

На правах рукописи

ТРЕТЬЯКОВ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДОВ АНАЛИЗА
НА ОСНОВЕ ТОНКОСЛОЙНЫХ ВПИТЫВАЮЩИХ ИНДИКАТОРНЫХ
МАТРИЦ И ПРИНЦИПОВ ПЛАНАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

02. 00. 02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Москва 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Владимирский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Амелин Василий Григорьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Иванов Вадим Михайлович

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник
Михайлова Алла Владимировна

Ведущая организация:

**Саратовский государственный
университет
им. Н.Г. Чернышевского**

Защита диссертации состоится 2 ноября 2006 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047 Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 29 сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.07



Белова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современный уровень хозяйственной деятельности человека оказывает значительное воздействие на окружающую среду. Темпы развития промышленности и технологии ещё в середине прошлого века обнаружили необходимость разработки таких средств контроля состояния объектов окружающей среды, которые отличались бы простотой, экспрессностью и малыми экономическими затратами. Химические тест-методы явились наиболее доступными и простыми средствами при анализе объектов окружающей среды, промышленном и лабораторном контроле. Отсутствие необходимости лабораторных условий и специальной квалификации персонала при анализе с использованием тест-методов также сыграло свою роль в развитии этого направления методов анализа.

В настоящее время предложен большой выбор тест-систем различных типов, среди которых по ряду причин наибольшее распространение получили тест-системы на основе иммобилизованных на твердых носителях реагентов.

В большинстве тест-методов содержание определяемого вещества оценивается визуально по интенсивности цвета или окраске индикаторной зоны. Визуальное определение и цена деления цветной шкалы приводят к значительным погрешностям и допускают лишь полуколичественное определение содержания. Применение портативных фотоколориметров или денситометров приводит к снижению погрешности, но значительно увеличивает стоимость тест-определения.

Применение принципов планарной хроматографии при создании тест-систем даёт возможность повысить точность и чувствительность тест-определения до уровня инструментальных методов. Такие тесты представляют собой полосы индикаторной бумаги, заклеенные в полимерную плёнку. Анализируемая жидкость движется по тест-полосе под действием капиллярных сил и на индикаторной матрице возникает окрашенная или обесцвеченная зона в результате взаимодействия определяемого компонента с реагентом. Трудности определения возникают в ряде случаев из-за нечёткости зоны, вызванной вымыванием реагента или продуктов реакции. Поэтому одной из актуальных проблем в создании тест-методов, использующих в качестве индикаторного элемента иммобилизованные реагенты и принципы планарной хроматографии, является поиск новых тонкослойных носителей и их оптимальное сочетание с иммобилизуемыми реагентами.

Установление закономерностей влияния природы носителя и реагента на свойства индикаторных матриц позволят подбирать такие комбинации «реагент-матрица», которые будут отличаться высокой степенью удерживания как реагента, так и продуктов реакции.

Связь диссертации с научными программами. Диссертационная работа является частью плановой госбюджетной работы кафедры химии (регистрационный номер Р-457) и выполнялась в соответствии с проектом РФФИ № 05-03-32024.

Цель работы состояла в изучении закономерностей влияния природы носителя и реагента на свойства индикаторных матриц, применении последних для разработки новых и улучшения существующих тест-систем экспресс-определения различных веществ.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- установление факторов, влияющих на степень удерживания реагентов на различных матрицах;
- исследование сорбционного поведения реагентов и хелатов на матрицах различной природы;
- разработка методик экспрессного определения различных компонентов в объектах окружающей среды с применением тест-систем на основе новых тонкослойных индикаторных матриц.

Научная новизна.

- Показана принципиальная возможность использования кислотно-основных и хелатообразующих органических реагентов в качестве неподвижных фаз на бумажных, тонкослойных силикагелевых и тканевых носителях для тест-анализа на основе принципов планарной хроматографии.
- Выявлено влияние природы органических реагентов, природы впитывающих тонкослойных матриц, кислотности среды, ионной силы раствора, концентрации реагентов и способов хроматографирования на оптимальные аналитические характеристики тест-систем.
- Проведена оценка адсорбционных возможностей бумажных матриц, силикагелевых пластин ТСХ, хлопковых и вискозных тканей по отношению к реагентам триарилметанового, тиазинового, акридинового, эбродинового, акридинового рядов, азо- и дисазореагентам. Даны рекомендации по выбору носителей реагентов при использовании их в тест-методах, основанных на принципах планарной хроматографии.

Практическая значимость.

Предложены и апробированы в тест-методах анализа тонкослойные индикаторные матрицы на основе комбинирования реагентов триарилметановых, тиазиновых, эбродиновых, акридиновых рядов, азосоединений и нескольких видов носителей (пластины для ТСХ, целлюлозная бумага, ткани из искусственных и натуральных волокон), отличающиеся высокой степенью удерживания

реагентов ($R \geq 60\%$). Разработаны следующие тест-методики:

- на основе бумажных матриц: определение кислот, щелочей (0,1 – 100 мМ), общей щелочности воды (0,2 – 35 мМ), общей кислотности воды (0,2 – 20 мМ), общей жесткости воды (0,05 – 40 мМ), Th(IV), U(VI), Zr(IV) 0,5 – 200 мг/л.
- на основе пластин ТСХ, покрытых силикагелем: определение Au(III) 1-200 мг/л, кислот и щелочей 0,1 - 5 М.
- с использованием носителей из натуральных и искусственных волокон: определение Hg(II), Sb(III,V) 0,01 – 1 мг/л, формальдегида в воде 0,5 - 50 мг/л, растворенного в воде кислорода на уровне 0,01 – 8,5 мг/л.

Продолжительность анализа во всех случаях — 3 – 15 минут, $s_r \leq 0,3$.

