

Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов

С.Б.Саввин, В.П.Дедкова, О.П.Швоева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (095)938-2054

Проанализированы работы, посвященные развитию сорбционно-спектроскопических и тест-методов определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов, опубликованные за последние 10 лет. Отмечены преимущества и недостатки ионообменников. Приведены пределы обнаружения и избирательность разработанных методов.

Библиография — 151 ссылка.

Оглавление

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 203 |
| II. Сорбционно-спектроскопические методы | 203 |
| III. Приборы | 209 |
| IV. Тест-методы | 210 |
| V. Заключение | 213 |

I. Введение

В последние годы хорошо известные органические реагенты больше применяют в сорбционно-спектроскопических и тест-методах, чем в обычной фотометрии. При использовании этих методов с одним и тем же реагентом удается одновременно повысить чувствительность и избирательность, а также значительно сократить время проведения анализа. Существенный прогресс в аналитической химии органических реагентов стал возможен, в том числе, благодаря появлению нового поколения приборов, измеряющих поглощение и отражение твердых материалов и иммобилизованных на них органических реагентов и комплексов, т.е. аналитических форм определяемых элементов, а также компактных мини-насосов с регулируемой скоростью потока и новых материалов в качестве носителей. Все эти факторы способствовали развитию сорбционно-спектроскопических методов определения ионов неорганических соединений с применением органических реагентов.

В качестве твердой фазы в сорбционной спектроскопии используют разнообразные материалы: бумаги, пенополиуретаны, кремнеземы, целлюлозу, поливинилхлоридные и капроновые мембранны, ткани, ионообменные смолы и др.

С.Б.Саввин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органических реагентов ГЕОХИ РАН.
Телефон: (095)137-2878.

В.П.Дедкова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939-7073.

О.П.Швоева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939-7073.

Область научных интересов авторов: органические реагенты и комплексообразующие сорбенты в аналитической химии, фотометрия, сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения элементов.

Дата поступления 11 ноября 1999 г.

В обзоре рассмотрены результаты работ, в которых в качестве твердой фазы использовали ионообменники.

II. Сорбционно-спектроскопические методы

Ионообменные материалы давно применяют в качестве сорбентов для концентрирования и разделения элементов.¹⁻⁴ Исторический обзор работ по селективной адсорбции ионов металлов на природных и синтетических материалах приведен в монографии¹.

Сильнокислотные и сильноосновные ионообменники характеризуются низкой избирательностью. Основным методом повышения избирательности ионообменных материалов является введение в них комплексообразующих групп. Комплексообразующие сорбенты можно получить синтетическим путем, вводя в молекулу полимера химически связанные функциональные группы,¹⁻⁴ или путем сорбционного модифицирования органическими реагентами ионообменных и неионных смол по механизму ионного обмена или адсорбции.^{5,6}

Сорбенты с привитыми хелатообразующими группами хорошо известны и широко применяются, но имеют такие недостатки, как сложность синтеза, невысокая обратимость процесса сорбции-десорбции и невысокие кинетические характеристики. В то же время такие сорбенты хороши для концентрирования и разделения элементов с целью их последующего определения спектральными методами.

В последние годы широкое применение нашли модифицированные ионообменные материалы, которые получают сорбцией органических реагентов обычными ионообменниками. В обзоре⁵ приведены характеристики комплексообразующих сорбентов для концентрирования и разделения ионов металлов. Рассмотрены различные типы ионообменных смол и реагентов-модификаторов, емкость по лиганду, методы определения ионов металлов и области применения комплексообразующих сорбентов. Показано, что на удерживание реагента-модификатора на смоле влияют тип модификатора, pH водного раствора реагента, природа

ионообменной смолы и обмениваемого аниона, структура зерен смолы, устойчивость сорбента в различных средах. Обсуждены условия десорбции модификатора. Среди параметров, определяющих удерживание и селективность разделения ионов металлов на комплексообразующих сорбентах, указаны устойчивость комплексов металлов с соответствующим органическим лигандом и pH сорбируемого раствора; отмечено подобие механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующем сорбенте механизму комплексообразования в водной среде.

Способом получения модифицированных ионообменников, исследованию их свойств и применению посвящен обзор⁶. Такие ионообменники используют для избирательного и группового концентрирования элементов, но самое ценное их качество заключается в том, что с их помощью можно одновременно концентрировать и определять соответствующий элемент. На этом основаны успешно развивающиеся направления аналитической химии — сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения.

При выборе оптимальных условий для сорбционно-спектроскопических методов следует учитывать, что поведение комплексного соединения в растворе и на твердой фазе может быть различно. На чувствительность и селективность определения оказывают влияние состав образующегося комплекса, условия сорбции и определения, способ закрепления реагента на носителе, кинетические особенности процесса и многие другие факторы.^{7–10}

В зависимости от способа измерения аналитического сигнала среди сорбционно-спектроскопических методов (твердофазная спектрометрия) определения элементов с использованием модифицированных ионообменников выделяют сорбционно-люминесцентные, сорбционно-фотометрические методы и спектроскопию диффузного отражения.

Сорбционно-люминесцентные методы основаны на измерении параметров возникновения или тушения люминесценции при протекании реакции на твердой фазе носителя. В данной работе эта группа методов не рассматривается.

В сорбционно-фотометрических (твердофазная фотометрия) методах после получения комплекса определяемого элемента с реагентом на твердой фазе измеряют оптическую плотность концентрата относительно набухшего стандартного ионообменника того же зернения в кювете, нейтральных стекол, перфорированного диска и т.п. Сорбционно-фотометрическими называют также методы, в которых используют концентрирование на исходной или модифицированной реагентом матрице непосредственно определяемого иона или этого иона в составе комплекса с последующей десорбцией комплексного соединения и измерением оптической плотности полученного элюата.

В спектроскопии диффузного отражения измеряют изменение величины диффузного отражения твердой фазы, содержащей комплексное соединение, относительно исходной или модифицированной реагентом твердой фазы. Эти две группы сорбционно-спектроскопических методов взаимосвязаны и четкого разделения в терминологии не наблюдается. Часто сорбционно-фотометрическими называют методы, в которых измеряют величину диффузного отражения, а не оптическую плотность.

Спектры поглощения комплексов в растворе и спектры, полученные сорбционно-фотометрическими методами на твердой фазе, обычно близки. Это обстоятельство существенно упрощает сравнение поведения комплексов в растворе и на твердой фазе. Перспективы развития метода твердофазной спектрофотометрии рассмотрены в обзоре⁹. Отмечены такие достоинства метода, как возможность совмещения во времени концентрирования и получения пригодной для измерения аналитической формы концентрата; увеличение устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворах; повышение селективности действия хромогенного реагента, обусловлен-

ное увеличением жесткости молекулы, закрепленной на полимерной матрице; возможность использования как нерастворимых в воде органических реагентов, предварительно закрепленных на ионообменнике, так и реакций, приводящих к образованию малорастворимых соединений или коллоидных систем; быстрая кинетика реакций; высокая степень извлечения; возможность в широком диапазоне варьировать отношение объема раствора к массе сорбента. Способы измерения аналитического сигнала и подготовки пробы влияют на воспроизводимость результатов определения.

1. Твердофазная фотометрия

Твердофазная фотометрия (ионообменная фотометрия или абсорбциометрия фазы ионообменника) была предложена для определения следов элементов.^{11,12} Закрепить определяемые ионы на твердой фазе можно тремя способами: сорбцией готового комплекса, сорбцией определяемого иона на неборированном ионообменнике с последующим образованием комплекса на твердой фазе и на ионообменнике, обработанном реагентом. Рассмотрена конструкция фотометрической ячейки с прозрачной ионообменной смолой, в которой измеряют оптическую плотность при соответствующих длинах волн. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять микроколичества ионов в сложных смесях. Так, чувствительность метода твердофазной фотометрии при определении висмута в 320 раз превышает чувствительность обычного спектрофотометрического метода. Метод твердофазной фотометрии предложено использовать для анализа природных вод без предварительного концентрирования определяемых элементов.

При определении нитрит-, фторид-, фосфат-ионов, а также ионов таких металлов, как цирконий, титан, медь, уран, твердофазная фотометрия имеет преимущество перед спектрофотометрией, а именно — можно повысить чувствительность и селективность определения за счет выбора твердой фазы и реагента.¹³

При анализе геологических материалов ниобий в виде комплекса с сульфохлорфенолом С сорбируют на анионите АВ-17,¹⁴ а уран(VI) — на АВ-17, модифицированном 2-(2-тиазолилазо)-5-диэтил-*m*-аминофенолом.¹⁵ Предел обнаружения для урана и оксида ниобия составляет 0.1 мкг·мл⁻¹. Определению урана мешают ионы Fe(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Ti(IV). Метод продолжителен, так как время сорбции составляет 30 мин и время маскирования мешающих компонентов — также 30 мин.¹⁵

Определение ванадия(IV) и ванадия(V) выполняют с эриохромианином R, закрепленным на анионите Сефадекс ДЕАЕ-25. Вначале проводят сорбцию ванадия(IV), а затем сорбцию ванадия(V) после его восстановления аскорбиновой кислотой. Измерение светопоглощения твердой фазы выполняют в ячейке с толщиной оптического слоя 1 мм при длинах волн 563 и 585 нм для четырех- и пятивалентного ванадия, при этом пределы обнаружения составляют 1.6 и 1.4 нг·мл⁻¹ соответственно. Данный метод определения ванадия применен для анализа природных вод.¹⁶ Модифицированием анионообменника Сефадекс QAEА-2 с помощью 5-бромасалицилгидроксамовой кислоты получен сорбент, на котором ванадий(V) образует комплекс с максимумом поглощения при 560 нм. Разработана методика определения ванадия(V) с пределами обнаружения 2.2, 1.3 и 0.5 мкг·л⁻¹ при объемах проб 100, 250 и 1000 мл и временах встряхивания 20, 30 и 50 мин соответственно. Методика применена при анализе сырой нефти и питьевой воды на содержание ванадия.¹⁷

Использование первой производной спектра при твердофазном определении увеличивает чувствительность метода и снижает влияние фона. При определении молибдена пирокатехиновым фиолетовым на твердой фазе достигнут уровень определения 2–8 нг·мл⁻¹ при анализе вод, почв и растительных тканей. Комплекс состава 1 : 1 сорбируется на ани-

нообменной смоле декстранового типа. Изменение светопоглощения фиксируется при длине волны 716 нм в ячейке с толщиной оптического слоя 1 мм.¹⁸

Для определения молибдена(VI) в морской воде в качестве комплексообразователя используют фенилфлуорон и регистрируют первую производную спектра поглощения комплекса на мембранном фильтре из нитрата целлюлозы при 536 нм. Так найдена концентрация молибдена в морской воде у берегов Японии — $10.8 \pm 0.4 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (см.¹⁹).

Метод первой производной твердофазной спектрофотометрии применен для определения циркония на анионите АВ-17, модифицированном эриохромовым черным Т,²⁰ и свинца в виде иодидного комплекса на катионите КУ-2, модифицированном основным синим К.^{21,22} Пределы обнаружения циркония и свинца составили 0.01 и 0.09 $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ соответственно.

В проточно-инжекционном методе анализа используют реагенты, иммобилизованные на твердой фазе. Например, при определении этим методом ванадия(V) в природных водах на колонке с Сефадексом G-25 ванадий отделяют от сопутствующих компонентов, затем он взаимодействует в потоке формиатного буферного раствора с 2-[2-(3,5-дигромипиридинилазо)-5-диметиламинонбензойной кислотой, иммобилизованной на анионите AG 1X2. В результате образуется комплекс, оптическую плотность которого измеряют при 650 нм. Градуировочный график линеен в интервале содержания ванадия(V) от 2 до $10 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$, производительность анализа 5–6 проб в час.²³

Проточно-инжекционную систему можно применять для определения никеля и цинка методом твердофазной спектрофотометрии по разной скорости сорбции. Комплексы никеля и цинка с 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтоловом сорбируются на силикагеле С₁₈. При скорости 0.6 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ сорбируются оба комплекса, при скорости 1.5 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ — только комплекс цинка. Определение выполняют в интервале содержаний цинка и никеля 0.1–2 $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Производительность 20 проб в час. Методика определения никеля и цинка с использованием проточно-инжекционной системы применена при анализе медных сплавов.²⁴

2. Спектроскопия диффузного отражения

Отметим, что работ, где в качестве аналитического сигнала измеряют оптическую плотность, гораздо меньше, чем работ, где измеряют коэффициенты диффузного отражения.

