольных соединений различного строения. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 11. С. 1044.
68. Кузнецов В.В., Шереметьев С.В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 303-311.
69. Ermolenko Y.V., Novikova N.G., Tsareva E.G. Functional material based on polyvinylalcohol hydrogel for absorption spectrophotometry. // Fibre Chemistry. 2012. V. 44. № 2. P. 106-110.
70. Колосова И.Ю., Ермоленко Ю.В. Сорбционные свойства желатиновой хромогенсодержащей матрицы. // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 1 (106). С. 80-85.
71. Ермоленко Ю.В., Новикова Н.Г., Царева Е.Г. Композиционный органо-неорганический функциональный материал на основе поливинилового спирта для твердофазной спектрофотометрии. // Успехи в химии и химической технологии.

2010. Т. 24. № 1 (106). С. 94-99.

72. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице. // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20 № 1 С. 330-336.

73. Новикова Н.Г., Ермоленко Ю.В., Кузнецов В.В., Строкова Н.Г., Соколовская А.П. Тест-определение кобальта(II) и железа(III) с использованием концентрирования в полимерных гелях. Возможности и перспективы практического применения. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 39-43.

74. Амелин В.Г. Третьяков А.А. Пластины для тонкослойной хроматографии с адсорбционно закрепленными реагентами в химических тест-методах анализа. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 3. С. 291-296.

75. Амелин В.Г., Колодкин И.С. Способ определения нитратов и нитрит-ионов тест-методом. Патент на изобретение RUS 2173851 14.07.1999.

76. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.

77. Braun T., Farag A.B. Foam chromatography. Solid foams as supports in column chromatography. // Talanta. 1972. V. 19. № 6. P. 828-830.

78. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 180-197.

79. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Концентрирование микрокомпонентов на пенополиуретановых сорбентах. / Глава в кн. Химический анализ: на пути к совершенству под ред. Ю.А. Золотова. Кафедра аналитической химии Московского университета М.: Ленанд. 2015. С. 70-81.

80. Dmitrienko S.G., Gurariy E.Ya. Estimation of the polyurethane foam hydrophobicity. // Mendeleev Comm. 1999. № 1. P. 32-33.

81. Dmitrienko S.G., Gurariy E.Ya., Nosov R.E., Zolotov Yu.A. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry. // *Anal. Lett.* 2001. V. 34. № 3. P. 425-438.
82. Dmitrienko S.G., Pyatkova L.N., Myshak E.N., Runov V.K. Sorption of Sodium Dodecylsulfate and Cetyltrimethylammonium Bromide by Polyurethane Foams. // *Mendeleev Comm.* 1996. № 4. P. 137-139.
83. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Pyatkova L.N. An empirical relationship between distribution coefficients of phenols by polyurethane foams and their octanol-water distribution constants and pKa values. // *Talanta.* 1999. V. 49. № 3. P. 309-318.
84. Медведева О.М., Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Иванов А.А., Шпигун О.А. Сорбция ароматических карбоновых кислот на пенополиуретанах. // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 1. С. 25-27.
85. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Мышак Е.Н., Рунов В.К. Сорбция родаминовых красителей пенополиуретанами. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 7. С. 1295-1297.
86. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Малиновская Н.В., Рунов В.К. Сорбция сульффталеиновых красителей пенополиуретанами. // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 4. С. 709-712.
87. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu.A. Sorption-photometric Determination of Phenols with Polyurethane Foams. // *Chem. Anal. (Warsaw).* 1995. V. 40. № 1. P. 291-298.
88. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Бахаева Л.П., Рунов В.К., Золотов Ю.А. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Применение пенополиуретанов и сульффталеиновых красителей для определения катионных поверхностно-активных веществ. // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 5. С. 493-497.
89. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Сорбция ионных ассоциатов на пенополиуретанах и ее применение в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа. // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 10. С. 1036-1042.

90. Dmitrienko S.G., Sviridova O.A., Pyatkova L.N., Myshak E.N., Shelmenkova O.V., Zolotov Yu.A. Chemical reactions of terminal groups in polyurethane foams. // *Mendeleev. Comm.* 2000. № 6. P. 244-245.
91. Dmitrienko S.G., Sviridova O.A., Pyatkova L.N., Zhukova V.A., Zolotov Yu.A. Rapid determination of free active chlorine in water by diffuse reflectance spectroscopy after reaction with polyurethane foams. // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 405. № 1-2. P. 231.
92. Дмитриенко С.Г., Свиридова О.А., Белоусова С.Б., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Определение нитрит-ионов с применением пенополиуретанов. // *Завод. лаб.* 2000. Т. 66. № 2. С. 10-13.
93. Свиридова О.М., Дмитриенко С.Г., Сенявин В.М., Бадакова С.А. Исследование хемосорбционных процессов с участием пенополиуретанов методом ИК- спектроскопии. // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2002. Т. 43 № 3. С. 150-154.
94. Dmitrienko S.G., Sviridova O.A., Pyatkova L.N., Senyavin V.M. Polyurethane foams as solid chromogenic reagents for diffuse reflectance spectroscopy. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 374. № 3. P. 361-368.
95. El-Shahat M.F., Moawed E.A., Zaid M.A.A. The chromatographic behavior of group (IIB) metal ions on polyurethane foam functionalized with 8-hydroxyquinoline. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 378. № 2. P. 470-478.
96. Moawed E.A. Synthesis and application of Alizarin red S bonded polyurethane foam for separation and preconcentration of trace amounts of some metal ions in wastewater. // *J. Indian Chem. Soc.* 2004. V. 81. № 5. P. 395-401.
97. Moawed E.A., Zaid M.A.A., El-Shahat M.F. Preparation, characterization and applications of polyurethane foam functionalized with resorcinol for quantitative separation and determination of silver(I) and mercury(II) from tap and wastewater. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2004. V. 84. № 12. P. 935-946.
98. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Свиридова О.А., Апяри В.В. Определение нитрит-ионов и нитратов с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения. // *Партнеры и конкуренты.* 2004. №2. С. 23-27.

99. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусакова Н.Н. Конденсация п-диметиламинокоричного альдегида с анилином и его замещенными в мицеллярных средах. // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75. № 2. С. 288-294.
100. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Гусакова Н.Н. Аналитические возможности реакций первичных ароматических аминов с п-диметиламинокоричным альдегидом в присутствии ионов и мицелл ПАВ. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 5. С. 471-478.
101. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Assessment of condensation of aromatic aldehydes with polyurethane foam for their determination in waters by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2009. V. 89. № 8. P. 775-783.
102. Dmitrienko S.G., Khatuntseva L.N., Apyari V.V. and Zolotov Yu.A. Azocoupling Reactions of Polyurethane Foams (PUF) and Their Applications in Chemical Analysis. // Chem. Anal. (Warsaw). 2005. V.50. P. 327-337.
103. Под ред. Венкатарамана К. Химия синтетических красителей, пер. с англ. Л.: Химия, 1974 - 1977. Т. 3-6.
104. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат. 1960. 363 с.
105. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия. 1970. 343 с.
106. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия. 1994. 847 с.
107. Казицына Л.А. Проблемы органической химии. М.: МГУ. 1970. С. 86.
108. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. Л.: Химия. 1972. 159 с.
109. Динабург М.С. Светочувствительные диазосоединения и их применение. М.: Химия. 1964. 256 с.
110. Курбансахетов Х.К., Оразмурадов А.О., Зулъфигаров О.С. Использование реакций образования диазоаминосоединений для экстракционного концентрирования и определения ароматических аминов в водах. // Укр. хим. ж. 1990. Т. 56. № 5. С. 513-518.
111. Пилипенко А.Т., Курбансахетов Х.К., Зулъфигаров О.С., Оразмурадов А.О. Ультрафильтрационное концентрирование первичных ароматических аминов в

виде диазоаминосоединений и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в присутствии одноатомных фенолов. // Завод. лаб. 1993. Т. 59. № 2. С. 9-16.

112. Зульфигаров О.С., Юрченко В.В., Пилипенко А.Т. Взаимодействие диазокатионов с азофенолами // Укр. хим. ж. 1989. Т. 55. № 3. С. 265-270.

113. Schroen M., Brase S. Polymer-bound diazonium salts for the synthesis diazoacetic esters. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 12186-12192.

114. Brase S., Kobberling J., Enders D., Wang M., Lazny R., Brandtner S. Triazines as robust and simple linkers for amines in solid-phase organic synthesis. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 11. P. 2105-2108.

115. В.М. Островская Патент RU 2095779. Устройство для определения микроколичеств веществ. Опубл. в Б.И. 1997, № 31.

116. Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В. и др. Имобилизованные ферменты. М.: Высшая школа. 1987. 159 с.

117. Xu Y.-H., Yoshida T., Kanoh S., Motoi M. Preparation and diazo-coupling of the pendant spacer-separated aniline residue based on a polyoxetane network. // React. Funct. Polym. 1998. V. 37. P. 65-70.

118. Schneider J., Fanter D., Bauer M., Schomburg C., Wohrle D., Schulz-Ekloff G. Preparation and optical transparency of composite materials from methacrylate ester copolymers and faujasites with an embedded azo dye. // Micropor. Mesopor. Mat. 2000. V. 39. № 1 - 2. P. 257-263.

119. Beltrani T., Bosch M., Centore R., Concilio S., Gunter P., Sirigu A. Nonlinear optical properties of polymers containing a new azophenylbenzoxazole chromophore // Polymer. 2001. V. 42. P. 4025-4029.

120. Norwitz G., Keliher P.N. Spectrophotometric determination of aromatic amines by the diazotization-coupling technique with 8-amino-1-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid and N-(1-naphthyl)ethylenediamine as the coupling agents. // Anal. Chem. 1982. V. 54. № 4. P. 807-809.

121. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Zhigulyev A.V., Runov V.K., Zolotov Yu.A. Sorption- Photometric Determination of 1-Naphthol with Polyurethane Foams. // Anal.

Lett. 1997. V. 30. № 14. P. 2527-2540.

122. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия. 1974. 360 с.