На защиту выносятся:

- результаты, показывающие возможность использования выбранных носителей в качестве тонкослойных матриц с адсорбционно закрепленными реагентами в химических тест-методах анализа.
- установленные закономерности влияния природы реагента и носителя на адсорбционные и спектрофотометрические характеристики индикаторных матриц и их связь.
- разработанные тест-методики анализа жидких сред, растворов, природных, бытовых и технических вод: определение кислот, щелочей, общей щелочности, кислотности и жесткости воды, Th(IV), U(VI), Zr(IV), Au(III), Hg(II), Sb(III,V), формальдегида, растворенного в воде кислорода.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных по теме диссертации; проведении экспериментальных исследований сорбционных и спектрофотометрических характеристик индикаторных матриц; участии в разработке тест-методик; интерпретации и обработке результатов эксперимента.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2001», «Ломоносов - 2002», «Ломоносов - 2004», «Ломоносов - 2005», «Ломоносов - 2006» (Москва, 2001 – 2006), на Всероссийском симпозиуме «Тест-методы химического анализа» (Москва, 2001), на международной конференции «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья» (Москва, 2003), на Всероссийском симпозиуме «Тест-методы

химического анализа» (Саратов, 2004), на VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004» (Новосибирск, 2004).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 работ: 3 статьи в центральной печати, 11 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 142 страницах, включая введение, 6 глав, выводы, список литературы (116 источников). Работа содержит 63 рисунков и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕАГЕНТЫ, АППАРАТУРА

В работе использовали органические реагенты (ч, чда) триарилметанового, тиазинового, акридинового, эйродинового, родаминового рядов, азо- и дисазореагенты, часто применяющиеся в анализе: арсеназо II (А II); арсеназо III (А III); акридиновый желтый (АЖ); бриллиантовый желтый (БЖ); бриллиантовый зеленый (БЗ); карбоксиарсеназо (КО); катион ИРЕА (КД); конго красный (КК); кислотный хром темно-синий (КХТС); малахитовый зеленый (МЗ); метиловый фиолетовый (МФ); магнезон ХС (МГХС); нейтральный красный (НК); органиловый К (ОК); парафуксин кислый (ПФ); родамин Ж (РЖ); сульфарсазен (СА); стильбазо (СБ); сульфохлорфенол С (СХФ); толуидиновый голубой (ТГ); азур I; титановый желтый (ТЖ); хлорфосфозо III (ХФ III); эриохромовый синий-черный R (ЭХСЧ R); эриохромовый черный Т (ЭХЧТ).

В качестве носителей реагентов были применены: обеззоленная фильтровальная бумага плотностью 75 г/м² со впитывающей способностью 70 мм/10 мин; пластины для тонкослойной хроматографии "Sorbfil" (АО "СОРБПОЛИМЕР", Россия), тип сорбента - силикагель СТХ - 1А, зернение 5-17 мкм, толщина слоя 110 мкм, связующее - силикагель, тип подложки - полиэтилентерефталат (ТУ 26-11-17-89); вискоза по ГОСТ 20272-83 (Россия); ситец по ГОСТ 29298-92 (Россия); смесь вискозы и хлопка (50 %) по ГОСТ 20272-96. Имобилизацию матриц проводили путем их замачивания в 0,1 – 0,5 %-ных растворах реагентов и последующей сушкой.

Тест-полосы (рис. 1) из индикаторных матриц размером 4 × 80 мм (бумага и ткань), 10 × 80 мм (пластины для ТСХ) заклеивали в термоклеевую пленку (ПШЛ-5 по ТУ 6-49-57-61-783-334-90) при температуре 100 - 150°C. Длину окрашенных зон измеряли с помощью миллиметровой линейки по ГОСТ 17435-72.

Кислотность растворов регулировали ацетатно-аммиачными буферными растворами, pH измеряли на иономере И-130 и И – 500 «АКВИЛОН» в системе стеклянный - хлоридсеребряный электроды.

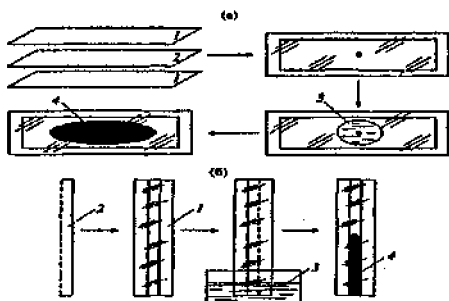


Рис. 1. Способ изготовления тест-полос и определению концентрации с их помощью по диаметру / площади (а) и длине (б) окрашенной зоны: 1 – полимерная пленка, 2 – индикаторный слой, 3 – анализируемый раствор, 4 – окрашенная или обесцвеченная зона.

Спектры поглощения индикаторных матриц измеряли на спектрофотометре СФ-46 и КФК - 3 относительно матриц, не содержащих иммобилизованного реагента. Измерение оптической плотности иммобилизованных матриц проводили после смачивания их растворами определенной кислотности.

Определение величины pK_a реагентов. Величины pK_a реагентов в растворе и на матрице определяли спектрофотометрическим методом. Константу диссоциации рассчитывали по формуле:

$$K = (A_{см} - A_{HR})[H^+] / (A_R - A_{см}),$$

где $A_{см}$, A_{HR} , A_R – оптические плотности смешанной, кислотной и диссоциированной форм реагента соответственно при выбранных длинах волн.

Определение степени удерживания реагентов. Матрицы, импрегнированные реагентами, помещали в раствор с определенной кислотностью, перемешивали в течение 3-5 мин и измеряли оптическую плотность. Степень удерживания (R) рассчитывали по формуле:

$$R = (A/A_0) \times 100\%,$$

где A – оптическая плотность матрицы после вымывания с неё реагента; A_0 – оптическая плотность матрицы, смоченной раствором той же кислотности. Оптическую плотность измеряли относительно матриц, не иммобилизованных реагентами и смоченных дистиллированной водой.