Преимущества метода иммобилизации аналитических реагентов на поверхности носителей перед фотометрией растворов отмечены в обзоре¹⁰. Так, показано, что сорбционное концентрирование в сочетании с измерением аналитического сигнала на поверхности позволяет на несколько порядков снизить предел обнаружения определяемых компонентов, а использование сорбентов, модифицированных специфическими органическими реагентами, повышает избирательность анализа. В этой же работе проведена классификация модифицированных сорбентов по типу носителя и по типу модификатора, описаны способы иммобилизации аналитических реагентов и приведены примеры применения модифицированных сорбентов в анализе. В частности, рассмотрены способы иммобилизации органических реагентов на носитель из полярных и неполярных растворителей и их смесей как в статических, так и в динамических условиях, а также при обработке сорбентов в высокочастотной низкотемпературной плазме в присутствии паров органических соединений. Модификацию сорбентов неорганическими реагентами осуществляют сорбцией или осаждением на их поверхности гидроксидов, оксидов или солей металлов. Композиционные материалы на основе модифицированных сорбентов получают в процессе формования поликарбонитрильного волокна, наполняя его тонкодисперсным сорбентом.

В работе²⁵ дискутируется вопрос о том, что называть модифицированными органическими реагентами, модифицированными сорбентами и иммобилизованными реагентами. Термины «модификация» и «иммобилизация» рассматриваются с точки зрения аналитического реагента, а не носителя. В целях уточнения терминов авторы предложили считать органические реагенты модифицированными в том случае, если второй (или третий) компонент (мономерный или полимерный), являющийся модификатором, взаимодействует с органическим реагентом, при этом меняются свойства последнего, но образования нового химического соединения не происходит. При закреплении на твердой матрице реагент модифицируется полимерным ионообменником. Однако большинство исследователей все же считают, что реагент иммобилизуется на носитель, а носитель (твёрдая фаза) модифицируется органическим реагентом.

Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения рассмотрены в статье²⁶. Изучены основные факторы, влияющие на правильность и воспроизводимость результатов сорбционно-спектроскопических методов определения: размеры частиц образца, его влажность и величина зеркального отражения, которое накладывается на диффузное отражение и приводит к искажению спектра. Предприняты попытки связать аналитические характеристики реакции в растворе с аналитическими характеристиками реакции на твердой поверхности для прогнозирования возможности протекания фотометрических реакций на твердой фазе. Априори не удается оценить чувствительность сорбционно-фотометрического метода определения из оптических характеристик реагента и продукта фотометрической реакции в растворе. Однако авторы считают, что для одной и той же матрицы, зная молярные коэффициенты поглощения комплексных соединений в растворе и определив чувствительность сорбционно-фотометрического метода, можно предсказать (с погрешностью менее 20%) значение коэффициента диффузного отражения для других соединений с известным молярным коэффициентом поглощения.²⁶

Изучение образования смешанолигандных комплексов Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Ag(I) на кремнеземах, модифицированных производными тиомочевины, показало,²⁷ что степень образования таких поверхностных комплексов определяется соотношением констант устойчивости систем металлы-лиганд в растворах.

Модифицированные кремнеземы используют для определения осмия(VIII) и палладия(II) в шламе мокрого пылеулавливания и в промывной кислоте,^{28,29} а также для определения золота.³⁰ После термической обработки сорбента золото определяют в виде металла, а осмий — в виде оксида. Аналитические возможности кремнеземов и пенополиуретанов, содержащих *N*-пропил-*N'*-[1-(2-тиобензотиазол)-2,2',2"-трихлорэтил]мочевину или 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')тиазольные группы (АОТ), исследованы с целью определения Pt(IV), Pd(II), Au(III), Ag(I), Cd(II) и Hg(II). Показано, что Hg(II) (pН 6–8.5) и Cd(II) (pН 9.5–11) количественнодерживаются на сорбенте с АОТ.³¹

Авторами работы³² показано, что для Fe(III), Cu(II), Co(II), Y(III), La(III) многие закономерности комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами на поверхности силикагеля и в растворе одинаковы. Для легко-гидролизующихся ионов Zr(IV), Ti(IV), V(V), W(VI), Mo(VI) и кинетически инертных комплексов платиновых металлов наблюдаются аномалии на твердой поверхности, проявляющиеся в повышении скорости комплексообразования, увеличении комплексообразующей способности и в образовании смешанолигандных комплексов.

Сорбция дитизона (ДТ), 4,4-бис(диметиламино)тиобензофенона, 4-(2-тиазолилазо)-2-нафтоля (ТАН), 1,10-фенантролина и высокомолекулярных четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на силикагеле (СГ) и целлюлозе (Ц) изучена с

целью получения твердофазных реагентов на $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$.^{33–35} Показано, что такие иммобилизованные сорбенты устойчивы в водных растворах в широком интервале pH. Установлены оптимальные условия образования комплексных соединений $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с ТАН-СГ; $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ с ДТ-СГ; тиоцианатов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и тетраиода $\text{Bi}(\text{III})$ с ЧАС-СГ и ЧАС-Ц. Разработаны сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения, а также реактивные индикаторные бумаги для экспресс-контроля ионов этих металлов в природных, питьевых, сточных водах и биологических жидкостях. Предел обнаружения ионов указанных металлов находится в диапазоне $0.2–10 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ при объеме проб $50–100 \text{ мл}$.

Найдены оптимальные условия сорбции Cd(II), Hg(II), Pb(II) на силохроме, модифицированном 4-(2-тиазолилазо)-резорцином. Сорбцию выполняют из 15 мл ацетатного буферного раствора с pH 6.8–7.5 на 0.3 г сорбента при встряхивании в течение 5–10 мин. Коэффициент концентрирования составил 85 для Cd(II) и Pb(II), 300 — для Hg(II). Разработанная методика использована при анализе почв.³⁶

Комплексное соединение кобальта с 1-(2-пиридинилазо)-2-нафтолом (ПАН) сорбируется на немодифицированном силикагеле иочно удерживается при последующем подкислении вплоть до 0.5 М HCl, что позволяет избирательно определять кобальт на уровне 2–10 мкг в питьевой и минеральной воде. Сопутствующие элементы при подкислении десорбируются. Сорбцию выполняют в статических условиях из объемов 100 и 300 мл при навеске силикагеля 0.2 г.³⁷

1-(2-Пиридиназо)-2-нафтол, иммобилизованный на Силохроме С-120, используют для определения индия. Коэффициент концентрирования индия при сорбции из объема 150 мл составляет 500.^{38,39}

В работе⁴⁰ в качестве чувствительного слоя оптического сенсора на медь изучен алюминон, иммобилизованный на силикагелях с различными группировками, разными диаметрами частиц и размерами пор. Показано положительное влияние иммобилизации, заключающееся в сдвиге максимума поглощения в длинноволновую область, снижении pH комплексообразования, увеличении чувствительности и избирательности. Разработана методика определения меди в пищевых продуктах с пределом обнаружения 0,015 мкг·мл⁻¹.

Методом спектроскопии диффузного отражения определена полнота сорбции ионов железа(II) и железа(III) в виде комплексов с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой на анионите АВ-17.⁴¹ Показана возможность раздельного определения Fe(II) и Fe(III) и предложен тест-метод обнаружения железа с пределом 0.01 мг·л⁻¹. При pH 3.5 определяют Fe(III), при pH 6–9 — сумму Fe(II) и Fe(III). Измерение выполняют при двух длинах волн 500 и 540 нм и рассчитывают содержание ионов железа по уравнениям:

$$\text{Fe(III): } F_{500} = (5.7 \pm 0.05) c + (0.83 \pm 0.04),$$

$$F_{540} = (4.56 \pm 0.05) c + (0.66 \pm 0.04),$$

$$\text{Fe(II): } F_{500} = (4.59 \pm 0.28) c + (0.77 \pm 0.33),$$

$$F_{540} = (3.7 \pm 0.06) c + (0.04 \pm 0.03),$$

где F — функция Гуревича — Кубелки — Мунка, c — концентрация железа, $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Определение ионов железа выполняют в интервале концентраций 0.03 — $6.4 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Для оценки аналитического сигнала в спектроскопии диффузного отражения помимо коэффициента диффузного отражения (R) или функции Гуревича – Кубелки – Мунка (F) могут быть использованы цветометрические характеристики окрашенных сорбатов: светлота (L), координаты цвета (A, B), насыщенность (S), яркость (Y), цветовой тон (T), разнооттеночность (E) и др. Использование этих цветовых характеристик в качестве аналитического сигнала позволяет определять константы диссоциации органических реагентов.

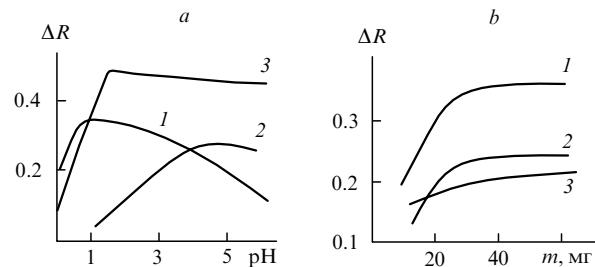


Рис. 1. Зависимость аналитического сигнала комплексов на твердой фазе волокнистого сорбента, наполненного катионообменником КУ-2, от кислотности растворов (a) и массы диска сорбента (b) при определении железа (1), никеля (2) и меди (3) соответственно с тиоцианатом калия, диметилглиоксимом и дизтилдитиокарбаминатом натрия.

a: $c_M = 0.05$ (Fe), 0.1(Ni), 0.1 (Cu) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; *b*: $c_M = 0.05$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

повышает чувствительность и точность определения ионов металлов. Применение величин ΔL и ΔY вместо ΔF (где Δ означает разность значений соответствующих коэффициентов для комплекса и реагента) в 4–20 раз снижает предел обнаружения кобальта, индия и никеля иммобилизованными реагентами. По чувствительности определения указанные величины располагаются в ряд $\Delta F < \Delta A < \Delta S < \Delta L < \Delta Y^{42-49}$

Чаще всего в качестве аналитического сигнала используют функцию Гуревича – Кубелки – Мунка, которая позволяет соотнести аналитические сигналы одной и той же фотометрической реакции в растворе и на твердой фазе. Наиболее простой способ выражения аналитического сигнала — его представление в виде разности коэффициентов диффузного отражения носителей после пропускания контрольного и анализируемого растворов при оптимальной длине волны.

Величины аналитических сигналов определяются эффективностью сорбции металлов из растворов и полнотой перевода сорбированных металлов в окрашенные комплексные соединения на твердой фазе. Сигналы зависят от кислотности анализируемых растворов (рис. 1,а), массы дисков (рис. 1,б), состава раствора реагента.

3. Химические оптические сенсоры

Сорбционно-спектроскопические методы определения и иммобилизованные на матрице органические реагенты послужили основой для создания так называемых химических оптических сенсоров или чувствительных элементов.⁵⁰⁻⁸⁵ Существуют различные определения термина «сенсор». Химический сенсор представляет собой датчик, который дает прямую информацию о химическом составе окружающей среды. Он включает физический преобразователь аналитических сигналов и химически селективный слой.⁵² Химический сенсор является основным элементом нового поколения аналитических приборов — сенсорных анализаторов, включающих наряду с чувствительным элементом также устройства для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи конечного результата — значения концентрации определяемого компонента.^{53, 54} В работах^{55, 56} сенсор определяется как первичное устройство, селективно реагирующее на изменение определенных свойств окружающей среды и позволяющее регистрировать этот отклик в виде соответствующего электрического (оптического и других) сигнала. Мы считаем, что сенсор — это чувствительный элемент прибора сенсорного анализатора.

Сенсоры должны представлять собой регенерируемые системы, т.е. после проведения определения они должны легко переводиться в исходное состояние. Следовательно, материал, используемый в качестве твердой фазы, прежде

всего должен обладать механической и химической устойчивостью. Этим требованиям в большой мере соответствуют волокнистые материалы, наполненные ионообменниками.

Наполненные волокнистые материалы получают путем формования волокон из суспензии, состоящей из раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде и тонкодисперсных ионообменников. При продавливании этой суспензии через специальные фильтры образуются тонкие пористые полиакрилонитрильные волокна, внутри которых находятся частицы ионообменника — наполнителя. Диаметр нити полиакрилонитрильного волокна составляет 30–40 мкм, размер частиц носителя — 5–10 мкм, степень наполнения 50–75 мас. %. Благодаря волокнистой структуре и высокой дисперсности наполнителя материалы имеют хорошие кинетические свойства.