123. Miro M., Frebzel W., Corda V., Estela J.M. Determination of ultratraces of nitrite by solid-phase preconcentration using a novel flow-through spectrophotometric optrode. // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 437. № 1. P.55-65.

124. Norwitz G., Keliher P. Study of organic interferences in the spectrophotometric determination of nitrite using composite diazotisation-coupling reagents. // *Analyst*. 1986. V. 111. № 9. P. 1033-1037.

125. Tarafder P.K., Ratnora. D.P.S. Spectrophotometric determination of nitrite in water. // *Analyst*. 1988. V. 113. № 7. P. 1073-1076.

126. Ивкова Т.И., Панталер Р.П., Городилова Л.И. Фотометрические методы определения нитрат- и нитрит-ионов в оксидах кадмия и вольфрама. // *Высокочистые вещества*. 1993. № 6. С. 127-132.

127. Gu X., Zhou T., Qi D. Determination of trace nitrite ion in water by spectrophotometric method after preconcentration on an organic solvent-soluble membrane filter. // *Talanta*. 1996. V. 43. № 2. P. 169-175.

128. Werner W. Zum nachweis von nitrat uber die bildung von azofarbstoffen. // *Fr. Z. Anal. Chem.* 1983. V. 315. № 4. P. 357-358.

129. Abbas M.N., Mostafa G.A. Determination of traces of nitrite and nitrate in water by solid phase spectrophotometry. // *Anal. Chim. Acta*. 2000. V.410. №2. P.185-192.

130. Amin D. Determination of nitrite ion using the reaction with 4-aminobenzotrifluoride and 1-naphthol. // *Analyst*. 1986. V. 111. № 11. P. 1335-1337.

131. Flamerz S., Bashir W.A. Spectrophotometric method for the determination of trace levels of nitrite in waters. // *Analyst*. 1985. V. 110. № 12. P. 1513-1515.

132. Wu Q.-F., Liu P.-F. Spectrophotometric determination of micro amounts of nitrite in water and soil. // *Talanta*. 1983. V. 30. № 5. P. 374-376.

133. Chaube A., Baveja A., Gupta V. Extractive spectrophotometric determination of nitrite in polluted waters. // *Anal. Chim. Acta*. 1982. V. 143. № 1. P. 273-276.

134. Revanasiddappa N., Kumar K., Bilwa M. A facile spectrophotometric

determination of nitrite using diazotization with p-nitroaniline and coupling with acetyl acetone. // *Microchim. Acta*. 2001. V. 137. № 3. P. 249-253.

135. Szekely E. Colorimetric determination of nitrites with p-diaminodiphenylsulphone - diphenylamine as reagent. // *Talanta*. 1968. V. 15. № 8. P. 795-801.

136. Марченко Д.Ю., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания для определения нитрит-ионов методом твердофазной спектроскопии. // *Журн. аналит. химии*. 1997. V. 52. №1. С. 17-21.

137. Dasgupta P.K. A self-coupling diazotizing reagent for nitrite. // *Anal. Lett.* 1984. V. 17. № 10. P. 1005-1008.

138. Sulaiman S.T., Amin D. Spectrophotometric determination of nitrite. // *Microchem. J.* 1984. V. 29. № 3. P. 307-310.

139. Колотов С.И., Ларионова Л.В. Фотометрическое определение нитратов, нитрит-ионов и оксидов азота в водных растворах с применением дифениламина. // *Завод. лаб.* 1988. Т. 54. № 7. С. 21-23.

140. Satake M., Wang G-F. Spectrophotometric determination of nitrite in environmental waters using column preconcentration on biphenyl. // *Microchim. Acta*. 1996. V. 124. № 3. P. 241-250.

141. Horita K., Wang G.-F., Satake M. Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in soil and water samples with a diazotizable aromatic amine and coupling agent using column preconcentration on naphthalene supported with ion-pair of tetradecyldimethylbenzylammonium and iodide. // *Anal. Chim. Acta*. 1997. V. 350. № 3. P. 295-303.

142. Satake M., Wang G.-F. Spectrophotometric determination of nitrite in natural waters using diazotization-coupling method with column preconcentration on naphthalene supported with ion-pair of tetradecyldimethylbenzyl-ammonium and iodide. // *Anal. Bioanal. Chem.* 1997. V. 357. № 4. P. 433-438.

143. Wang G.-F., Satake M., Horita K. Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in water and some fruit samples using column preconcentration. // *Talanta*. 1997. V. 46. № 4. P. 671-678.