Методика изучения сорбции реагентов на матрицах. Для изучения сорбции реагентов на разных носителях, готовили растворы с содержанием реагентов от 0,01 до 3 мМ. Образец размером 20 × 35 мм помещали в приготовленные растворы на 24 ч ($t = 18^\circ\text{C}$), затем определяли концентрацию реагента в растворе фо-

тометрическим методом по предварительно построенному градуировочному графику. Значение сорбции S (ммоль/г) на ткани и бумаге оценивали как отношение изменения содержания реагента в растворе к массе образца площадью 7 см^2 :

$$S = V(c_0 - c)/m,$$

где c_0 и c – концентрации реагентов в растворах до и после выдерживания в них образцов матриц, мМ; V – объем раствора, л; m – масса образца площадью 7 см^2 , г.

Значение сорбции S (ммоль/м²) на пластинках для ТСХ оценивали как отношение изменения содержания реагента в растворе к поверхности образца матрицы:

$$S = V(c_0 - c)/F,$$

где c_0 и c – концентрации реагентов в растворах до и после выдерживания в них пластин, мМ; V – объем раствора, л; F – площадь образца матрицы, м².

Изотермы сорбции. Для построения изотермы сорбции готовили серию растворов реагента с концентрациями 0,01 - 3 мМ. По форме изотермы сорбции можно характеризовать способ взаимодействия реагента с матрицей, делать выводы о сорбционной емкости матрицы, судить о характере расположения молекул реагента на участке поверхности матрицы.

Кривые насыщения. Готовили серию растворов с одной концентрацией и помещали в каждый из растворов матрицу. По прошествии 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 720 минут матрицу извлекали из раствора и определяли количество сорбированного ей реагента (ммоль/г или ммоль/м²).

БУМАЖНЫЕ МАТРИЦЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ РЕАГЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Удерживание и спектры поглощения реагентов различных классов на бумаге. Установлено, что степень удерживания реагентов на целлюлозной бумаге составляет $\geq 60\%$ в широком диапазоне рН (рис. 2). Это позволяет использовать тиациновые, акридиновые, зифридиновые и азореагенты для создания бумажных индикаторных матриц.

Дисазореагент конго красный, вероятно, удерживается за счет водородных и донорно-акцепторных связей между π -электронной системой реагента и поверхностью целлюлозы. Это вызвано плотным контактом молекул реагента с поверхностью целлюлозы, обеспечиваемым сложностью структуры поверхности молекул реагентов с плоской структурой звена целлюлозной цепи.

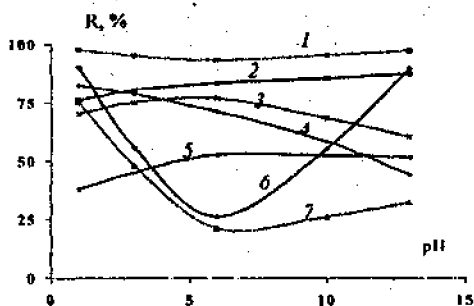


Рис. 2. Зависимость степени удерживания реагентов на бумаге от pH: конго красный (1), азур I (2), нейтральный красный (3), акридиновый желтый (4), малахитовый зеленый (5), эриохромовый черный Т (6), арсеназо III (7).

14) и кислой (0,5 – 2 М HCl) средах, степень удерживания составляет 85 - 95 %. Из-за слабого удерживания на бумаге ($R \leq 50\%$) невозможным является применение триариламинметановых реагентов (МЗ) в тест-методах, использующих

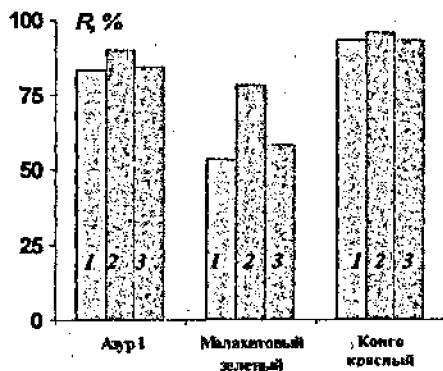


Рис. 3. Степени удерживания азура I, малахитового зеленого, конго красного в случае использования в качестве растворов для промывания: дистиллированной воды (1), 0,1М KCl(2), 0,1М CaCl₂ (3).

Взаимодействие основных красителей (Азур I, ТГ, НК, АЖ) с поверхностью целлюлозы относится, вероятно, к ионному типу.

Применение реагентов сходных по строению с А III и ЭХТ ограничено интервалом кислотности среды раствора, в котором упомянутые реагенты имеют достаточную степень удерживания (рис. 2). Реагенты группы А III не вымываются в сильнокислой среде (степень удерживания 80 - 90 % в 1 - 6 М HCl), а реагенты группы эриохромового черного Т не вымываются в щелочной (pH 9 -

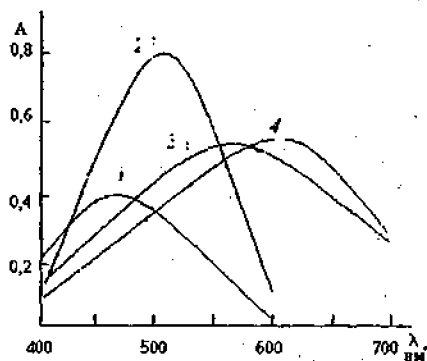


Рис. 4. Спектры поглощения КК в растворе (1,3) и иммобилизованного на бумаге (2,4). При pH 10,0 (1,2); при pH 1,0 (3,4).

принципы планарной хроматографии (рис. 2). Наиболее вероятно, что это связано с особенностями структуры триариламинотановых реагентов.

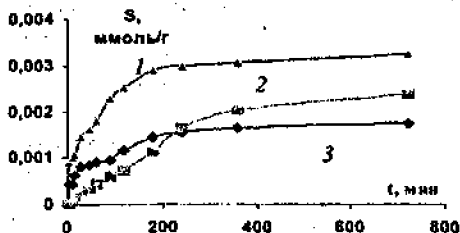


Рис. 5. Кривые насыщения при сорбции Азура 1 (1), КК(2), МЗ (3) на бумаге ($c_{\text{мат}} = 0,02 \text{ мМ}$).