Носители представляют собой пластины волокнистого материала плотностью 40–80 г·м⁻², толщиной 0,1–0,2 мм, белого или светло-желтого цвета, устойчивые в сильнокислых, нейтральных и слабощелочных средах. Носитель используют в форме дисков диаметром 10 или 20 мм; в зависимости от диаметра диска, толщины и степени наполнения материала его масса изменяется от 10 до 50 мг.

Носитель в виде пластин или уже готовых дисков перед работой промывают 2 М раствором HCl до отрицательной реакции на железо(III) с тиоцианат-ионами и затем водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы с нитратом серебра. Сушат на воздухе. Такой носитель можно хранить при комнатной температуре неограниченно долго. Перед использованием из пластин делают диски и подвергают «набуханию», выдерживая в воде по меньшей мере в течение суток.

Иммобилизация аналитических реагентов осуществляется в статическом или динамическом режимах. В первом случае диски выдерживают в водных или водно-органических растворах реагентов (10^{-5} – 10^{-6} М) в течение 5–15 мин и промывают водой. Содержание реагента на носителе составляет 10^{-6} – 10^{-4} моль·л⁻¹·г⁻¹. Во втором случае раствор реагента наносят каплями или прокачивают с помощью перистальтического насоса через диск носителя, помещенный в ячейку с сетчатым дном.

Волокнистый наполненный сорбент может быть использован как в модифицированном виде, т.е. после иммобилизации органического реагента, так и в исходном неокрашенном состоянии.

Возможны следующие варианты концентрирования определяемых ионов: непосредственно из анализируемого раствора с последующим детектированием на твердой фазе; концентрирование комплексного соединения, уже образовавшегося в растворе; сорбция определяемого иона на носителе с иммобилизованным реагентом.

Очевидно, что сорбция комплекса, образованного в растворе, — наименее удачное решение проблемы повышения избирательности и чувствительности метода. Достоинства дисков с иммобилизованным реагентом проявляются в полной готовности так называемого чувствительного элемента к определению, простоте и отсутствии необходимости приготовления растворов реагентов; недостатки — в ограниченном сроке и условиях хранения, не всегда возможной регенерации.

Достоинства неокрашенных дисков заключаются в том, что они легко регенерируются, возможно использование одних и тех же дисков для определения разных элементов, срок хранения носителей неограничен; к недостаткам относится необходимость приготовления растворов реагентов и проведения дополнительной операции «проявления» — сорбции реагента на носителе после концентрирования определяемого иона.

В целом же преимущества волокнистых материалов, наполненных ионообменниками, состоят в возможности варьировать степень наполнения, а также природу ионооб-

менника и реагента в соответствии с поставленной задачей по избирательности. В отличие от других типов носителей такие материалы одновременно являются и местом протекания цветной реакции, и средством концентрирования определяемого иона и сброса сопутствующих компонентов. Они устойчивы к механическим воздействиям, обладают высокими сорбционными и кинетическими свойствами, что дает возможность достичь требуемой чувствительности за счет пропускания любого объема раствора. Используя волокнистые материалы, легко и просто сорбировать реагент или определяемый ион (погружением носителя в раствор или пропусканием раствора через носитель) и отделять твердую фазу от раствора (сливанием в статических условиях или прокачиванием в динамических условиях). Это, в свою очередь, позволяет легко автоматизировать проточные сорбционно-спектроскопические методы определения и, при желании, выполнять анализ без применения каких-либо устройств с визуальным детектированием.

Работы с использованием волокнистых наполненных сорбентов развиваются в двух направлениях: сорбционно-спектроскопическое определение ионов металлов по изменению величины диффузного отражения при комплексообразовании с органическим реагентом на твердой фазе носителя и разработка тест-методов.

При постановке работ с использованием в качестве твердой фазы волокнистого материала, наполненного ионообменниками, предпринимались попытки создания регенерируемых систем и использования в качестве оптического сенсора волокнистого сорбента исключительно с иммобилизованным реагентом. Однако этот путь, имея, как отмечалось выше, достоинства, существенно ограничивает возможности нового носителя. Оказалось, что органический реагент, иммобилизованный на носителе, не всегда способен к аналитической реакции или при иммобилизации меняет свою окраску. Регенерация оптического сенсора с иммобилизованным реагентом представляет собой весьма сложную задачу. Органический реагент при неоднократной регенерации разрушается или смывается с носителя регенерирующим раствором. Тем не менее отмечены случаи обратимости чувствительного элемента. Так, при определении свинца с ксиленоловым оранжевым⁵¹ и урана с арсеназо I⁶⁴ один и тот же чувствительный элемент (оптический сенсор) может быть использован для определения до 20 раз. Чаще же всего оптический сенсор вообще не поддается регенерации, например, как чувствительный элемент на торий с ксиленоловым оранжевым.⁵¹ При использовании химических оптических сенсоров экономически выгоднее сменить чувствительный элемент, чем его регенерировать.

В настоящее время разрабатываются два типа чувствительных элементов (или химических оптических сенсоров): 1 — волокнистый, наполненный ионообменником материал с иммобилизованным органическим реагентом; 2 — исходный, неокрашенный волокнистый, наполненный ионообменником материал, на котором аналитическая реакция с органическим реагентом выполняется после сорбции определяемого иона.

При выборе органического реагента предпочтение, как правило, отдается наиболее изученным реагентам с высокими аналитическими характеристиками и доступным фотометрическим реагентам. Органические реагенты, содержащие кислотные группы, иммобилизуют на материалах, наполненных анионообменниками; содержащие основные группы — на катионообменниках. Небольшая часть работ выполнена на тканях с ионообменными фосфорнокислыми или винилипирдиниевыми группами.

Фиксация реагентов на твердых носителях осуществляется главным образом по ионообменному механизму, частично за счет адсорбции, образования водородных связей и других взаимодействий.

Методами электронной и спектроскопии ЭПР изучены свойства иммобилизованного на полиакрилонитрильном (ПАН) волокне, наполненном тонкодисперсными ионообменниками, и его комплексов с медью(II).⁶⁶ Использовано волокно, наполненное ионитами различной природы: КУ-2, КБ-4, АВ-17 и А-5. Рассчитаны параметры спектров ЭПР комплексов меди на твердой фазе в интервале pH 1–8. Показано, что при иммобилизации реагента на твердую фазу изменяются его состояние (сдвигается и расширяется интервал существования отдельных ионных форм реагента) и спектроскопические свойства. Отмечен факт ассоциации реагента на поверхности носителя при содержании реагента более 10^{-5} моль·л⁻¹·г⁻¹. Основной вклад в удерживание ПАН на изученных ионитах вносят ионообменные группы носителя, но в определенных условиях возрастает роль физической адсорбции, например ПАН на КУ-2 в щелочных средах.

Влияние природы носителя на комплексообразование сложно и неоднозначно. Это влияние проявляется прежде всего в конкурирующем взаимодействии с ионами металла. В зависимости от носителя можно получить то или иное содержание иммобилизованного реагента на поверхности, тем самым можно контролировать реакционную способность реагента.

Второй тип химических оптических сенсоров оказался гораздо перспективнее первого. Кроме перечисленных преимуществ можно отметить и следующие. Поскольку сорбция и определение разделены во времени, появляется возможность вводить разные маскирующие комплексообразующие вещества на стадиях концентрирования и определения, что существенно повышает избирательность реакции. Кроме того, для этого типа сенсоров используется неокрашенный исходный носитель. Это обстоятельство позволило начать разработку новой методологии твердофазной спектроскопии — определение катионов на твердой фазе, — заключающейся, например, в сорбции на анионите катионов металлов в виде анионных бесцветных или слабоокрашенных комплексов и последующем их детектировании наиболее контрастной цветной реакцией. Так, при определении железа(III) с помощью тиоцианата на анионите АВ-17 чувствительность реакции значительно возрастает, если железо сорбируется в виде комплексов с винной или гликоловой кислотами (рис. 2).^{67,68} Сравнительные данные по определению железа с тиоцианатом после сорбции на волокнах с КУ-2 или АВ-17 из растворов гликоловой кислоты показывают существенное повышение избирательности. Факторы селективности равны соответственно: Zn — 10 и 20; Cd — 20 и 50; уранил-ион — 5 и 200; Bi — <<1 и 10; оксалаты, фосфаты — 100 и 3000.

Новая методология позволила определять торий на твердой фазе с арсеназо III. Известно, что арсеназо III —

лучший реагент на торий, но при сорбции на носителе реагент сам изменял свою окраску и определение было невозможно. Если торий сорбировать в виде оксалатного комплекса на анионитсодержащем волокнистом материале, то его можно детектировать по образованию комплекса с арсеназо III на твердой фазе в сильнокислой среде. При таком способе предел обнаружения тория составляет 0.2 нг·мл⁻¹ (для сравнения, чувствительность определения тория с арсеназо III фотометрическим методом составляет 0.01 мкг·мл⁻¹). Определению не мешают уран, цирконий, титан, лантан, железо, фториды, фосфаты.^{69,70}

При разработке чувствительного элемента на ртуть с 4-фенолазо-3-аминароданином в качестве носителя изучены⁷⁹ волокнистые сорбенты, наполненные ионообменниками АВ-17, А-5, КУ-2, и сополимер стирола с дивинилбензолом без ионогенных групп. Установлено, что достаточно прочно реагент удерживается только на носителях с ионогенными как катионо-, так и анионообменными группами. Однако чувствительная реакция ртути с иммобилизованным реагентом развивается только на волокне, наполненном катионообменником КУ-2. Разработана методика определения ртути в водах с пределом обнаружения 0.02 мкг·мл⁻¹.

Предложены⁸⁰ чувствительные оптические элементы на уран, ртуть и свинец на основе реакций комплексообразования с арсеназо III, дитизоном и гексаоксациклоацетатом соответственно. В качестве носителей использованы мембранны различной природы: полиамидные, на основе полиэтилентерефталата, целлюлозы.

Мембранны представляют собой прозрачные или полуопрозрачные материалы, устойчивые в разбавленных щелочах и кислотах. Иммобилизация реагентов осуществляется в статическом или динамическом режиме. В динамическом режиме при размере пор менее 0.45 мкм применяют вариант протекания раствора над поверхностью мембранны, при большем размере пор возможен фильтрационный вариант работы ячейки. Интервал прямого определения урана составил 0.01–0.10, ртути — 0.005–0.05 и свинца — 0.05–0.5 мг·л⁻¹ в различных водах.

В работах^{81,82} показана возможность избирательного определения ионов урана(VI) на уровне $2 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹ в присутствии 100-кратных количеств тория методом спектроскопии диффузного отражения. В качестве матрицы использованы мембранные фильтры из поликарбоната и найлона. Фиксируется коэффициент диффузного отражения R при 660 (уран) и 680 нм (торий), и концентрацию урана находят, решая систему уравнений:

$$R = \varepsilon_U c_U l + \varepsilon_{Th} c_{Th} l,$$

$$c = c_U + c_{Th},$$

где R — коэффициент диффузного отражения, ε — молярный коэффициент поглощения, c — концентрация (моль·л⁻¹), l — толщина мембранны.

При разработке чувствительных элементов на Hg(II), Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(IV) и Pd(II) изучены условия сорбции азороданинов, тиродина и сульфонитрофенола М на полимерных носителях, таких как капроновая мембрана, волокнистые материалы, наполненные катионо- и анионообменниками, и ткани с ионообменными группами. Показано, что азороданины и сульфонитрофенол М, иммобилизованные на капроновой мембране, могут быть использованы для определения этих элементов с пределом обнаружения 1–15 мкг·л⁻¹.

Разработан^{83–85} метод определения серебра, заключающийся в его сорбции на дисках полиакрилонитрильного волокна, наполненного катионообменником КУ-2, с после-

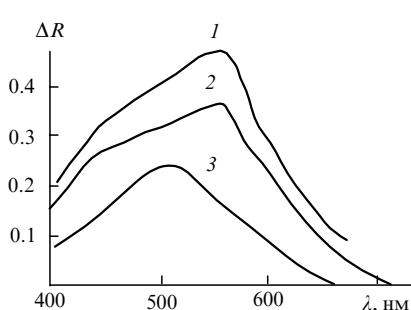


Рис. 2. Спектры отражения тиоцианатного комплекса при сорбции Fe(III) из 0.01 М растворов гликоловой (1), винной (2) кислот и без введения дополнительных анионов (3) на волокнистом материале, наполненном анионитом АВ-17. $c_{Fe} = 0.2$ мкг·мл⁻¹.