144. Crutchfield J., Burton H.R. Improved method for the quantification of nitrite in plant materials. // *Anal. Lett.* 1989. V. 22. № 3. P. 555-571.
145. Pai Su-C, Yang C.C.G. Formation kinetics of the pink azo dye in the determination of nitrite in natural waters. // *Anal. Chim. Acta.* 1990. V. 232. № 2. P. 345-349.
146. Nakashima S., Yagi M., Zenki M., Takahashi A., Toei K. Spectrophotometric determination of nitrite in natural waters by flow injection analysis. // *Anal. Chim. Acta.* 1983. V. 155. № 1. P. 263-268.
147. Chaurasia A., Verma K.K. Flow injection spectrophotometric determination of nitrite. // *Talanta.* 1994. V. 41. № 8. P. 1275-1279.
148. Кузнецов В.В., Земятова С.В. Проточно-инжекционная спектрофотометрия нитрит-ионов на основе реакций диазотирования азиновых красителей. // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 7. С. 710-718.
149. Miro M., Cladera A., Estela Y.M., Cerda V. Sequential injection spectrophotometric analysis of nitrite in natural waters using an on-line solid-phase extraction and preconcentration method. // *Analyst.* 2000. V. 125. № 5. P. 943-948.
150. Mousavi M.F., Jabbari A., Nouroozi S. A sensitive flow-injection method for determination of trace amounts of nitrite. // *Talanta.* 1998. V. 45. № 6. P. 1247-1253.
151. Diallo S., Bastard Ph., Prognon P., Dauphin C., Hamon M. A new spectrofluorimetric microdetermination of nitrite in water after derivatization with 4-methyl-7-aminocoumarin. // *Talanta.* 1996. V. 43. № 3. P. 359-364.
152. Kawakami T., Ygarashi S. Highly sensitive spectrophotometric determination of nitrite ion using 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphine for application to natural waters. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 333. № 2. P. 175-180.
153. Апыри V.V., Дмитриенко S.G., Ostrovskaya V.M., Anaev E.Kh., Zolotov Yu.A. Use of polyurethane foam and 3-hydroxy-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline for determination of nitrite by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 391. № 5. P. 1977-1982.
154. Апыри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с

использованием пенополиуретана. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. №1. С. 36-42.

155. Островская В.М., Цыганков А.В., Нефедов С.Е., Прокопенко О.А., Решетняк Е.А. Синтез и строение 3-гидрокси-6-фенилазо)-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов - продуктов аналитических тест-реакций на нитрит- и нитрат-анионы. // Изв. РАН. Сер. химич. 2006. № 6. Р. 1-5.

156. Технический регламент Таможенного союза "О безопасности мяса и мясной продукции". Статья 15 «Требования к процессу производства мясной продукции». 2013.

157. Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011).

158. Беляева Е.И., Зрелова Л.В., Марченко Д.Ю., Дедов А.Г. Цветометрическое определение N-метиланилина в углеводородных средах // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 78.

159. Дедов А.Г., Перевертайло Н.Г., Некрасова В.В. и др. // Заводск. лаборатория. 2012. Т. 78. № 2. С. 75.

160. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе // Москва БИНОМ. Лаб. знаний 2007, 711с.

161. Химченко С.В., Эпириандова С.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе // Lambert Academic Publishing. 2014. 200 с.

162. Чеботарев А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В., Ефимова И .С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии // Методы и объекты химического анализа. 2014. Т. 9. № 1. С. 4-11.

163. Иванов В.М., Моногарова О.В., Осколок К.В. Возможности и перспективы развития цветометрического метода в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 10. С. 1011-1025.

164. Кумпаненко И.В., Роцин 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.
165. Марченко Д.Ю., Моросанова Е.И., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Тест-средства на основе иммобилизованных зеленого Биндшедлера и п,п-диэтил-п-фенилендиамина для экспрессного определения активного хлора в воде. // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 5. С. 519-523.
166. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия. // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 484-491.
167. 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.

## **Приложение 1**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
имени И.М. ГУБКИНА»

### **Методики выполнения измерений (МВИ)**

**Метод определения содержания остаточного активного  
(общего) хлора на месте отбора проб**

Москва 2017 г.

## 1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей МВИ применены следующие термины и определения, соответствующие стандарту ГОСТ Р 55683-2013:

**1.1 остаточный свободный хлор (free chlorine):** Хлор, представленный в форме хлорноватистой кислоты, гипохлорит-ионов или элементарного растворенного хлора.

**1.2 остаточный связанный хлор (combined chlorine):** Хлор, представленный в форме хлораминов (моноклорамина, дихлорамина и трихлорида азота) и хлорированных органических азотсодержащих производных.

**1.3 остаточный активный (общий) хлор (total chlorine, *synonym* - total residual chlorine):** Суммарное содержание остаточного свободного и остаточного связанного хлора.

## **2. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

Настоящие МВИ распространяются на питьевую воду (в том числе воду бассейнов) и устанавливает метод определения массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора от 0.05 до 3.0 мг/дм<sup>3</sup> на месте отбора проб.

## **3. ОТБОР ПРОБ**

Отбор проб воды проводят по ГОСТ 31861 и ГОСТ 31862. Объем отобранной пробы должен быть не менее 500 см<sup>3</sup> воды. Пробы воды для определения массовой концентрации остаточного активного хлора не консервируют, определение следует проводить как можно скорее.

## **4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА**

Метод основан на количественном окислении иодида калия активным хлором до иода в кислой среде (рН 4.5-6.2), который реагирует с твердофазным реагентом в индикаторной трубке на основе N,N-диэтил-п-фенилендиамина на силикагеле с привитыми сульфогруппами. Длина окрашенной зоны, образующейся в индикаторной трубке при опускании ее в анализируемый раствор пропорциональна концентрации активного хлора.