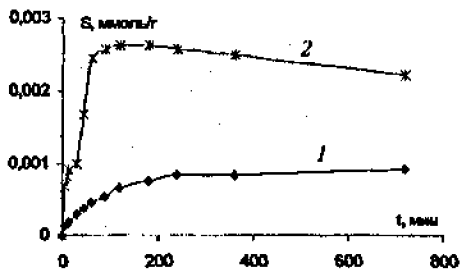


Рис. 6. Кривые насыщения при адсорбции МЗ на бумаге $c_{\text{мат}} = 0,01(1)$; $0,04(2) \text{ мМ}$. рН 6,0.

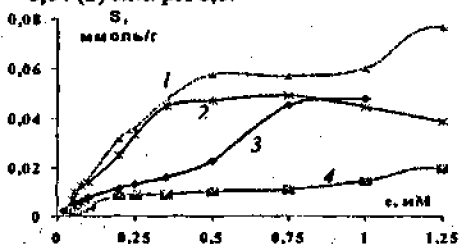


Рис. 7. Изотермы сорбции АЖ (1), азура 1(2), КК (3), и ЭХЧТ(4) из водных растворов на бумаге. рН 6,0.

Установлено, что добавление электролитов в промывной раствор ведет к незначительному, но заметному уменьшению вымывания реагентов (рис. 3). Это вызвано конкуренцией реакций сорбции – десорбции молекул реагентов и электролитов. Наличие свободных заряженных ионов K^+ затрудняет десорбцию реагентов с поверхности целлюлозы, тогда как больший положительный заряд иона Ca^{2+} может вести к перезарядке ее поверхности. Это подтверждает заключения о природе взаимодействия реагентов и носителя.

Взаимодействие с целлюлозой бумаги приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения иммобилизованных реагентов (рис.4). Установлено, что с ростом величины батохромного сдвига увеличивается степень удерживания реагента на матрице и уменьшается величина pK_a реагентов на 0,3 – 0,5 ед. Сделано предположение, что степень влияния целлюлозы на π -электрофильную систему реагента пропорциональна степени взаимодействия целлюлозы и реагента и прочности удерживания реагента на поверхности целлюлозы. В наибольшей мере это проявляется для конго красного ($R = 98 \%$, $\Delta\lambda = 40 \text{ нм}$, $\Delta pK = 0,5$).

Особенности адсорбции реагентов на целлюлозной бумаге. На основании полученных при сорбции реагентов на бумаге кривых

насыщения установлено, что для всех классов реагентов равновесие в системе реагент/раствор – реагент/матрица достигается в интервале 3 - 6 часов с момента погружения образца матрицы в раствор (рис. 5). При этом заметным является влияние величины начальной концентрации реагента в растворе на время достижения сорбционного равновесия. Так, при сорбции на бумаге МЗ (рис. 6) разница во времени при выходе на горизонтальный участок кривой для образцов, помещенных в раствор МЗ с минимальной (0,01 мМ) и максимальной (0,04 мМ) концентрацией реагентов, составила около 150 минут.

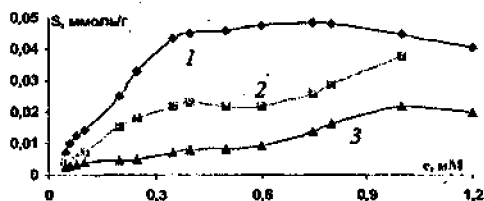


Рис. 8. Изотермы адсорбции азура 1 на бумаге без добавления электролита (1) и с добавлением 12 мМ КС1(2) и 12 мМ СаС1₂

реагентов других классов. Скорее всего – это вызвано пространственной гомогенностью молекул соединений этих классов.

Вероятно – этим же вызвано намного меньшее значение сорбции реагентов МЗ и КК как в указанной области исходных концентраций, так и при больших ее значениях. В области $c \approx 0,25$ мМ для МЗ, КК и ЭХЧТ $S \approx 0,01$ ммоль/г, тогда как для других реагентов $S \approx 0,025 - 0,035$ ммоль/г. Подтверждением этому могут являться и данные кривых насыщения (рис. 5,6). Значения сорбции азура 1 ($S_{\text{азур1}} = 0,005$ ммоль/г) при установлении равновесия примерно в 2 – 2,5 раза превышают значения сорбции КК и МЗ ($S_{\text{МЗ,КК}} \approx 0,002 - 0,0025$ ммМ/г).

Заметно позитивное влияние добавления электролитов в раствор реагента при адсорбции дисазореагента конго красного и негативное в случае сорбции основных по своей природе азура 1 и МЗ, что подтверждает природу их взаимодействия с поверхностью целлюлозы (рис. 8). Взаимодействие основных красителей с поверхностью целлюлозы относят к ионному типу. Сорбирующиеся на поверхности целлюлозы ионы K^+ и Ca^{2+} частично нейтрализуют её отрицательный заряд. Причем влияние иона Ca^{2+} , благодаря большему положительному заряду, выражено ярче (особенно в случае сорбции азура 1 (рис. 8)).

Таким образом, для некоторых реагентов можно повышать или понижать величину сорбции на бумаге, изменяя концентрацию и природу электролита в растворе. Добавление электролитов в анализируемый или промывной раствор позволяет повысить степень удерживания реагентов.