Таблица 1. Характеристики сорбционно-спектрскопических методов определения ионов металлов с использованием в качестве носителей волокнистых материалов с ионообменными группами.

| Ион (И) | Волокно (ткань) | Условия сорбции | Реагент | Предел обнаружения, мг·л ⁻¹ | Фактор избирательности | | Ссылки |
|---------|--------------------|--|--|--|--|--|------------|
| | | | | | M | [M / И] | |
| Cu(II) | KY-2 | pH 1, C ₆ H ₈ O ₆ | ПАН | 0.03 | Zn, Cd, Hg, Pb, V, Al, Mn, Ni | > 1 | 72 |
| | KY-2 | 0.04 M HNO ₃ | ДЭТК + ЭДТА (pH 8.5) | 0.002 | Zn, Cd, U Fe(III), Ni Co | 100 50 10 | 76 |
| Fe(III) | KY-2 | 0.1 M HNO ₃ | KSCN | 0.01 | Ni Co Cd Zn U(VI) Cu | 200 50 20 10 5 2 | 76 |
| Ni(II) | KY-2 | pH 4.5 | ДМГ, 2% NH ₃ | 0.005 | Cd, Zn Bi Fe(III), Cu, Co | 100 10 5 | 76 |
| Ag(I) | KY-2 | pH 3 | Родазол X | 0.005 | Fe, Ni, Co, Zn, Pb, Pd, Ca, Mg Cu Hg | 100 10 2 | 85 |
| Hg(II) | KY-2 | pH 1 | ФААР | 0.02 | Pb, Cr, Cd, Ni, Co, Zn Fe, Cl ⁻ Cu | > 10 ³ > 10 ² 50 | 79 |
| Pd(II) | KY-2 | 0.01 M HNO ₃ | НДЭА, pH 2–3 | 0.0005 | Au, Pt, Ru Rh, Ir | 100 1000 | 77 |
| Pb(II) | A-5 | pH 5 | КО | 0.004 | Al, Ni, Cu, Zn, Sn | 4 | 51 |
| U(VI) | A-5 | pH 6 | Арсеназо I | 0.007 | Fe(II) Fe(III), La Al, Th Zr | 100 20 10 1 | 64 |
| V(V) | AB-17 | pH 3.5, NaF, H ₂ O ₂ | ПАР, 0.1 M HCl | 0.002 | Zn, Mn, Cr(III), Al Fe(III), Cr(VI) Cu Mo | > 100 50 20 5 | 78 |
| Cr(VI) | AB-17 | pH 2 | ДФК, 0.05M H ₂ SO ₄ | 0.0005 | Ca, W, Fe(III), Cr(III), Hg V, Zn, Co, Ni, Al, Cu, Mo, Mn, Pb, Cd | > 10 ³ > 10 ² | 71, 74, 87 |
| Th(IV) | AH-31 | H ₂ C ₂ O ₄ , pH 2 | Арсеназо III, 4 M HCl | 0.0002 | F ⁻ , PO ₄ ³⁻ Fe(III) La, Ti Zr U(VI) | > 10 ³ 300 50 10 5 | 70 |
| Zn(II) | T(I) | pH 10, Na ₂ B ₄ O ₇ | ДТ + ДЭТК + + Na ₂ B ₄ O ₇ | 0.02 | Fe(III), Cu, Co, Ni, Pb | > 1 | 75 |
| Co(II) | T(II) | pH 5 | ПАН, 0.05 M HCl | 0.0005 | Fe(III), Mn Cu, Zn Ni | 100 10 5 | 73 |

Примечание. Приняты следующие обозначения: ПАН — 1-(2-пиридиназо)-2-нафтол; ДЭТК — диэтилдитиокарбаминат натрия; ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота; ДМГ — диметилглиоксим; ФААР — 4-фенолазо-3-аминороданин; НДЭА — *n*-нитрозодизтиланилин; КО — ксиленоловый оранжевый; ПАР — 4-(2-пиридиназо)резорцин; ДФК — 1,5-дифенилкарбазид; ДТ — дитизон; Т(I) — ткань с винилпиридиновыми группами; Т(II) — ткань с группами PO₃H₂.

дующим детектированием ионов серебра родазолом X; предел обнаружения составляет 5 мг·л⁻¹.

Основные характеристики методов сорбционно-спектрскопического определения ионов металлов, в которых в качестве твердой фазы используют волокнистые материалы и ткани, наполненные ионитами с ионообменными группами, приведены в табл. 1.

III. Приборы

Для регистрации аналитического сигнала при использовании оптических сенсоров применяют мини-приборы известных марок: «Specord», «Спектротон», «Пульсар», «Мультитест»,

мини-фотометры фирмы «Merck» и др. В публикациях последних лет появилось описание еще двух приборов. Один из них — малогабаритный хемосенсорный анализатор (разработка Института аналитического приборостроения РАН), предназначенный для определения pH и концентраций ионов металлов, работает по принципу отражательной фотометрии хемосенсоров на основе оптически прозрачных полимеров, содержащих органические реагенты.⁸⁶ При создании аппарата авторы придерживались концепции построения специализированного прибора, предназначенного для реализации одной или нескольких однотипных методик анализа с применением сенсоров единого конструктивного исполнения. Предусмотрено три режима измерений: первый

режим позволяет определять светопоглощение исследуемого объекта ($-\lg R$) относительно диффузно отражающей подложки или аналогичного объекта с известными характеристиками; второй и третий режимы предназначены для работы с определенными типами сенсоров и предусматривают процедуру градуировки. Разработаны хемосенсоры для определения pH, концентрации ионов железа(III), меди и редкоземельных металлов на уровне $2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ моль·л^{−1}.

Прибор размером $150 \times 130 \times 80$ мм весит 1 кг, объем анализируемой пробы составляет 5–70 мкл, его можно использовать для измерения отражательных свойств цветных реактивных бумаг и многослойных чувствительных элементов. Измерения возможны в диапазоне длин волн 530–700 нм. Продолжительность контакта чувствительного элемента с пробой 90–120 с. Работает от сети переменного тока или внутреннего аккумулятора.

Второй прибор — оптический сенсорный анализатор ОСА-ТМ (НПО «Квант», Ростов-на-Дону) используется при экологическом контроле природных, питьевых и очищенных сточных вод на содержание тяжелых металлов на уровне ПДК и ниже в лабораторных и полевых условиях.⁸⁷ Он представляет собой колориметр-денситометр и измеряет коэффициенты диффузного отражения оптических сенсоров в проточной ячейке и оптическую плотность окрашенных растворов в жидкостной кювете. Прибор размером $370 \times 220 \times 100$ мм весит 4.5 кг и может питаться от сети переменного тока или аккумулятора, имеет встроенную проточно-оптическую ячейку, перистальтический насос, микропроцессор с кнопочным управлением, 8 светофильтров, работающих в диапазоне 400–750 нм. Принцип действия основан на детектировании изменения цвета (отражения оптических сенсоров или оптической плотности раствора) в результате взаимодействия ионов металлов с аналитическими реагентами. Полученные аналитические сигналы индицируются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания (отражения), оптической плотности и концентрации ионов металлов в анализируемом растворе.

В работе⁸⁷ возможности прибора ОСА-ТМ проиллюстрированы на примере определения хрома(III) и хрома(VI) в поверхностных водах. Хром(III) определяют фотометрическим методом с арсеназо III, а хром(VI) — в проточной ячейке с помощью волокнистого материала, наполненного анионитом, по образованию на твердой фазе комплексного соединения с 1,5-дифенилкарбазидом. Предложена методика определения хрома(III) и хрома(VI) при их совместном присутствии (до соотношения 1:5) при анализе вод санитарно-бытового назначения на уровне ПДК: Cr(III) > 0.2 ПДК и Cr(VI) > 0.1 ПДК. Продолжительность анализа — 10–20 мин.

Методика сорбционно-спектроскопического определения с помощью оптических сенсоров в этом приборе проста: в проточную ячейку помещают диск носителя диаметром 10 мм, в оптимальных условиях сорбции прокачивают через него анализируемый раствор со скоростью $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, затем, если используют немодифицированный носитель, через диск прокачивают раствор реагента в оптимальных условиях определения и измеряют коэффициент диффузного отражения.

Достоинство анализатора ОСА-ТМ заключается в том, что есть возможность выполнять как обычные фотометрические измерения, так и измерения в проточной оптической ячейке, в которой происходит сорбция определяемого иона; реакция с его участием протекает на твердой фазе, после чего осуществляется измерение аналитического сигнала. Соединение этих трех процессов в проточной ячейке кроме упрощения работы приводит и к существенному улучшению воспроизводимости результатов, ввиду отсутствия стадии

переноса оптического сенсора из сорбционной ячейки в измерительную камеру прибора, а следовательно, исключено изменение влажности сенсора. Наличие микропроцессора позволяет очень быстро получать результат анализа в единицах концентрации. Создание прибора с проточной оптической ячейкой стало возможным благодаря разработке оптических сенсоров с использованием в качестве носителя волокнистых материалов, наполненных ионообменниками, и тканей с ионообменными группами.

IV. Тест-методы

В настоящее время интенсивно развиваются различные варианты тест-методов.^{88–104} Как правило, материалы, используемые в качестве носителей в сорбционно-спектроскопических методах определения, такие как реактивные бумаги, пенополиуретаны, силикагели, мембранны, ионообменники и др., применяются и в тест-методах. Известны индикаторные тест-средства, например фирмы «Merck».

Получены⁹⁶ денситометрические характеристики экспресс-тестов на основе реактивных индикаторных бумаг для определения ряда элементов с помощью электронного отражательного мини-фотометра со светофильтрами, позволяющими выполнять определения при длинах волн 567 ± 15 и 660 ± 10 нм, и модифицированного устройства для концентрирования 10^{-7} – 10^{-5} мас.-% компонентов в водных средах.⁹⁶

Основные требования, которым должны удовлетворять тест-реакции:¹⁰¹ высокая чувствительность (не ниже ПДК); контрастность цветового перехода; близость оптимальной кислотности тестирования и кислотности анализируемой среды; устойчивость внешнего эффекта во времени и на свету; возможность сохранения тест-формы после положительного тестирования для последующего количественного определения в лабораторных условиях; избирательность.

В работах^{48, 101} рассмотрены методологические вопросы измерения и обработки аналитических сигналов в цветометрии. При создании тест-шкалы следует пользоваться критерием общего цветового различия (ΔE). С целью повышения чувствительности тест-реакции для неокрашенных сорбентов рекомендовано использовать такой параметр, как белизна (W), для комплексов, окрашенных в синий цвет, — желтизна (G). Градуировочную тест-шкалу строят на основании известной зависимости общего цветового различия от содержания определяемого элемента. Одной единице ΔE соответствует один порог цветоразличия, поэтому значения концентраций определяемого элемента выбирают в соответствии с определенным шагом ΔE . Надежное ощущение разницы в интенсивности световых потоков достигается при их отличии на 10%. Поэтому в варианте диффузного отражения лучше всего использовать дискретные значения цветового различия с $\Delta E > 10$. Если в результате аналитической реакции тест-образец теряет собственную окраску или обесцвечивается, то для построения тест-шкалы лучше использовать степень белизны тест-образца

$$W = 100 - \Delta E.$$

Нижней границей определяемых содержаний любой тест-методики можно считать общее цветовое различие в 10 условных единиц между исходным тест-образцом (E_0) и тест-образцом, прореагировавшим с определяемым элементом (E):

$$E - E_0 = 10 \text{ или } W_0 - W = 10.$$

При создании тест-шкалы важно не выходить за границу степени насыщенности (ΔS) тест-образца (20–60%), которая и будет верхней границей определяемых содержаний.

Контрастность цветной реакции повышается при нанесении на поверхность матрицы оптически отбеливающих веществ, принцип действия которых основан на флуоресценции. Наличие таких веществ не влияет на химико-аналитические характеристики иммобилизованных реагентов. В их присутствии реагенты быстро и равномерно распределяются на матрице, хорошо удерживаются в кислых средах как в статических, так и в динамических условиях. Например, определение урана(VI) с арсеназо III с использованием оптического отбеливания выполняется с пределом обнаружения $0.001 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$, цвет комплексного соединения — ярко-зеленый, тогда как в отсутствие отбеливателя цвет комплекса серо-синий и предел обнаружения составляет $0.1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (см.¹⁰²).