## **5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ**

Весы, обеспечивающие точность взвешивания со значением среднего квадратического отклонения (СКО), не превышающим 0.3 мг, и с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 0.6$  мг и весы с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 10.0$  мг по ГОСТ Р 53228. рН-метр любого типа, обеспечивающий измерение рН с погрешностью не более  $\pm 0.1$  рН,

Колбы мерные 2-1000-2 по ГОСТ1770,

Цилиндры мерные 1-10-2, 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 или любого другого исполнения по ГОСТ 1770,

Пипетки градуированные 1-1-2-5, 1-1-2-10 или других типов и исполнений по ГОСТ 29227,

Дозаторы пипеточные переменного объема от 1 до 5 см<sup>3</sup> и от 2 до 10 см<sup>3</sup> с погрешностью дозирования не более  $\pm 1\%$  по ГОСТ 28311,

Секундомер механический 2 класса точности,

Стандартный образец (далее - СО) массовой концентрации активного хлора или имитирующий его стандартный образец состава водного раствора иодата калия, например ГСО 7105-94, с относительной погрешностью аттестованного значения не более  $\pm 3\%$ ,

Стаканы ВН-50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 23932-79м

Мешалка магнитная любого типа

Сушильный шкаф с термометром, обеспечивающий нагрев в диапазоне температур 60-120°С с погрешностью не более 5°С,

Стеклянные трубки с внутренним диаметром 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5 мм, внешним диаметром от 3 до 5 мм и длиной 50 мм,

Ручной дозатор переменной вместимости на 0.05-1.0 см<sup>3</sup>,

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026,

Силикагель с привитыми сульфогруппами производства ООО «БиоХимМак СТ» или аналогичный по характеристикам, размер частиц 40-60 мкм

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709,

Калий йодистый (далее - иодид калия) по ГОСТ 4232, х.ч,

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х.ч,

Натрий уксуснокислый 3-водный (тригидрат ацетата натрия) по ГОСТ 199, ч.д.а.,

Натрий углекислый (далее - карбонат натрия) по ГОСТ 83, х.ч.

*Примечание* - Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, в том числе импортные, с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

## **6. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах средств измерений и вспомогательного оборудования.

### **6.1. Приготовление растворов**

#### **6.1.1. Приготовление раствора иодида калия с массовой долей 25%**

250 г иодида калия, проверенного по 6.2, растворяют в 750 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла - не более 3 мес.

#### **6.1.2. Приготовление раствора иодида калия с массовой долей 10%**

Раствор готовят путем растворения 10.00 г иодида калия, в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды или разбавлением в 2.5 раза раствора по 6.1.1. Для этого, в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят 400 см<sup>3</sup> раствора иодида калия по 6.1.1. и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора в емкости из темного стекла - не более 3 мес.

#### **6.1.3. Приготовление раствора уксусной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>**

В мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> растворяют 57 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты в 600-700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.



Срок хранения раствора в стеклянной емкости - не более 6 мес.

#### **6.1.4. Приготовление ацетатного буферного раствора pH (5,5±0,1)**

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят 82 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты, приготовленного по 6.1.3, добавляют 13.35 г тригидрата ацетата натрия (CH<sub>3</sub>COONa•3H<sub>2</sub>O) и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора в стеклянной емкости - не более 3 мес.

#### **6.2. Контроль качества иодида калия**

Иодид калия проверяют по ГОСТ 4232 (подраздел 3.5) на соответствие требованиям и нормам, предъявляемым к данному реактиву.

### **7. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА**

К растворам приготовленным из стандартного образца хлора в диапазоне содержаний 0.05-3.0 мг/л активного хлора., объемом 1 см<sup>3</sup>, добавляют 0.5 см<sup>3</sup> 0.1М буферного раствора (pH 5.5), 0.5 см<sup>3</sup> 0.1 М KI, перемешивали и пропускают через индикаторную трубку со скоростью 0.23 см<sup>3</sup>/мин. с помощью перистальтического насоса или медицинского шприца. Длину окрашенной зоны индикаторной трубки измеряют немедленно.

### **8. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

К анализируемой пробе, объемом 1 см<sup>3</sup>, добавляют 0.5 см<sup>3</sup> 0.1 М буферного раствора (pH 5.5), 0.5 см<sup>3</sup> 0.1 М KI, перемешивали и пропускают через индикаторную трубку со скоростью 0.23 см<sup>3</sup>/мин. с помощью перистальтического насоса или медицинского шприца. Длину окрашенной зоны индикаторной трубки измеряют немедленно. Концентрацию активного хлора находят по заранее построенному градуировочному графику. График линеен в диапазоне концентраций 0.05-3.0 мг/ дм<sup>3</sup> активного хлора. Для проверки правильности методики использовали метод добавок.

## 9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию остаточного активного (общего) хлора в пробе анализируемой воды на месте отбора, мг/дм<sup>3</sup>, определяют по длине окрашенной зоны.

За окончательный результат определения массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора в пробе воды принимают значение, найденное по градуировочному графику.

Численное значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение характеристики погрешности, вычисленное в мг/дм<sup>3</sup> и округленное до двух значащих цифр.