ТКАНИ ИЗ ИСКУССТВЕННЫХ И НАТУРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ РЕАГЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

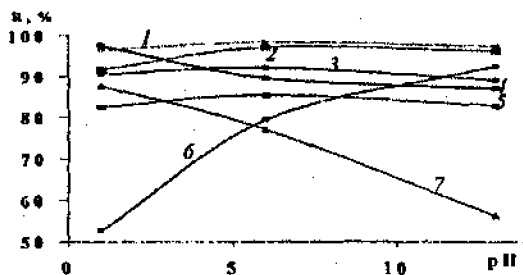


Рис. 9. Зависимость степени удерживания реагентов на вискозе от pH: КК (1), НК (2), АЖ (3), азур 1 (4), ЭХЧТ (6), МЗ (5) и А III (7)

Удерживание и спектры поглощения реагентов различных классов на матрицах из искусственных и натуральных волокон. Максимальная степень удерживания 60 – 98 % для большинства реагентов в диапазоне pH 1-13 наблюдается для матрицы из вискозного волокна. Это обуславливает предпочтение использования индикаторных матриц на основе вискозы при создании тест-систем, основанных на принципах планар-

ной хроматографии по сравнению с другими тканями.

Установлено, что для большинства реагентов основного характера (Азур 1, ТГ, АЖ, НК) на вискозе и на ситце характерен гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения (табл. 1). Батохромный сдвиг для всех реагентов характерен на матрице из вискозного и хлопкового волокон.

Таблица 1. Максимумы спектров поглощения реагентов в водном растворе и на тканях

Реагент	Максимумы поглощения реагентов (λ , нм) (батохромный (+) и гипсохромный (-) сдвиги, нм)			
	Водный р-р pH 6,0	ткань		
		вискоза	вискоза + хлопок	ситце
КК	480	+ 50	+ 45	+ 10
Азур 1	614	- 10	+ 5	- 30
НК	530	- 25	+ 20	- 30
МЗ	620	+ 18	+ 17	+ 2
АЖ	444	- 4	+ 13	+ 6
ЭХЧТ	610-660	- 30	- 30	- 30
АIII	540	0	0	0

Особенности сорбции реагентов матрицами из искусственных и натуральных волокон. Достижение сорбционного равновесия зависит от исходной концентрации реагента в растворе. В интервале $c_{исх} = 0,01 - 0,04$ мМ время достижения сорбционного равновесия составляет через 2 – 3 часа (рис. 9). Использование растворов с концентрацией 0,5 – 5 мМ позволяет достигать равновесной концентрации реагента на носителе в течение 1 – 10 мин.

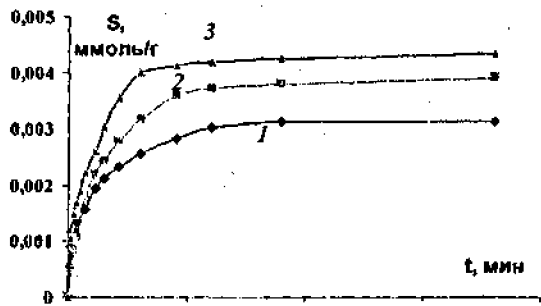


Рис. 9. Кривые насыщения при сорбции азуря I на вискозе $c_{исх} = 0,02$ (1), 0,04 (2), 0,05 (3) мМ.

Адсорбционная способность тканей из искусственных волокон (вискоза $S \approx 0,02-0,08$ ммоль/г в диапазоне концентраций реагентов 0,25 – 1,75 мМ (рис. 10)) позволяет получать индикаторные матрицы путем непосредственной обработки ткани растворами реагентов.

Адсорбционная способность тканей из искусственных волокон (вискоза $S \approx 0,02-0,08$ ммоль/г в диапазоне концентраций реагентов 0,25 – 1,75 мМ (рис. 10)) позволяет получать индикаторные матрицы путем непосредственной обработки ткани растворами реагентов.

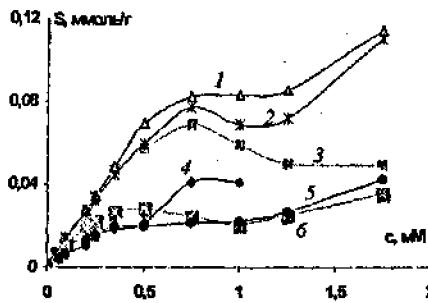


Рис. 10. Изотермы сорбции реагентов вискозой из водных растворов (рН 6,0): зой без добавления электролита (1) и АЖ(1), азур1(2), НК(3), КК (4), с добавлением 12 мМ КСI(2), 12 мМ ЭХЧТ(5), МЗ(6).

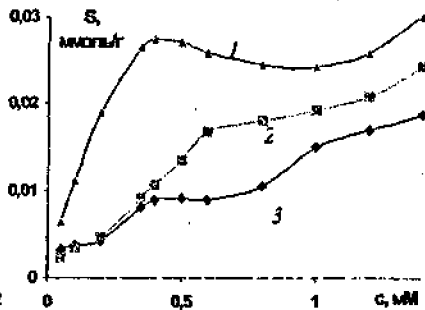


Рис. 11. Изотермы сорбции МЗ вискозой без добавления электролита (1) и АЖ(1), азур1(2), НК(3), КК (4), с добавлением 12 мМ КСI(2), 12 мМ ЭХЧТ(5), МЗ(6).

Установлено более сильное влияние электролитов на адсорбцию реагентов вискозной тканью по сравнению с целлюлозой бумаги. Это объясняется большей адсорбционной активностью поверхности вискозного волокна (рис. 11). Добавление электролитов в промывной раствор ведет к увеличению степени удерживания азуря I и МЗ на ткани и значительному (35 %) уменьшению удерживания конго красного (рис. 12).

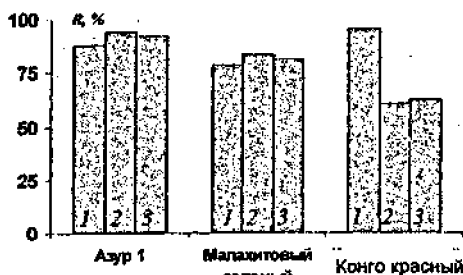


Рис. 12. Степени удерживания МЗ, азура 1, КК при использовании для промывания: дистиллированной воды (1), 0,1 М КСl (2), 0,1 М СаСl₂ (3).