Автором работ^{103, 104} предложена полевая портативная установка тест-систем для определения большого числа элементов при анализах вод, почв и атмосферных осадков. Определение проводят в такой последовательности: находят длины окрашенной или обесцвеченной зон реактивных бумажных тест-полос, вклеенных в полимерную пленку и контактирующих одним концом с исследуемой жидкостью; визуально оценивают интенсивность окраски; устанавливают площадь окрашенной или обесцвеченной зоны; визуально оценивают окраску жидкости после внесения в нее реактивных бумаг. Диапазон определяемых концентраций составляет $0.001 - 1000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

1. Реактивные индикаторные бумаги

Большая часть публикаций, в которых рассматриваются тест-методы, посвящена реактивным бумагам.⁸⁸⁻¹²¹ Сумму тяжелых металлов при использовании устройства, аналогичного применяемому для отбора проб воздуха, определяют тест-методом с пределом обнаружения до $10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ с помощью бумаги, обработанной тетраборатом натрия и ПАН.¹⁰⁷ Быстрые тесты для определения токсичных элементов в водах выполняют на бумагах, пленках или стеклах. Пределы обнаружения составляют: Cu(II) — 0.05; Fe(III) — 0.2; Co(II) — 0.5; Mn(II) — 0.03; V(V) — $0.03 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.¹⁰⁸).

Ионы железа с помощью реактивных индикаторных бумаг определяют в зависимости от используемых методик с пределами обнаружения от 0.02 до $0.2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.¹⁰⁹⁻¹¹¹). Для определения $0.5 - 3.5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ Fe(III) на бумаге с анионообменником Amberlit IRA 400, модифицированной натриевой солью этилендиаминогидроксибензилфосфоновой кислоты, предложен ленточный метод.¹¹²

При иммобилизации пиразолилсодержащих формазанов и гидразонов на бумагу-основу повышается чувствительность определения к переходным металлам. Разработаны экспресс-тесты для обнаружения $10^{-7} - 10^{-8} \text{ мас. \%}$ Cu(II), Ni(II), Co(II).¹¹³ Для определения меди в питьевой воде на уровне $0.05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ предложено использовать индикаторную бумагу, содержащую тиокетон Михлера, дигидрофосфат калия, тиосульфат натрия (для восстановления меди и устранения активного хлора), тритон X-100,¹¹⁴ а для определения кобальта — бумагу, содержащую комплекс никеля с 2-нитрозо-1-нафтолом и дифенилгуанидином, тиомочевину и фторид аммония.¹¹⁵

Экспресс-тест на содержание марганца в питьевой воде выполняют при помощи бумаги, содержащей многокомпонентный реагент. В процессе анализа измеряют время, за которое меняется окраска индикаторной зоны в результате окисления малахитового зеленого периодатом калия KIO_4 , катализируемого марганцем(II). Предел обнаружения составляет $0.03 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.¹¹⁶).

Для определения ионов цинка в пищевых продуктах применяют реактивные индикаторные бумаги ФМОПФ-6Ц

при $\text{pH} 8$. Влияние меди устраняют добавлением тиомочевины.¹¹⁷ Реактивные индикаторные средства для многоэлементного тестирования воды предложены для определения следующих элементов:¹¹⁸

| Ион | Диапазон концентраций, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ | Ион | Диапазон концентраций, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ |
|---------|--|---------|--|
| Pb(II) | $0.001 - 0.1$ | Bi(III) | $0.001 - 0.1$ |
| Cu(II) | $0.001 - 0.1$ | Fe(II) | $0.01 - 0.2$ |
| Fe(III) | $0.01 - 0.2$ | Hg(II) | $0.2 - 2$ |
| Cr(VI) | $0.1 - 5$ | | |

Ионы свинца определяют с помощью РИБ[†]-металл-теста после его экспрессного отделения от Cu, Fe, Zn из водных растворов с $\text{pH} 6$, эмульсий или суспензий на сенсорном фильтре карманного индикаторного ультрафильтрационного устройства.¹¹⁸

Индикаторные полоски используют для определения качества воды,¹¹⁹ полоски, импрегнированные дифенилтиокарбазоном, — для тестового определения следов (15 млрд^{-1}) свинца в питьевой воде,¹²⁰ а с ковалентно закрепленным мультидентатным хромогенным реагентом класса формазанов — для определения ртути на уровне $0.05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.¹²¹).

Предел обнаружения ферментных методов определения ртути и ртутьорганических соединений на пенополиуретане, бумаге или путем иммобилизации пероксидазы в хитозане составляет $10^{-5} \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (ниже уровня ПДК для ртути).¹²²⁻¹²⁷ Разработан сорбционно-катализитический метод определения марганца.¹²⁸ Метод основан на предварительном концентрировании ионов марганца(II) на целлюлозной фильтровальной бумаге с химически привитыми дигильтентриаминтетрацетатными группами (ДЭТАТА) и последующей каталитической реакции окисления $3,3',5,5'$ -тетраметилбензидина периодатом калия. Показано, что оптимальные условия реакции в растворе и на фильтровальной бумаге различаются. Предварительное концентрирование марганца на ДЭТАТА-фильтровальной бумаге позволяет снизить почти на порядок предел обнаружения (до $6 \cdot 10^{-6} \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и расширить диапазон определяемых концентраций (до $5 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$). Улучшена избирательность определения: при предварительном концентрировании из объема 20 мл определению 1 нг марганца не мешают 1000-кратные молярные количества различных ионов. Метод применен для анализа водопроводной и речной воды.

Предложен экспресс-тест на стекле или полиметилметакрилате для обнаружения и определения ванадия, катализирующего реакцию окисления *n*-диэтиламиноанилина броматом при $\text{pH} 4 - 5$. Предел обнаружения снижается в присутствии феррона, активизирующего каталитическое действие ванадия. Определение избирательно по отношению ко многим металлам. Помехи ионов железа(III) снимают добавки фторидов. Предел обнаружения ванадия составляет $0.09 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.¹²⁹).

Приемы работы, используемые в тест-методах, самые разнообразные. Например, предложен тест-метод, в котором предусмотрено концентрирование аналита на гидрофобной поверхности в ограниченной зоне после выпаривания, элемент определяют по окраске или флуоресценции. Алюминий в водопроводной воде таким способом определяют с ксиленоловым оранжевым при $\text{pH} 8$ или с люмогаллионом при $\text{pH} 7$ с пределом обнаружения 2.7 млрд^{-1} (см.¹³⁰).

[†] РИБ — реактивные индикаторные бумаги.

Описана ¹³¹ ионообменная капельная реакция для молибдена с азидом с пределом обнаружения 2 мкг в 0.09 мл пробы на анионообменной смоле Bio-Rad AG 1X8. Для тест-определения хрома(VI) авторы статьи ¹³² использовали ионообменную смолу Amberlit IR-120. На белую пластинку помещают 5–10 крупинок смолы в Н-форме и капельной реакцией выполняют тест-определение хрома(VI) с малахитовым зеленым. Зеленая окраска, возникающая на поверхности смолы в течение 10 мин, свидетельствует о присутствии хрома; предел обнаружения составляет 1.6 мкг хрома.

На анионите АВ-17Х8Сl ионы железа определяют с пределом обнаружения 0.01 мкг·мл⁻¹ (см. ⁴¹). В качестве подложки для набора индикаторов многоцелевого назначения используют полизэфирную ткань на основе полиэтилентерефталата, которая полностью устраняет «перекрестное» загрязнение индикаторных полосок химическими реагентами из соседних полосок. ¹³³

2. Силикагели

В последние годы получили развитие тест-методы на силикагелях. ^{8, 34, 49, 134–140} Установлено, ⁴⁹ что оптические характеристики комплексов Fe(III), Cr(VI), Mn(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с ПАН на силохроме С-120 практически совпадают с характеристиками комплексов в растворах. Изучена сорбция ПАН и 4-(2-пиридиазо)резорцина (ПАР) из водных растворов с различной кислотностью. Найдены условия получения модифицированных сорбентов с заданной емкостью по азосоединениям. В работе ¹³⁴ изучена сорбция ПАН и ПАР на силохромах С-80 и С-120 в статических условиях. Разработана методика определения содержания реагентов в фазе сорбента: определение выполняют косвенно по изменению светопоглощения растворов после иммобилизации или реакцией окисления азосоединения в фазе модифицированного сорбента раствором церия(IV). Максимальное модифицирование поверхности кремнезема происходит при pH < 3. В наибольшей степени сорбируется протонированная форма ПАР на предельно гидроксилированном кремнеземе. Полностью диссоциированная форма ПАР практически не извлекается поверхностью кремнезема. Степень извлечения ПАН поверхностью сорбента при pH 4 уменьшается прямо пропорционально содержанию ацетона в растворе. При содержании 60 об.% ацетона ПАН на поверхности кремнеземов практически не сорбируется. Полное извлечение ПАН силохромом С-120 достигается за 20 мин.

Установлено, что адсорбция азосоединений определяется структурой кремнезема, пористостью и удельной поверхностью сорбента. С увеличением удельной поверхности адсорбция реагента возрастает. При меньшей удельной поверхности основное количество реагента диффундирует внутрь сорбента, при этом большое значение приобретает размер пор. Показано, что в тест-методах целесообразно использовать сорбенты с низкой емкостью по реагенту — менее 25 мкмоль·г⁻¹ (см. ¹³⁴).

Метод цветометрии использован при раздельном определении на кремнеземе, модифицированном ПАН, (0.4–22)·10⁻⁶ мас.% Cu и (3.8–39)·10⁻⁶ мас.% Zn в природных водах. ⁴⁸ Определение кобальта с ПАН, иммобилизованным на силикагеле, проведено ¹³⁵ тест-методом с использованием цветового различия по светлоте (предел обнаружения составил 0.004 мкг·мл⁻¹) и количественным методом с помощью функции Гуревича–Кубелки–Мунка (предел обнаружения — 0.03 мкг·мл⁻¹). Отмечено, что при переходе от координат диффузного отражения (ΔF) к координатам цвета сорбата (ΔL) с тест-реагентом чувствительность тест-методики определения кобальта возрастает в 4 раза, а воспроизводимость улучшается в 1.5 раза. Иммоби-

лизованный на силикагеле 4-(2-тиазолилазо)резорцин предложен ¹³⁶ в качестве тест-реагента на Co(II), Pd(II) и U(VI) с пределами обнаружения соответственно 0.02, 0.005 и 0.03 мкг·мл⁻¹.

Разработаны ³⁴ тест-методы определения Co(II), Cu(II), Zn(II) с 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом, Ag(I), Hg(II), Pb(II) — с дитизоном, тиоцианатов Co(II), Fe(III) и BiI₄⁻ — с четвертичными аммониевыми солями на силикагеле и целлюлозе.

Оптические и цветометрические характеристики иммобилизованного 2-(5-бром-2-пиридиазо)-5-диэтиламинофенола и его комплексов получены при исследовании сорбции индия и урана(VI) на силохроме С-120. Разработаны тест-методы определения индия с пределом обнаружения 0.002 мкг·мл⁻¹ (см. ⁴⁴) и урана с пределом обнаружения 0.25 мкг·мл⁻¹ (см. ¹³⁷); при последующем определении урана в фазе полученного сорбата методом спектроскопии диффузного отражения достигнут предел обнаружения урана 3.5 нг·мл⁻¹. Найдены оптимальные условия комплексообразования урана(VI) с ПАР, иммобилизованным на КУ-2, пенополиуретане и силохроме С-120; при оптимальном pH 5.8–8.2 время достижения равновесия составляет 20, 20 и 15 мин соответственно. Показано преимущество применения ПАР, иммобилизованного на КУ-2: получается больший по величине аналитический сигнал и более широкое плато на кривой зависимости оптической плотности от pH раствора комплекса. Реакция селективна в присутствии циклогександиаминтетрауксусной кислоты. Предел обнаружения составляет 0.1 мкг·мл⁻¹ (см. ¹³⁸).