## 10. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности 0.95 (Таблица 1).

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора, мг/дм	Предел повторяемости (относительное значение расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при P=0.95), %	Предел воспроизводимости (относительное значение расхождения между двумя единичными результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P=0.95), %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), %
Менее 0.15	50	95	75
От 0.15 до 0.40 включ.	20	39	30
Св. 0.40 " 1.5 "	14	34	25
" 1.5 " 2.0 "	8	25	20

## Примечания

1. Значение предела повторяемости используют для внутреннего контроля качества результатов измерений.
2. Установленные численные значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности при коэффициенте охвата  $k = 2$ .

## 11. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 11.1 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или [1], используя методы контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости и (или) воспроизводимости и контроля стабильности правильности рутинного анализа. Средство контроля готовят из СО и анализируют в соответствии с требованиями раздела 8.

При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значения относительного стандартного отклонения повторяемости и относительного стандартного отклонения воспроизводимости, приведенные в Таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики стабильности результатов анализа

Диапазон измерений массовой концентрации остаточного активного(общего) хлора, мг/дм	Относительное стандартное отклонение повторяемости ч, %	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %
Менее 0.15	9	18
От 0.15 до 0.40 включ.	7	14
Св. 0.40 " 1.5 "	5	12
" 1.5 " 2.0 "	3	9

При неудовлетворительных результатах контроля, например превышение предела

действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов и проверяют работу оператора.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с рекомендациями, приведенными в [1], раздел 6.

### **11.2. Оперативный контроль точности результатов измерений**

При внедрении методики в практику работы лаборатории проводят контроль точности результатов измерений массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора.

Образец для контроля точности готовят из СО (см. раздел 6) и анализируют в соответствии с требованиями раздела 8.

Полученный результат измерений массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора, мг/дм<sup>3</sup>, не должен отличаться от значения массовой концентрации активного хлора в образце для контроля, рассчитанного по процедуре приготовления, мг/дм<sup>3</sup>, на величину норматива оперативного контроля точности:

$$|X - \mu| \cdot 100\% < K \cdot \mu \quad (6)$$

Значения норматива оперативного контроля точности:

=50% в диапазоне от 0.005 до 0.15 мг/дм<sup>3</sup> включительно;

=30% в диапазоне от 0.15 до 0.40 мг/дм<sup>3</sup> включительно;

=25% в диапазоне св. 0.40 до 1.5 мг/дм<sup>3</sup> включительно;

=20% в диапазоне св. 1.5 до 2.0 мг/дм<sup>3</sup> включительно.

При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. В случае повторного превышения норматива выясняют причины,

приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры для их устранения.

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода определения.

Результаты измерений массовой концентрации остаточного активного (общего) хлора, мг/дм<sup>3</sup>, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

$$X \pm \Delta \text{ либо } X \pm U, \quad (7)$$

где  $\Delta$  - абсолютная погрешность измерений массовой концентрации остаточного активного хлора ( $= 0.95$ ), мг/дм<sup>3</sup>, рассчитываемая по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X, \quad (8)$$

где  $\delta$  - относительная погрешность измерения массовой концентрации остаточного активного хлора по таблице 1, %;

$U$  - расширенная неопределенность при коэффициенте охвата  $= 2$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитываемая по формуле:

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн}} \cdot X, \quad (9)$$

где  $U_{\text{отн}}$  - расширенная неопределенность (в процентах) при коэффициенте охвата  $= 2$  по таблице 1.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$X \pm \Delta_{\text{лаб}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (10)$$

при условии  $\Delta_{\text{лаб}} < \Delta$ , где  $\Delta_{\text{лаб}}$  - значение показателя точности измерений (границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$X \pm U_{\text{лаб}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (11)$$

при условии  $U_{\text{лаб}} < U$ , где  $U_{\text{лаб}}$  - значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом [2] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

## БИБЛИОГРАФИЯ

[1] РМГ 76-2004 Рекомендации по межгосударственной стандартизации "Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа".

[2] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях". 2-е издание, 2000, пер. с англ. - СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.

**Приложение 2.**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
имени И.М. ГУБКИНА»

**МЕТОДИКА  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ  
СОЕДИНЕНИЙ  
В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВАХ**

Москва, 2017 г.



Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой доли серы в жидких углеводородных средах в диапазоне содержаний 10-200 мг/дм<sup>3</sup> с использованием мобильного спектрофотометра и 5-20 мг/л с использованием индикаторных трубок, с относительной ошибкой определения 10-50% и 20-50%, соответственно.

## 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений, с погрешностями, не превышающими (с доверительной вероятностью  $P=0.95$ ) значений, приведенных в Таблице 1.

Таблица 1. Относительные ошибки определения серы в углеводородных средах по методу 1 и методу 2

Метод измерений	Диапазон массовой доли серы, %	Относительная ошибка определения ( $P=0.95$ ), %
Метод1	$5 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	20-50
Метод2	$1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$	10-50

## 2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся по методу 1 или методу 2.

Метод 1 основан на линейном характере зависимости длины окрашенной зоны в индикаторной трубке с твердофазным реагентом от концентрации серосодержащих органических соединений в исходном углеводородном растворе. Измерения длины окрашенной зоны проводят измерительной линейкой с ценой деления 1 мм.