Влияние ионов K^+ и Ca^{2+} затрудняет десорбцию азура 1 и МЗ с вискозного волокна и оказывает вытесняющее влияние на молекулы КК. Изменение концентрации и природы электролита дает возможность влиять на адсорбцию и удерживание реагентов в случае создания индикаторных матриц на основе ткани из вискозного волокна.

ТОНКИЙ СЛОЙ СИЛИКАГЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ РЕАГЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

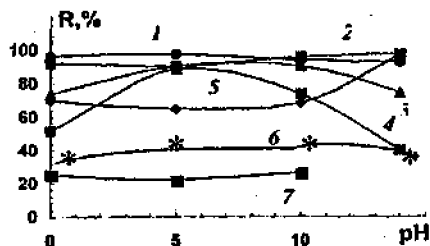


Рис. 13. Зависимость степени удерживания иммобилизованных на пластинах ТСХ реагентов от кислотности среды: РЖ (1), АЖ (2), азур 1 (3), ТГ (4), НК (5), КК (6), ПФ (7).

Удерживание и спектры поглощения реагентов различных классов в тонком слое силикагеля. Степень удерживания основных реагентов на поверхности силикагеля составляет 52 – 98 %, а в области pH 2,5 – 10 — не менее 65 %, что позволило применять такие индикаторные матрицы в тест-системах, использующих принципы планарной хроматографии (рис. 13).

Гипсохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения реагентов на силикагелевых пластинах ТСХ обусловлен влиянием полярных группировок поверхности силикагеля на электронные системы молекул реагентов. Сте-

пень этого влияния выражается ростом степени удерживания с увеличением $\Delta\lambda$ (табл. 2). Для парафуксина $\Delta\lambda = 0$ нм и $R \leq 30$ %, тогда как для азура 1 $R = 75 - 90$ %, $\Delta\lambda = -30$ нм.

Таблица 2. Спектрофотометрические характеристики и степени удерживания реагентов на пластинах для ТСХ

Реагент	$\lambda_{\text{макс}}$ нм в рас- творе, рН 6	$\lambda_{\text{макс}}$ нм на пла- стинах ТСХ, рН 6	$\Delta\lambda$, нм	R, %				
				рН 0	рН 2,5	рН 6	рН 10	рН 14
Азур I	614	584	-30	75	82	88	89	80
ТГ	600	570	-30	52	80	88	83	73
НК	530	500	-30	68	67	65	80	95
АЖ	444	426	-18	89	90	90	92	93
РЖ	540	525	-18	97	96	95	94	93
МЗ	620	612	-8	57	85	98	88	-
ПФ	540	540	0	25	23	22	26	-

Добавление электролитов в промывной раствор ведет к значительному увеличению удерживания для МЗ (на 20-25%) и НК (на 40-50%) (рис. 14). Увеличение степени удерживания в случае азур I связано с ростом заряда конкурирующего катиона, а для НК – с ростом концентрации конкурирующего аниона.

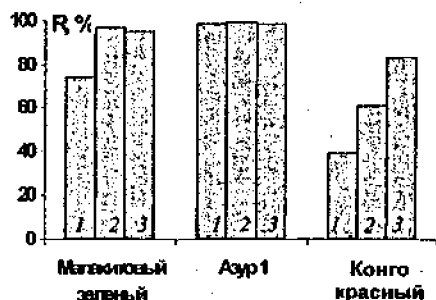


Рис. 14. Степени удерживания МЗ, азур I, НК при использовании для промывания: дистиллированной воды (1), 0,1 М КСl (2), 0,1 М СаСl₂ (3).

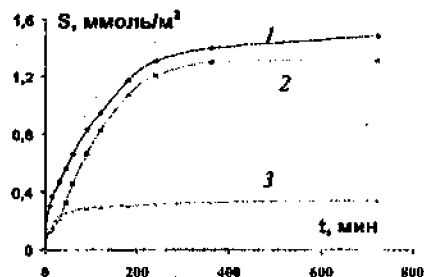


Рис. 15. Кривые насыщения при адсорбции азур I (1), конго красного (2), малахитового зеленого (3) на силикагеле ($c_{\text{ис х}} = 0,05$ мМ (МЗ, НК), $c_{\text{ис х}} = 0,06$ мМ (азур I)).

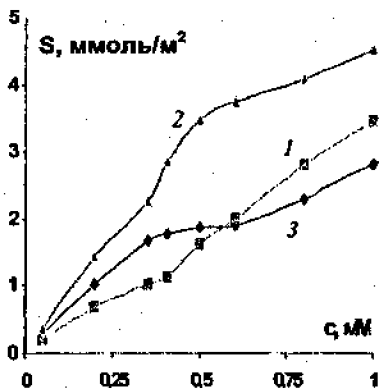


Рис. 16. Изотермы сорбции КК (1), азура 1 (2), МЗ (3) на силикагеле. рН 6,0.

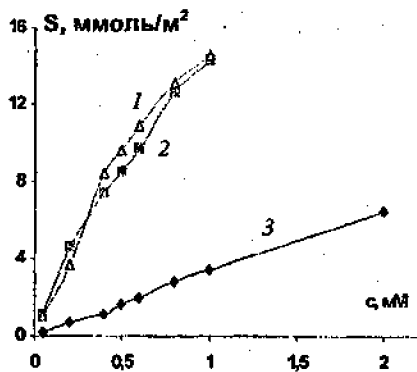


Рис. 17. Изотермы сорбции азура 1 вискозой с добавлением 12 мМ CaCl_2 (1), 12 мМ KCl (2), без добавления электролита (3).