Линейно-колористический метод, рассмотренный в работах ^{141–143}, основан на линейной зависимости между длиной окрашенной зоны индикаторной трубки и концентрацией определяемого вещества. Гидрофобные носители, например силикагели Диасорб-С₁₆ и Диасорб-фенил, модифицируют известными аналитическими реагентами. Длина окрашенной зоны определяется природой носителя, количеством сорбированного реагента, внутренним диаметром трубки, скоростью протекания и кислотностью анализируемой пробы. Варьируя диаметр трубки, можно изменять интервал определяемых содержаний элемента. Пределы обнаружения ионов различных элементов находятся на уровне 10⁻⁸–10⁻⁶ моль·л⁻¹.

Используя силикагель, модифицированный диэтилдиокарбаминатом свинца, в качестве индикаторного порошка, можно определять концентрацию ионов меди с пределом обнаружения 1.5·10⁻⁸ моль·л⁻¹ на фоне 1000-кратных количеств Ni(II), Zn(II), Cd(II), Co(II). ¹⁴¹ Для определения меди и железа применяют ПАН и ксиленоловый оранжевый, закрепленные на силикагелях. ¹⁴² Если концентрации кобальта и меди равны и составляют < 5·10⁻⁶ моль·л⁻¹, то образуются две разноокрашенные зоны в трубке с силикагелем Диасорб-фенил–ПАН: малиновая (Cu) и зеленая (Co). ¹⁴² В работе ¹⁴³ показана принципиальная возможность определения кобальта и железа(III) из одной пробы на уровне ПДК с помощью трубки, наполненной силикагелем Диасорб-С₁₆, модифицированным 1-нитрозо-2-нафтолом. Отмечена простота приготовления трубок и экспрессность анализа.

Возможности прямого определения следовых концентраций (10⁻⁹–10⁻⁵ моль·л⁻¹) тяжелых металлов в водах, почвенных экстрактах и других природных объектах сорбционно-колористическим методом рассмотрены в работе ¹⁴⁴. Окрашенные зоны формируются при сорбции Hg(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Cu(II), Bi(III), Sb(III), Fe(III) в режиме фронтальной микроколоночной хроматографии целлюлозными и полистирольными ионообменниками, модифицированными полярными осадками и органическими реагентами.

3. Пенополиуретаны, мембранны

Пенополиуретаны характеризуются мембранный структурой полимерной матрицы, содержащей одновременно различные полярные группы и гидрофобные фрагменты. Это позволяет использовать их в тест-методах для определения катионов металлов, поликлинических углеводородов, фенолов, гетерополициклических, ПАВ и других соединений.^{93, 123, 138, 145}

Разработаны реакции на пенополиуретановом носителе для определения содержаний следующих элементов (приведены интервалы цветовой шкалы — Δc):

| Элемент | Cr | Ni | Co | Ti | Fe | |
|---|-------|--------|----|--------|----------|-----------|
| $\Delta c, \text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ | 0.1–1 | 0.1–40 | | 0.04–6 | 0.01–0.5 | 0.004–0.6 |

Для определения хрома используют 1,5-дифенилкарбазид, никеля — диметилглиоксим, кобальта, титана и железа — тиоцианат калия.⁹³

При использовании пенополиуретана в качестве носителя для иммобилизации хитозана HRP получен более активный и стабильный энзим, чем при иммобилизации на полистирольной пластинке или бумаге. Реакция окисления *o*-диазинизидина оказалась лучшей индикаторной реакцией, позволившей снизить предел обнаружения ртути до $25 \cdot 10^{-3} \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Скорость индикаторной реакции контролируют визуально фиксированием времени появления красной окраски продукта окисления. Для увеличения ингибирующего влияния ртути использована тиомочевина. Метод не только высокочувствителен, но и селективен: мешают только 10⁵-кратные избытки Cd(II), Pb(II), Bi(III).¹²³

Найдены оптимальные условия сорбции комплекса урана(VI) с ПАР, иммобилизованным на пенополиуретане, КУ-2 и силохроме С-120. Предел обнаружения урана составляет 0.1 мкг · мл⁻¹ (см.¹³⁸).

Тест-методы с использованием поливинилхлоридных и капроновых мембран предложены для определения Hg(II), Ag(I), Cu(II), Au(III), Pd(II), Pt(IV) на фоне, по меньшей мере, 10-кратных количеств Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Be(II), Al(III), щелочноземельных элементов; пределы обнаружения составляют 1–15 мкг · л⁻¹. В качестве реагентов иммобилизованы азороданины и сульфонитрофенол М.⁸⁵

В основе высокочувствительного полевого тест-метода определения хрома(VI) в водных пробах на уровне <1 мкг · л⁻¹ лежит реакция образования окрашенного комплекса хрома с 1,5-дифенилкарбазидом в 0.1 М серной кислоте и его сорбция на включенном в мембрану ионообменном материале.¹⁴⁶ Интенсивность окрашивания пропорциональна содержанию хрома в интервале 0.05–50 мкг · л⁻¹. Из объема пробы 50 мл хром определяется с пределом обнаружения 10 нг · л⁻¹.

4. Волокнистые наполненные материалы

Волокнистые наполненные ионообменниками материалы представляют собой идеальный носитель для выполнения визуальных определений. Используя такие материалы, можно объединять процессы концентрирования элемента и его определения, варьировать природу сорбента в зависимости от поставленной задачи; на исходных, неокрашенных материалах можно вначале сорбировать определяемый ион, а затем его «проявлять» или использовать сорбент с иммобилизованным реагентом. Носитель можно применять как в статических, так и в динамических условиях, он устойчив к механическим и к химическим воздействиям.

Волокнистые материалы, наполненные ионитами, и ткани с ионообменными группами используют в качестве носителей при визуальном определении ионов металлов известными цветными реакциями с органическими реаген-

тами.^{69, 74, 99, 147–151} Определяемый элемент селективно концентрируется твердой фазой, а применение высокочувствительного и избирательного реагента дает возможность определять этот элемент в питьевых водах на уровне ПДК и ниже.

Волокнистые материалы с ионообменными свойствами кроме хороших кинетических (скорость сорбции и фильтрации) характеристик обладают высокой устойчивостью к воздействиям агрессивных сред. Это позволяет использовать их в достаточно жестких условиях сорбции ионов металлов и определения на фоне значительных количеств маскирующих веществ и высокой кислотности среды. С такими материалами удобно работать, они легко переносятся пинцетом, не деформируются при перемешивании, нагревании в растворе, высушивании и других операциях.

В основу экспресс-тестов положены цветные реакции на твердой фазе ионов металлов с реагентами. Используемые в качестве носителей волокнистые материалы, наполненные ионитами, и ткани с ионообменными группами (в форме дисков диаметром 1–2 см) служат не только местом протекания реакции, но и сорбентом, концентрирующим определяемые ионы (что повышает чувствительность реакции) и отделяющим определяемый компонент от большей части сопутствующих компонентов. Целенаправленно подбирая носитель с определенными группами, можно добиться значительного снижения предела определения и увеличения селективности. Кроме того, в предлагаемых экспресс-тестах используют широко известные, хорошо себя зарекомендовавшие в фотометрическом анализе органические реагенты, уже выпускаемые промышленностью, что значительно упрощает внедрение этих методов в аналитическую практику.

Методика анализа проста и доступна. В стакан емкостью 50 мл вводят 10 мл анализируемого раствора, по каплям добавляют растворы необходимых реагентов для создания оптимальных условий сорбции и вносят диск носителя. Помешивают в течение 5–7 мин и сливают раствор, придерживая диск стеклянной палочкой. На неокрашенный, немодифицированный диск наносят 1–3 капли раствора реагента и сравнивают окраску диска с цветовой градиуровочной шкалой, полученной в тех же условиях. В ряде случаев шкала, запечатанная в полиэтилен, сохраняется длительное время. Диски носителя могут быть регенерированы растворами кислот и после промывания водой использованы повторно. Характеристики разработанных к настоящему времени тест-методов визуального определения ионов металлов с использованием в качестве носителя волокнистых материалов, наполненных ионообменниками, и тканей с ионообменными группами представлены в табл. 2.

В последнее время получили развитие работы по определению в одном растворе двух-трех элементов или одного элемента в различных степенях окисления. Например, возможно определение суммы ионов Cr(VI) и Cr(III) после окисления Cr(III) при нагревании с персульфатом аммония в 0.05 М H₂SO₄, разрушения избытка окислителя кипячением, сорбции ионов Cr(VI) на диске волокнистого материала, наполненного анионитом, и их обнаружения раствором 1,5-дифенилкарбазида по розовой окраске диска. При анализе двух аликовтных частей раствора, в одной определяют Cr(VI), а в другой — сумму элементов, по разности находят содержание Cr(III).⁹⁹

Если уран(VI) и торий(IV) находятся в соотношениях от 1:3 до 3:1, то из одной пробы их можно определять с арсеназо III на фоне трехкратного избытка циркония. Сорбцию осуществляют из карбонатной среды в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты, определение ведут после подкисления 6–7 М HCl. Суммарное содержание урана и тория определяют по окраске мокрых дисков, содержание тория — по окраске высущенного диска. Окраска комплекса урана с арсеназо III исчезает после высушивания вследствие понижения кислотности.¹⁵⁰

Таблица 2. Характеристики тест-методов для определения ионов металлов с использованием в качестве твердой фазы волокнистых материалов.

| Ион (И) | Волокно (ткань) | Условия сорбции | Условия детектиро- вания | Фактор избирательности | | Изменение цвета диска | Цветовая шкала, мг·л ⁻¹ | ПДК, мг·л ⁻¹ | Ссылки |
|----------------|--------------------|---|--------------------------------|---|-------------------|--|--|----------------------------|----------|
| | | | | M | [M / И] | | | | |
| Fe (III) | КУ-2 | 0.1 М HNO ₃ | KSCN | Ni | 200 | Белый → красный | 0.1–1 | 0.3 | 99 |
| | | | | Co | 50 | | | | |
| | | | | Cd | 20 | | | | |
| | | | | Zn | 10 | | | | |
| | | | | U(VI) | 5 | | | | |
| | | | | Cu | 2 | | | | |
| Cu(II) | КУ-2 | 0.01–0.05 М HNO ₃ | ДЭТК + + ЭДТА | Cd, Zn, U(VI), | | Белый → желтый | 0.05–1 | 1 | 99 |
| | | | | Mn(II) | 100 | | | | |
| | | | | Fe(III), Ni | 50 | | | | |
| | | | | Co | 10 | | | | |
| | | | | Bi | 5 | | | | |
| | | | | Fe(III), Cu, | | | | | |
| Ni(II) | КУ-2 | pH 5–6 | ДМГ | Co | 5 | Белый → красный | 0.1–1 | 0.1 | 99 |
| | | | | Cd, Zn | 100 | | | | |
| | | | | Bi | 10 | | | | |
| | | | | Fe(III), Cu, | | | | | |
| | | | | Co | | | | | |
| | | | | Ni, Cu, | | | | | |
| Pd(II) | КУ-2 | 0.01 М HNO ₃ | НДЭА | Zn, Cd | 10 ⁴ | Желтый → красный | 0.05–0.5 | — | 77, 147 |
| | | | | Co, Rh, Ir | 10 ³ | | | | |
| | | | | Fe(III), Au, | | | | | |
| | | | | Pt, Ru | 10 ² | | | | |
| | | | | Ni | 500 | | | | |
| | | | | Cu | 200 | | | | |
| V(V) | AB-17 | pH 2.5, 0.05% H ₂ O ₂ | ПАР, 1 М HCl, 50–60°C | Mo, Cr(VI) | 50 | Желтый → фиолетовый | 0.1–1 | 0.1 | 148, 149 |
| | | | | Fe(III) | 20 | | | | |
| | | | | V(IV) | 2 | | | | |
| | | | | W(VI), Cr(III), | | | | | |
| | | | | H ₂ O ₂ | > 10 ³ | | | | |
| | | | | V(V), Zn | 500 | | | | |
| Cr(VI) | AB-17 | 0.01 М H ₂ SO ₄ | ДФК | Ni, Co, Al, | | Белый → розовый | 0.01–0.25 | 0.05 | 74, 99 |
| | | | | Hg, Fe(III) | 200 | | | | |
| | | | | Pb, Cd | 100 | | | | |
| | | | | Cl [–] , SO ₄ ^{2–} | > 10 ⁴ | | | | |
| | | | | Определение Cr(VI) | | | | | |
| | | | | на фоне Cr(III) и суммы ионов хрома | | | | | |
| Mo(VI) | AB-17 | pH 3–5, C ₆ H ₈ O ₆ | Фенил-флуорон 0.5 М HCl | Fe(III) | 600 | Оранжевый → малиновый | 0.02–0.4 | 0.25 | 149 |
| | | | | Cr(VI) | 100 | | | | |
| | | | | Sn, Zr | 20 | | | | |
| | | | | V(V), Th | 10 | | | | |
| | | | | F [–] , PO ₄ ^{3–} | > 10 ³ | | | | |
| | | | | Fe(III) | 300 | | | | |
| Th(IV) | AH-31 | 0.004 М H ₂ C ₂ O ₄ , pH 2 | Арсеназо III, 6 М HCl | La, Ti | 50 | Розовый → серо-зеленый | 0.01–0.1 | — | 69 |
| | | | | Zr | 10 | | | | |
| | | | | U(VI) | 5 | | | | |
| | | | | La, Fe(III) | 20 | | | | |
| | | | | Th, Al | 10 | | | | |
| | | | | Ti(IV) | 2 | | | | |
| U(VI) | AH-31 | pH 6, ацетатный буферный раствор | Арсеназо I | Zr | 1 | Розовый → синий | 0.1–1 | 0.05 | 64, 147 |
| | | | | La, Fe(III) | 20 | | | | |
| | | | | Th, Al | 10 | | | | |
| | | | | Ti(IV) | 2 | | | | |
| | | | | Zr | 1 | | | | |
| | | | | Th : U | 1 : 3–3 : 1 | | | | |
| U(VI) + Th(IV) | AH-31 | 0.01 М NaHCO ₃ , 0.001 М ЭДТА, pH 9–10 | Арсеназо III, 7 М HCl | Zr | 3 | Розовый → зеленый (сумма) 0.01–0.12 (торий) | 0.02–0.24 (сумма) 0.01–0.12 (торий) | — | 150 |
| | | | | Th : U | 1 : 3–3 : 1 | | | | |
| | | | | Zr | 3 | | | | |
| | | | | Th : U | 1 : 3–3 : 1 | | | | |
| | | | | Zr | 3 | | | | |
| | | | | Th : U | 1 : 3–3 : 1 | | | | |
| Zn(II) | T(I) | pH 9–10, боратный буферный раствор | ДТ + ДЭТК | Fe(III), Cu, Co, Ni, Pb | > 1 | Оранжевый → малиновый | 0.1–0.5 | 1.5 | 99 |
| | | | | Fe(III), Mn | 100 | | | | |
| Co(II) | T(II) | pH 5–6, ацетатный буферный раствор | ПАН | Cu, Zn | 10 | Оранжевый → зеленый | 0.05–0.5 | 0.1 | 99 |
| | | | | Ni | 5 | | | | |