Метод 2 основан на измерении оптического отклика окрашенных соединений, образующихся при реакции серосодержащих органических соединений с твердофазным реагентом на основе хлоранила, закрепленного на матрице гидроксильированного силикагеля. Измерения проводятся с использованием отражательного спектрофотометра. Максимумы поглощения окрашенных соединений серосодержащих веществ на поверхности твердофазного реагента представлены в Таблице 1.

### **3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

Спектрофотометр с отражательной приставкой или отражательный спектрофотометр любого типа, обеспечивающий спектральное разрешение не хуже 10 нм и имеющего апертуру оптического пучка не более 6 мм. Для выполнения измерений пригоден так же полиграфический спектрофотометр X-RITE i1Pro (США) при наличии поверки производителем.

Линейка по ГОСТ 427-75,

Весы лабораторные ВЛР-200М по ГОСТ24104-88 2 класса точности,

Бюксы КШ24/12,

Пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292,

Стаканы ВН-50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 23932-79,

Мешалка магнитная любого типа,

Сушильный шкаф с термометром, обеспечивающий нагрев в диапазоне температур 60-120°С с погрешностью не более 5°С,

Стеклянные трубки с внутренним диаметром 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5 мм, внешним диаметром от 3 до 5 мм и длиной 50 мм,

Ручной дозатор переменной вместимости на 0.05-1.0 см<sup>3</sup>,

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026,

Силикагель гидроксिलированный, размер частиц 40-60 мкм,

Хлоранил, ч.д.а.,

Хлороформ, ч.д.а.,

Гексан, ч.д.а.

### **4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

4.1. При проведении анализа следует руководствоваться инструкцией «Основные правила безопасной работы в лаборатории»

4.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.4.009

## **5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

Все работы может проводить химик-инженер или химик-лаборант, освоивший данную методику.

## **6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

Температура окружающего воздуха:  $20 \pm 5^\circ \text{C}$ ,

Относительная влажность:  $80 \pm 5\%$ ,

Атмосферное давление:  $84 \div 106$  кПа.

## **7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

### **7.1. Получение твердофазных реагентов путем закрепления хлоранила на гидроксилированном силикагеле**

10 г гидроксилированного силикагеля помещают в фарфоровую чашку, добавляют 10-100 г 0.1%-ного раствора хлоранила в трихлорметане. Полученную суспензию перемешивают в течение 10 мин., затем растворитель осторожно упаривают при перемешивании до получения однородно-окрашенной густой массы, после чего высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $60-80^\circ \text{C}$ .

Контроль содержания хлоранила до и после сушки осуществлялся путем титрования тиосульфатом иода, количественно выделяющегося при реакции хлоранила с иодидом калия в среде разбавленной серной кислоты, содержание хлоранила в индикаторном порошке соответствовало введенному количеству и не уменьшалось в процессе приготовления индикаторного порошка.

### **7.2. Приготовление индикаторных трубок.**

Для изготовления индикаторных трубок применяли стеклянные трубки с внутренним диаметром 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5 мм, внешним диаметром от 3 до 5 мм и длиной 50 мм. Индикаторные трубки заполняли твердофазными реагентами сухим способом. В качестве ограничителей для столбика твердофазного

реагента, проницаемых для жидкости использовали пробки из волокна ФПСВ толщиной 1 мм.

### 7.3. Приготовление растворов для градуировки.

Приготовление растворов для градуировки и модельные растворы серосодержащих органических соединений осуществлялось путем введения точных навесок известного количества данных веществ в гексан (Таблица 2).

Таблица 2 – Состав приготовленных растворов серосодержащих соединений для приготовления градуировочных и модельных растворов

Определяемое вещество	Растворитель	Концентрации растворов, %
Тиофен	Гексан	0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Бензтиофен		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Дибензотиофен		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Метилфенилсульфид		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100
Додекантиол		0.0010; 0.0025; 0.0050; 0.0075; 0.0100

### 7.4. Подготовка к измерению величины оптического отклика твердофазного реагента.

Измерение величины оптического отклика на поверхности твердофазного реагента проводят с использованием отражательного спектрофотометра, например портативного спектрофотометра "i1Pro", позволяющего благодаря особой геометрии портативной оптической схемы измерять условные коэффициенты отражения и условную оптическую плотность ( $A$ ) в диапазоне 380-730 нм с шагом от 3.5 до 10 нм в зависимости от используемого программного обеспечения. В качестве драйвера для работы со спектрофотометром применяли хорошо зарекомендовавший себя ARGYLL.