Особенности сорбции реагентов в тонком слое силикагеля. На основании кривых насыщения выявлена малая адсорбционная емкость силикагеля по отношению к конго красному (рис. 15). Для КК сорбционное равновесие достигается приблизительно на 2 часа раньше, чем для азура 1 и МЗ, а величина предельной адсорбции меньше в 4 раза ($S_{\text{КК}} \approx 0,3$ ммоль/м², $S_{\text{Азур 1, МЗ}} \approx 1,2 - 1,4$ ммоль/м²). Наиболее вероятной причиной является ионный характер взаимодействия молекул КК с силикагелем.

Адсорбционная способность силикагелевых пластинок ТСХ ($S \approx 2 - 14$ ммоль/м² в диапазоне концентраций реагентов $c = 0,2 - 1,75$ мМ (рис. 16, 17)) позволяет получать индикаторные матрицы путем адсорбционного закрепления реагентов непосредственно из их водных растворов.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ МАТРИЦ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

В результате проведенных исследований было установлено, что ряд водорастворимых триарилметановых, тиазиновых, акридиновых, эйродиновых, акридиновых, родаминовых, азо- и дисазореагентов проявляет достаточно высокую активность при сорбции на различных носителях (от 2 до 14 ммоль/м² на силикагеле и от 0,01 до 0,1 ммоль/г на бумаге и вискозе). Предложены сочетания реагент-матрица, отличающиеся высокой степенью удерживания реагентов ($R \geq 60\%$) и пригодные к применению в химических тест-методах анализа, основанных на

принципах планарной хроматографии. На основе выбранных индикаторных матриц были разработаны следующие тест-системы (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики разработанных тест-систем

Определяемый компонент	Матрица	Реагент	Диапазон определяемых содержаний	Аналитический сигнал
Кислоты	Бумага	Конго красный	0,1 - 100 мМ	Длина окрашенной зоны
	Тонкий слой силикагеля	Малахитовый зеленый Метиловый фиолетовый Бриллиантовый зеленый	0,01 - 2,5 мМ	- // -
Щелочи	Бумага	Конго красный	0,1 - 100 мМ	- // -
	Тонкий слой силикагеля	Малахитовый зеленый Метиловый фиолетовый Азур I	0,01 - 5 мМ	- // -
Общая щелочность	Бумага	Конго красный	0,2 - 35 мМ	- // -
Общая кислотность	- // -	Конго красный	0,2 - 20 мМ	- // -
Общая жесткость	- // -	Эриохромовый черный Т	0,05 - 40 мМ 0,001 - 0,1 мМ	- // - Интенсивность окраски реакционной зоны
Th (IV)	- // -	Арсенazo III	0,5 - 200 мг/л	Длина окрашенной зоны
U (VI)	- // -	Арсенazo III	0,5 - 200 мг/л	- // -
Zr (IV)	- // -	Арсенazo III	0,5 - 200 мг/л	- // -
Au(III)	Тонкий слой силикагеля	Малахитовый зеленый Метиловый фиолетовый Бриллиантовый зеленый	1-200 мг/л	- // -
Hg(II)	Ткань из вискозного волокна	Малахитовый зеленый	0,01 - 1 мг/л	Интенсивность окраски реакционной зоны
Sb(III,V)	- // -	Малахитовый зеленый	0,01 - 1 мг/л	- // -
Формальдегид	- // -	Парафуксин кислый	0,5 - 50 мг/л	- // -
Растворенный кислород	- // -	Парафуксин кислый Малахитовый зеленый	0,01 - 8,5 мг/л	- // -

Однородность структуры и большая механическая прочность индикаторной матрицы из вискозной ткани позволили спизить в ряде известных методик предел обнаружения и сократить время анализа (табл. 4).

Таблица 4. Сравнительная характеристика тест-методик, использующих в качестве матриц бумагу и вискозную ткань

Определяемый компонент	Реагент	Матрица	Объем пробы, мл	Нижняя граница определяемых содержаний, мг/л	Время анализа, мин
Cd(II)	Дитизонат цинка	Бумага	20	0,005	15
Cd(II)	Дитизонат цинка	Вискозная ткань	100	0,001	5
S ²⁻	AgCl	Бумага	20	0,1	15
S ²⁻	AgCl	Вискозная ткань	100	0,01	5
Sb(III, V) (в виде SbI ₃ , SbI ₅)	MЗ	-//-	20	0,01	10
Hg(II) (в виде HgI ₂)	MЗ	-//-	20	0,01	10

Использование пластин для ТСХ в качестве тест-матриц позволяет улучшить воспроизводимость результатов анализа, что связано с большей однородностью тонкого слоя силикагеля по сравнению с целлюлозной бумагой. Была достигнута большая чёткость и контрастность окрашенной зоны; появилась возможность анализа сред, агрессивных по отношению к целлюлозной матрице; значительно сократилась продолжительность анализа (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения кислот, щелочей, Au (III) с метиловым фиолетовым и малахитовым зеленым ($n = 3, P = 0,95$)

Объект анализа	Определяемый ингредиент	Введено, моль (мг/л)	Найдено тест-методом, моль (мг/л)			
			$\bar{x} \pm \Delta$ МФ	$\bar{x} \pm \Delta$ МЗ	s_r МФ	s_r МЗ
Модельный раствор	HCl	0,43 0,96	0,52±0,06 0,99±0,03	1,0±0,2	0,05 0,03	0,06
Модельный раствор	NaOH	0,40 0,80	0,51±0,03 0,83±0,07	0,8±0,1	0,02 0,07	0,07
Модельный раствор	Au(III)	(10,0)	(10,2±0,7)	(11±1)	0,03	0,06

ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность создания тонкослойных индикаторных впитывающих матриц для планарных тест-систем с применением кислотных, основных и хелатообразующих водорастворимых органических реагентов (триарилметановых, тиазиновых, эйродиновых, акридиновых, азо- и дисазореагенты), адсорбционно закрепленных на носителях (силикагелевых пластинах для ТСХ, целлюлозной бумаге, ткани из натуральных и искусственных волокон).