V. Заключение

К настоящему времени пределы обнаружения ионов металлов, которые можно получить, используя сорбционно-спектротипические и тест-методы, составляют, как правило, $10^{-3} - 10^{-2}$ мг·л⁻¹. Исключением являются ферментативные методы анализа, для которых достигнут уровень 10^{-5} мг·л⁻¹. Однако выполнение таких реакций сопряжено с общизвестными трудностями, и, как следствие, воспроизводимость результатов анализа недостаточна. В ряде случаев сорбционно-спектротипическими методами достигнут предел обнаружения 10^{-4} мг·л⁻¹.

Судя по возрастающему потоку литературного материала, рассмотренные методы интенсивно развиваются в различных направлениях: расширяется круг определяемых элементов и ассортимент носителей, предлагаются новые варианты выполнения методов и измерения аналитического сигнала, в том числе цветометрия, производная фотометрия, проточно-инжекционный анализ и др. Появляются исследования в области многоэлементных определений.

Совершенствуются приборы для сорбционно-спектротипических методов определения. Использование малогабаритных приборов позволяет более объективно оценивать результаты анализа, однако это удорожает анализ. Наибольший интерес для повседневного и повсеместного использования представляют тест-методы, где лучшим помощником оказывается человеческий глаз. Тем более, что иногда различия в окраске глаз фиксирует лучше, чем прибор. В этом плане в качестве тест-методов следует использовать наиболее простые, легко выполняемые, наиболее контрастные и безопасные системы. Чувствительность и точность сорбционно-спектротипических методов в большинстве случаев на порядок выше чувствительности тест-методов. Используя в анализе эти два метода совместно, можно оценить уровень содержания токсичных элементов тест-методом, а при необходимости — точно определить содержание элемента сорбционно-спектротипическим методом.

Разрабатываемые тест-методы в основном работают на уровне ПДК. Некоторые проблемы еще есть в отношении ионов таких элементов, как ртуть, селен, кадмий и другие, ПДК для которых ниже 10^{-3} мг·л⁻¹. Главной проблемой сорбционно-спектротипических и тест-методов остается селективность. Для повышения селективности необходимо, чтобы носитель был устойчив к агрессивным средам (кислотам, щелочам, маскирующим комплексообразующим веществам, окислителям и восстановителям, которыми устраняются мешающие влияния примесных компонентов), а также чтобы была возможность варьировать природу носителя для улучшения сорбции определяемого иона и затруднения сорбции сопутствующих компонентов.

На наш взгляд, в этом плане ионообменные материалы имеют преимущества по сравнению с бумагами, мембранными, силикагелями и другими материалами. Они обладают механической и химической устойчивостью, высокой емкостью и хорошими кинетическими свойствами, что позволяет значительно снижать предел обнаружения за счет увеличения объема анализируемого раствора, когда не хватает чувствительности цветной реакции; «ассортимент» активных ионообменных группировок различной природы достаточно велик.

Использование ионообменных материалов в виде волокон устраняет такой их недостаток, как сыпучесть, дает возможность легко проводить высушивание, промывание и другие операции, и при этом поверхность носителя с ионообменником практически не изменяется. Это повышает воспроизводимость результатов и упрощает автоматизацию анализа. Применяя волокнистые, наполненные ионообменниками материалы, можно объединить избирательное концентрирование элемента с его избирательным определением.

Таким образом, одновременно решается задача селективности, снижения предела обнаружения и экспрессности анализа. Поэтому, как нам представляется, такие материалы имеют хорошие перспективы.

Тенденции развития сорбционно-спектротипических и тест-методов определения просматриваются в совершенствовании методологии определения, синтезе новых и модернизации уже зарекомендовавших себя реагентов, целенаправленно к использованию на твердой фазе. Реагент подчас теряет способность к комплексообразованию при закреплении на носителе. Расширение круга носителей и их возможностей, варьирование природы, степени дисперсности, степени наполнения носителя может помочь решению вопросов повышения чувствительности и избирательности методов. И конечно, необходимо совершенствование уже имеющихся и создание новых мини-приборов с использованием волоконной оптики, проточной ячейки, мини-компьютеров, позволяющих быстро получать результат анализа в автоматическом варианте работы. Все это будет способствовать существенному прогрессу в развитии сорбционно-спектротипических и тест-методов определения и применению их в анализе природных и промышленных материалов и объектов окружающей среды.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-33441).

Литература

1. Р.Херинг. *Хелатообразующие ионообменники*. Мир, Москва, 1971
2. К.М.Салладзе, В.Д.Копылова-Валова. *Комплексообразующие иониты (комплекситы)*. Химия, Москва, 1980
3. Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин. *Хелатообразующие сорбенты*. Наука, Москва, 1984
4. Г.В.Мясоедова, О.П.Швоева, И.И.Антокольская, Л.И.Большакова, Н.И.Щербинина, С.Б.Саввин. В кн. *Определение малых концентраций элементов*. Наука, Москва, 1986. С. 78
5. М.Л.Марина, V.Gonzalez, A.R.Rodriguez. *Microchem. J.*, **33**, 275 (1986)
6. Т.А.Белявская, Г.Д.Брыкина. В кн. *Определение малых концентраций элементов*. Наука, Москва, 1986. С. 85
7. А.А.Попов, В.К.Рунов. В кн. *Концентрирование следов органических соединений*. Наука, Москва, 1990. С. 143
8. R.J.Hurtubise. *Anal. Chem.*, **61**, 889A (1989)
9. Г.Д.Брыкина, Д.Ю.Марченко, О.А.Шпигун. *Журн. анал. химии*, **50**, 484 (1995)
10. О.А.Запорожец, О.М.Гавер, В.В.Сухан. *Успехи химии*, **66**, 702 (1997)
11. K.Yoshimura, H.Waki. *Talanta*, **32**, 345 (1985)
12. К.Есимура. *Бунсэки*, (5), 341 (1986); *РЖХим.*, 6 Г 51 (1987)
13. F.Capitan, L.F.Capitan-Vallvey, M.C.Valencia, J.M.Bosque-Sendra, F.Molina, I.de Orbe. *Analysis*, **19** (6), 177 (1991)
14. Г.Д.Брыкина, Г.Г.Лебедева, О.А.Шпигун. *Зав. лаб.*, **59** (1), 4 (1993)
15. Г.Д.Брыкина, Г.Ф.Агапова, В.Ф.Калинина, Л.С.Крысина. *Журн. анал. химии*, **43**, 1461 (1988)
16. J.Bosque-Sendra, C.Said Bondra. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 31 (1998)
17. M.I.Pascual-Reguera, A.Molina-Diaz, N.Ramos-Martos, L.F.Capitan-Vallvey. *Anal. Lett.*, **24**, 2245 (1991)
18. A.Molina-Diaz, M.I.Pascual-Reguera, E.Linan-Veganzones, M.L.Fernandez de Cordova, L.F.Capitan-Vallvey. *Talanta*, **43**, 185 (1996)
19. I.Nakatsuka, A.Nishimura, K.Ohzeki. *Anal. Chim. Acta*, **304**, 243 (1995)
20. М.И.Штокало, Е.Е.Костенко, И.З.Жук. *Журн. анал. химии*, **46**, 1093 (1991)
21. М.И.Штокало, Е.Е.Костенко, И.З.Жук. *Журн. анал. химии*, **47**, 1827 (1992)