## **8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.**

**8.1. Метод 1. Определение серосодержащих соединений в углеводородных средах с использованием индикаторных трубок, заполненных ТФР на основе хлоранила, закрепленного на гидроксिलированном силикагеле.**

Через индикаторную трубку, заполненную модифицированным гидроксилированным силикагелем (содержание на носителе хлоранила 0.05%), в течение 5 минут пропускают с помощью шприца 2.0 мл пробы анализируемого бензина. Через 10 минут линейкой измеряют длину окрашенной в красный или фиолетовый цвет зоны индикаторной трубки, затем по предварительно полученной градуировочной прямой определяют концентрацию серы в топливе. Длина окрашенной зоны индикаторной трубки пропорциональна концентрации серосодержащих веществ в диапазоне 10-200 мг/кг (способ 1).

Индикаторную трубку заполненную твердофазным реагентом на основе гидроксилированного силикагеля (содержание на носителе хлоранила 2%) погружают в пробу анализируемого бензина. При этом проба поднимается по столбику сорбента за счет капиллярных сил без принудительного прокачивания раствора. Через 10 минут линейкой измеряют длину окрашенной в красный или фиолетовый цвет зоны индикаторной трубки, затем по предварительно полученной градуировочной прямой (таблица 8) определяют концентрацию серы в топливе. Длина окрашенной зоны пропорциональна концентрации серосодержащих веществ в диапазоне 20-200 мг/кг (способ 2).

**8.2. Метод 2. Определение серосодержащих соединений в углеводородных средах с использованием спектофотометра и ТФР на основе хлоранила, закрепленного на гидроксилированном силикагеле.**

Аналитический отклик образующихся на поверхности окрашенных соединений, измеряли портативным спектрофотометром i1Pro. Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по белой политетрафторэтиленовой подложке, на которой проводили последующие измерения.

На поверхность твердофазного реагента, на основе хлоранила, закрепленного наносили исследуемую пробу. Условную оптическую плотность ( $A$ ) образцов измеряли через 10 минут при длине волны, соответствующей максимальному поглощению окрашенного соединения, образованного на поверхности порошка.

Затем концентрацию серосодержащих органических соединений в пробе вычисляли по предварительно построенному градуировочному графику.

### **8.2.1. Построение градуировочной зависимости концентрации серосодержащих органических соединений в растворе от условной оптической плотности ( $A$ ).**

Готовят серию модельных растворов серосодержащих органических соединений с различными концентрациями в гексане (Таблица 2) . Далее путем разбавления готовят растворы с меньшей концентрацией. Растворы наносят на индикаторные порошки. Условную оптическую плотность определяют для каждой концентрации при длине волны, соответствующей максимальному поглощению окрашенного соединения в диапазоне 480-530 нм.

Условную оптическую плотность  $A$  для контрольного образца (индикаторного порошка с нанесенной на поверхность углеводородной матрицей, свободной от сероорганических соединений) определяют относительно белой подложки, а для образцов после контакта с раствором аналита – относительно контрольного образца. Строят градуировочную зависимость концентрации сероорганических соединений в растворе от условной оптической плотности ( $A$ ).

### **8.2.2. Определение концентрации серосодержащих органических соединений в жидких углеводородных средах.**

Пробы углеводородов отбирают по ГОСТ 52659-2006 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб.

При проведении определения по Методу 1 придерживаются условий, изложенных в п. 8.1., при проведении определения по Методу 2 придерживаются

условий, изложенных в п. 8.2. В случае превышения диапазона определяемых содержаний серосодержащих веществ в пробе, пробу разбавляют гексаном до соответствия содержания серы в пробе диапазону определяемых содержаний и повторно проводят определение.

## **9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.**

Для двух последовательных определений, проведенных по одной градуировочной характеристике, получают два значения массовой доли серы  $X_1$  и  $X_2$  в пробе испытуемого продукта.

Рассчитывают среднее арифметическое:

$$X_{cp}=(X_1+X_2)/2,$$

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$(X \pm \Delta)\%, P=0.95.$$

## Приложения

Таблица 1 - Примеры определения суммарной серы в различных объектах

№	Объект исследования (проба)	Разработанным методом	Найдено, мг/кг	Относительная ошибка определения (n=3, P=0.95), %	Найдено методом РФА, г/кг (ГОСТ ISO 20846-2012)
1	Автомобильный бензин	Индикаторная трубка, по способу 1	10.0±2.5	25	10.0±0.1
2	Автомобильный бензин	Индикаторная трубка, по способу 2	20.0±3.0	15	20.0±0.2
2	Дизельное топливо	Индикаторная трубка, по способу 1	98±12	12	96.0±0.5
3	Модельный раствор с содержанием серы 50 мг/кг	Индикаторная трубка, по способу 2	50±7	14	50.0±0.2
4	Модельный раствор с содержанием серы 200 мг/кг	Индикаторная трубка, по способу 1	215	7.5	200±1.0
5	Модельный раствор с содержанием серы 200 мг/кг	Индикаторная трубка, по способу 2	180	10	200±1.0

Таблица 2 – Сравнение РФА и разработанных тест-средств определения суммарной серы в углеводородных средах

Метод	Диапазон определяемых содержание, мг/кг	Относительная ошибка определения n=3, P=0.95, %
Рентгенофлуоресцентный Метод n («Спектроскан S»)	6.3-13.8 9.22-107.8	33-15 5-4
Твердофазный реагент, Измерения спектрофотометром i1Pro	10-200	50-10
Индикаторная трубка	5-20	50-20