Рекомендованы к применению в тест-системах следующие индикаторные матрицы, отличающиеся высокой степенью удерживания реагентов ($R \geq 60\%$):

- силикагелевые пластины для ТСХ / основные (триарилметановые, тиазиновые, эйродиновые, акридиновые) реагенты при pH 2 - 10;
 - целлюлозная бумага / тиазиновые, эйродиновые, акридиновые, азо- и дисазореагенты при pH 1 - 13;
 - ткань из искусственных волокон (вискоза) / триарилметановые, тиазиновые, эйродиновые, акридиновые азо- и дисазореагенты при pH 1 - 13.
2. Полученные изотермы сорбции реагентов на носителях позволяют установить интервалы концентраций реагентов (пологие участки изотерм сорбции), на которых концентрация не влияет на количество реагента, сорбируемое матрицей.
 3. Определены сорбционные емкости носителей по отношению к разным реагентам при достижении сорбционного равновесия.
 4. Установлено, что для молекул основных реагентов (триарилметановые, тиазиновые, эйродиновые, акридиновые) преобладает ионный характер взаимодействия с матрицей, а для молекул дисазореагентов (конго красного) — донорно-акцепторный (кроме случая сорбции на силикагеле). Подтверждением этому является влияние изменения величины ионной силы раствора на изменение величины сорбции реагентов и степень удерживания реагентов на матрицах:
 - увеличение ионной силы раствора реагента ведет к уменьшению в 2-5 раз сорбции реагентов на бумаге (кроме конго красного), тканях и такому же увеличению сорбции реагентов на силикагеле;

- увеличение ионной силы промывного раствора (дистиллированная вода - 0,1М KCl - 0,1М CaCl₂) способствует увеличению на 5 – 25 % удерживания всех реагентов на носителях (в особенности на силикагеле), кроме Конго красного на ткани.
5. Выявлено, что взаимодействие реагентов с поверхностью матрицы приводит к батохромному или гипсохромному сдвигу максимумов поглощения (2 – 45 нм) в спектрах иммобилизованных реагентов. С ростом величины батохромного сдвига увеличивается степень удерживания реагента на бумажной матрице (конго красный, $\Delta\lambda = 40$ нм, R = 98 %), а с ростом величины гипсохромного сдвига увеличивается степень удерживания реагента на тонком слое силикагеля (парафуксин кислый $\Delta\lambda = 0$ нм, R = 30 % и азур 1 $\Delta\lambda = -30$ нм, R \approx 85 %).
6. Разработаны следующие тест-методики.
- на основе бумажных матриц: определение кислот, щелочей (0,1 – 100 мМ); общей щелочности (0,2 – 35 мМ), общей кислотности (0,2 – 20 мМ), общей жесткости (0,05 – 40 мМ); Th(IV), U(VI), Zr(IV) 0,5 – 200 мг/л;
 - на основе пластин ТСХ, покрытых силикагелем: определение Au(III) 1-200 мг/л; кислот и щелочей 0,1 - 5 М;
 - на основе тканей из натуральных и искусственных волокон: определение Hg(II), Sb(III,V) 0,01 – 1 мг/л; формальдегида в воде 0,5 - 50 мг/л; растворенного в воде кислорода на уровне 0,01 – 8,5 мг/л.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических тест-методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 2003. № 8, Т. 56. С. 829 - 837.
2. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Пластины для тонкослойной хроматографии с адсорбционно закрепленные реагенты в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2005. № 3, Т. 60. С. 291 - 296.

3. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2006. № 4, Т. 64. С. 371 - 379.
4. Третьяков А.В. Тест-полосы для определения тория (IV), урана (VI) и циркония (IV) // Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001». М.: МГУ, 2001. С. 18.
5. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Бумажные индикаторные полоски в тест-методах определения тория(IV), урана(VI) и циркония(IV) // Всероссийский симпозиум «Тест-методы химического анализа». Москва. 28-30 ноября 2001 г. Тез. докл. С8.
6. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Тест-методы определения суммарных показателей качества вод с использованием индикаторных бумаг // Всероссийский симпозиум «Тест-методы химического анализа». Москва. 28-30 ноября 2001 г. Тез. докл. С6.
7. Третьяков А.В. Тест-методы определения общей щёлочности, кислотности и pH // Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». М.: МГУ, 2002. Т. 2. С. 34.
8. Третьяков А.В. Субстантивные (прямые) азокрасители в химических тест-методах анализа // Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». М.: МГУ, 2002. Т. 1. С. 42.
9. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Тест-методы для оценки качества почв по основным и обобщённым показателям // Международная конференция «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья». Москва. 2-4 декабря 2003 г. Тез. докл. С. 34.
10. Третьяков А.В. Адсорбционно закрепленные на матрицах реагенты в химических тест-методах анализа // Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». М.: МГУ, 2004. С. 26.

11. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Имобилизованные реагентами пластины ТСХ в химических тест-методах анализа // II Всероссийский симпозиум «Тест-методы химического анализа». Саратов. 21-25 июня 2004 г. Тез. докл. С. 36.
12. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Пластины ТСХ в качестве матриц для создания тест-систем // VII Конференция «Аналитика Сибири и дальнего Востока – 2004». Новосибирск. 11-16 октября 2004г. Тез. докл. С. 31.
13. Третьяков А.В. Развитие тест-методов анализа на основе тонкослойных индикаторных матриц и принципов планарной хроматографии. / Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». М.: МГУ, 2005. С. 48.
14. Третьяков А.В. Тонкослойные индикаторные матрицы в химических тест-методах анализа // Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006». М.: МГУ, 2006. С. 49.

Подписано в печать 27.09.06.

Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 1, 39. Уч.-изд. л. 1,40. Тираж 100 экз.

Заказ 225 - 2006г.

Издательство Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.