22. М.И.Штокало, Е.Е.Костенко. В кн. *XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 4. (Тез. докл.)*. Минск, 1993. С. 224
23. S.Matsuoka, K.Yoshimura, H.Waki. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, **18**, 55 (1991); *РЖХим.*, 11 ГД 157 (1992)
24. G.T.L.Sena, C.F.S.Luis, S.C.A.Celso, P.R.F.Rodrigo, K.Mauro, F.D.R.Boaventura. *Chimia*, **52**, 368 (1998)
25. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. *Журн. анал. химии*, **51**, 49 (1996)
26. В.К.Рунов, В.В.Тропина. *Журн. анал. химии*, **51**, 71 (1996)
27. Л.Н.Жукова, В.К.Рунов, И.Е.Талуть, А.К.Трофимчук. *Журн. анал. химии*, **48**, 1514 (1993)
28. В.Н.Лосев, М.П.Бахтина, И.П.Бахвалова, А.К.Трофимчук, В.К.Рунов. *Журн. анал. химии*, **53**, 1170 (1998)
29. Н.А.Дьяченко, А.К.Трофимчук, В.В.Сухан. *Журн. анал. химии*, **54**, 159 (1999)
30. В.Н.Лосев, И.В.Мазняк, А.К.Трофимчук. *Зав. лаб. Диагност. матер.*, **64** (6), 11 (1998)
31. N.A.Dyachenko, E.A.Karetnikova, A.K.Trophimchuk, V.V.Sukhan. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. С-54
32. T.I.Tikhomirova, V.I.Fadeeva. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. D-24
33. O.Zaporozhets, N.Petruniok, V.Sukhan. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. D-26
34. О.А.Запорожец, О.Ю.Наджафова, Н.И.Петруньок, В.В.Сухан. В кн. *XVIth Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 99
35. O.Zaporozhets, O.Gaver, V.Sukhan. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. N-68
36. О.В.Кузнецова, Т.В.Савельева, В.М.Иванов, А.А.Железнова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **36**, 544 (1995)
37. Л.И.Савранский, О.Ю.Наджафова. *Химия и технол. воды*, **13**, 425 (1991)
38. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38**, 396 (1997)
39. N.Ershova, V.Ivanov. *Anal. Chim. Acta*, **364**, 235 (1998)
40. Л.Е.Зельцер, А.В.Быченко. *Журн. анал. химии*, **48**, 1659 (1993)
41. О.В.Кузнецова, В.М.Иванов, Н.В.Казеннов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38**, 53 (1997)
42. Н.И.Ершова, В.М.Иванов, С.А.Морозко, О.В.Кузнецова. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 108
43. С.А.Морозко, О.В.Кузнецова, В.М.Иванов. *Журн. анал. химии*, **52**, 1146 (1997)
44. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 170 (1998)
45. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 101 (1998)
46. O.V.Kuznetsova, V.M.Ivanov. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. L-104
47. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова, О.В.Гринева. *Журн. анал. химии*, **54**, 263 (1999)
48. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. анал. химии*, **52**, 858 (1997)
49. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. анал. химии*, **50**, 629 (1995)
50. S.A.Momin, R.Narayanaswamy. *Anal. Proc.*, **26**, 372 (1989)
51. Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **44**, 1804 (1989)
52. Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **45**, 1255 (1990)
53. Б.Ф.Мясоедов, А.В.Давыдов. *Журн. анал. химии*, **45**, 1259 (1990)
54. Б.Ф.Мясоедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 487 (1992)
55. Ю.Г.Власов. *Журн. анал. химии*, **47**, 114 (1992)
56. Yu.G.Vlasov. In *Proceedings of International Trace Analysis Symposium 94. (The 7th Japan-Russia Joint Symposium in Analytical Chemistry)*. Hakodate; Sapporo, 1994. Р. 181
57. T.Tanata. *Anal. Chem.*, **64**, 196 (1992)
58. W.A.Decliveira, R.Narayanaswamy. *Talanta*, **39**, 1499 (1992)
59. R.Narayanaswamy. *Analyst*, **118**, 317 (1993)
60. J.Buffle, M.L.Tercier, N.Parthasarathy, K.J.Wilkinson. *Chimia*, **51**, 690 (1997)
61. A.Flaminii, A.Panusa. *Sens. Actuators*, **B42**, 39 (1997)
62. E.Pretsch. *Chimia*, **51**, 768 (1997)
63. J.Janata, M.Josowicz, P.Vanysek, D.M.Vaney. *Anal. Chem.*, **70**, 179 (1998)
64. О.П.Швоева, Л.М.Трутнева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **44**, 2084 (1989)
65. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Зав. лаб. Диагност. матер.*, **62** (1), 1 (1996)
66. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, В.К.Беляева, И.Н.Маров. *Журн. неорг. химии*, **36**, 393 (1991)
67. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Зав. лаб. Диагност. матер.*, **62** (8), 21 (1996)
68. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **52**, 692 (1997)
69. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Зав. лаб. Диагност. матер.*, **62** (8), 13 (1996)
70. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **53**, 471 (1998)
71. С.Б.Саввин, О.П.Швоева, Л.М.Трутнева, Е.А.Лихонина. *Зав. лаб.*, **58** (6), 5 (1992)
72. О.П.Швоева, С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева. *Журн. анал. химии*, **45**, 476 (1990)
73. Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **49**, 473 (1994)
74. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева. *Журн. анал. химии*, **48**, 502 (1993)
75. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **53**, 1184 (1998)
76. О.П.Швоева, Л.М.Трутнева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **49**, 574 (1994)
77. О.П.Швоева, Л.М.Трутнева, Е.А.Лихонина, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **46**, 1301 (1991)
78. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **54**, 42 (1999)
79. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, К.А.Эфендиева. *Журн. анал. химии*, **46**, 709 (1991)
80. С.Б.Саввин, Т.Г.Джераян, Т.В.Петрова, А.В.Михайлова. *Журн. анал. химии*, **52**, 154 (1997)
81. А.В.Михайлова, Н.А.Смирнова. В кн. *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. СГУ, Саратов, 1997. С. 171
82. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 221
83. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Успехи химии*, **67**, 236 (1998)
84. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 78
85. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **52**, 247 (1997)
86. Д.А.Бурылов, А.А.Евстратов, Е.Д.Макарова, А.О.Петряков, Г.Е.Рудницкая, А.С.Шестакова, В.Е.Курочкин. *Журн. анал. химии*, **52**, 552 (1997)
87. С.Б.Саввин, О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.В.Рудаков, А.В.Михайлова. *Журн. анал. химии*, **51**, 308 (1996)
88. В.М.Островская. *Журн. анал. химии*, **32**, 1820 (1977)
89. М.С.Кравченко, В.Ф.Оська. *Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа*. СЭВ, Москва, 1990
90. М.С.Кравченко, В.Ф.Оська, Л.Н.Юрченко, М.Ш.Фумарова. В кн. *Аналитическая химия объектов окружающей среды. Т. 3. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. С.Петербург; Сочи, 1991. С. 195
91. Л.В.Боева, В.А.Кимстач, Т.В.Лифинцева. *Гидрохим. материалы*, **100**, 152 (1991)
92. В.М.Островская. *Реактивные индикаторные средства (РИС) для многоэлементного тестирования воды*. ИРЕА, Москва, 1992
93. Yu.A.Zolotov. In *Proceedings of International Trace Analysis Symposium 94. (The 7th Japan-Russia Joint Symposium in Analytical Chemistry)*. Hakodate; Sapporo, 1994. Р. 7
94. Ю.А.Золотов. *Вестн. РАН*, **61** (11), 63 (1991); **67** (6), 508 (1997)
95. Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **49**, 149 (1994)
96. В.М.Островская. *Журн. анал. химии*, **52**, 987 (1997)
97. Yu.A.Zolotov. *Ann. Chim.*, **87**, 285 (1997)
98. Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **51**, 1029 (1996)
99. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, А.Г.Гитлиц, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **52**, 89 (1997)

100. В.М.Островская. В кн. *III Всерос. конф. "Экоаналитика-98". (Тез. докл.)*. Краснодар, 1998. С. 150
101. В.М.Иванов. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 107
102. А.В.Михайлова, Н.А.Смирнова. В кн. *Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии. (Тез. докл. Всерос. семинара)*, Саратов, 1998. С. 22
103. V.Amelin. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. К-19
104. В.Г.Амелин. *Журн. анал. химии*, **53**, 958 (1998)
105. В.Г.Амелин. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 6
106. V.M.Ostrovskaya. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. D-27
107. Р.П.Панталер, Н.Б.Лебедь, Л.И.Авраменко, А.Б.Бланк. *Журн. анал. химии*, **52**, 643 (1997)
108. R.P.Pantaler, A.B.Blank, L.V.Gudzenko, L.A.Vegorova, T.I.Ivkova, N.B.Lebed, A.K.Timchenko. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. К-8
109. В.М.Островская, М.С.Аксенова, Р.Л.Медведева. *Журн. анал. химии*, **42**, 2201 (1987)
110. V.Venkata-Ramana, K.R.Vamuna, I.Jaunakais. In *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Chicago, 1994. 367Р
111. Р.П.Панталер, А.К.Тимченко, Л.И.Авраменко, А.Б.Бланк. *Журн. анал. химии*, **52**, 384 (1997)
112. J.Siepak, H.Witkowski. *Chem. Anal.*, **32**, 1035 (1987)
113. В.М.Островская, О.В.Иванов. *Высокочистые вещества*, (4), 178 (1987)
114. Р.П.Панталер, Л.А.Егорова, Л.И.Авраменко, А.Б.Бланк. *Журн. анал. химии*, **51**, 997 (1996)
115. Р.П.Панталер, А.К.Тимченко, Л.И.Авраменко, А.Б.Бланк. *Журн. анал. химии*, **53**, 529 (1998)
116. Л.В.Гудзенко, Р.П.Панталер, Л.И.Авраменко, А.Б.Бланк. *Журн. анал. химии*, **51**, 993 (1996)
117. М.О.Горбунова, Т.В.Князева, В.М.Карпенко. В кн. *Всерос. конф. "Экоаналитика-94". (Тез. докл.)*. Краснодар, 1994. С. 46
118. В.М.Островская. В кн. *Всерос. конф. "Экоаналитика-94". (Тез. докл.)*. Краснодар, 1994. С. 81
119. J.Matheson. *Water Cond. Purif.*, **36** (8), 90 (1994)
120. I.Jaunakais, W.Gaguon. In *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Atlanta, 1997. 261Р
121. В.М.Островская, М.С.Аксенова, В.Ф.Осыка, М.С.Кравченко, С.П.Буштец. *Высокочистые вещества*, (3), 152 (1992)
122. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая, Н.В.Белкова, И.Ф.Долманова. *Журн. анал. химии*, **50**, 538 (1995)
123. T.Shekhtovtsova, I.Veselova. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. Р-18
124. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая, Е.Б.Никольская, И.Ф.Долманова. *Журн. анал. химии*, **49**, 862 (1994)
125. T.Shekhtovtsova, S.V.Muginova, N.A.Bagirova. *Mendeleev. Commun.*, 119 (1997)
126. T.N.Shekhtovtsova, S.V.Muginova, N.A.Bagirova. *Anal. Chim. Acta*, **344**, 145 (1997)
127. T.N.Shekhtovtsova, S.V.Chernetskaya. *Anal. Lett.*, **27**, 2883 (1994)
128. M.K.Beklemishev, T.A.Stoyan, I.F.Dolmanova. *Analyst*, **122**, 1161 (1997)
129. Л.В.Гудзенко, Р.П.Панталер, Л.И.Авраменко, А.Б.Бланк. *Журн. анал. химии*, **53**, 1189 (1998)
130. A.Ishida, Yu.Deduchi, E.Kaneko, T.Yotsuyanagi. In *Proceedings of International Trace Analysis Symposium 94. (The 7th Japan-Russia Joint Symposium in Analytical Chemistry)*. Hakodate; Sapporo, 1994. Р. 253
131. R.Kuroda, N.Matsumoto. *Frezenius Z. Anal. Chem.*, **327**, 360 (1987)
132. R.Parkash, R.Bansal, A.Kaur, S.K.Rehani. *Talanta*, **38**, 1163 (1991)
133. Пат. 4532107 США; РЖХим., 7 Г 140П (1986)
134. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. анал. химии*, **51**, 631 (1996)
135. В.М.Иванов, С.А.Морозко, С.В.Качин. *Журн. анал. химии*, **49**, 857 (1994)
136. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова. *Журн. анал. химии*, **50**, 498 (1995)
137. В.М.Иванов, С.А.Морозко, Сабри Массуд. *Журн. анал. химии*, **50**, 1280 (1995)
138. В.М.Иванов, Сабри Массуд. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **35**, 350 (1994)
139. В.М.Иванов, С.А.Морозко. *Журн. анал. химии*, **51**, 1083 (1996)
140. В.М.Иванов, Н.В.Ерохина. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **35**, 269 (1994)
141. Е.И.Моросанова, И.В.Плетнев, В.Ю.Соловьев, Н.В.Семенова, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **49**, 676 (1994)
142. И.М.Максимова, Е.И.Моросанова, А.А.Кухто, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **49**, 1210 (1994)
143. И.М.Максимова, А.А.Кухто, Е.И.Моросанова, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **49**, 695 (1994)
144. С.А.Мечковский. В кн. *XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2. (Тез. докл.)*. Минск, 1993. С. 312
145. S.Dmitrienko, L.Goncharova, E.Myshak, L.Pyatkov, A.Zhigulev, V.Runov, Yu.Zolotov. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. К-5
146. W.Frenzel. *Frezenius J. Anal. Chem.*, **361**, 774 (1998)
147. V.P.Dedkova, O.P.Shvoeva. In *International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1997. К-13
148. В.П.Дедкова, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Зав. лаб. Диагност. матер.*, **64** (3), 11 (1998)
149. В.П.Дедкова, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 158
150. В.П.Дедкова, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Зав. лаб. Диагност. матер.*, **64** (12), 7 (1998)
151. В.П.Дедкова, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. В кн. *Всерос. конф. "Экоаналитика-96". (Тез. докл.)*. Краснодар, 1996. С. 107

SORPTION-SPECTROSCOPIC AND TEST METHODS FOR DETERMINATION OF METAL IONS ON THE SOLID PHASE OF ION EXCHANGERS

S.B.Savvin, V.P.Dedkova, O.P.Shvoeva

V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
19, Ul. Kosyginaya, 117975 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2054

Published data on the development of sorption-spectroscopic and the test methods for determination of metal ion on the solid phase of ion exchange materials over the last 10 year are analysed. The advantages and disadvantages of ion exchangers are considered. The detection limits and the selectivity of the developed methods are demonstrated.

Bibliography — 151 references.

Received 11th November 1999