

УДК 543.3:544.72:547.556.9

СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

© 2024 г. Т. И. Маслакова^а, И. Г. Первова^{а,*}, Т. А. Мельник^а, П. А. Маслаков^а

^а Уральский государственный лесотехнический университет
Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 Россия

*e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 02.08.2023 г.

Представлен обзор экспериментальных данных и рассмотрены особенности создания гибридных тест-систем в результате уникального сочетания твердофазных матриц различной природы и водорастворимых сульфосодержащих гетарилформазанов в качестве аналитических иммобилизованных реагентов. Обсуждены аналитические возможности подобных гибридных тест-систем для полуколичественного определения содержания ионов металлов в водных средах.

Ключевые слова: анализ, вода, гибридный метод, функционализация поверхности.

DOI: 10.31857/S0044450224010014, **EDN:** ljpctx

Создание гибридных химических тест-систем остается актуальной задачей для сигнального и полуколичественного определения химической загрязненности воды, почвы, воздуха, питания металлами-токсикантами, а также при постановке модельных опытов. Действие оптических тест-систем основано на изменении цвета индикаторной матрицы с закрепленным органическим реагентом (хромогенной функционально-аналитической группировкой) при его взаимодействии с ионами металлов, что позволяет определить их содержание по цветовому оттенку матрицы. Такие гибридные тест-системы особенно востребованы в критических случаях, когда необходимо быстро определить состав объекта окружающей среды без привлечения специализированного оборудования и существенных затрат времени и материальных средств на процедуру анализа.

В настоящее время реализуют три основных метода получения таких тест-систем.

Первый вариант заключается в предварительной иммобилизации (закреплении) реагентов различной структуры на матрицу и последующем взаимодействии полученного таким образом модифицированного сорбента с анализируемым раствором (рис. 1а).

Второй вариант заключается в предварительной сорбции определяемого токсиканта из анализируемого раствора на матрицу и последующей “проявке” раствором органического реагента (рис. 1б).

Третий вариант состоит в предварительном взаимодействии реагента с ионами металлов непосредственно в анализируемой пробе с последующим извлечением сформированного металлокомплекса выбранным сорбентом (рис. 1в).

Органические соединения класса гетарилформазанов общей формулы, приведенной на схеме 1, представляют значительный интерес при применении их в качестве хромофорных реагентов благодаря сочетанию единой сопряженной азогидразонной группировки и высокой вариабельности заместителей, вводимых в состав при синтезе [1–5]. Наличие HSO₃-группы в составе реагента обеспечивает растворимость синтезированных сульфосодержащих формазанов в органических растворителях и даже в воде, что позволяет использовать матрицы разной природы, в то время как присутствие гидроксигруппы R₂ способствует проявлению селективности при комплексообразовании.

Комплексные соединения на основе формазанов давно привлекают внимание исследователей вследствие устойчивой окраски, интенсивность которой сохраняется и в условиях твердофазной



Рис. 1. Методы получения гибридных тест-систем: вариант 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

реакции. Таким образом, гибридные системы с иммобилизованными формаза́новыми группировками одновременно выполняют функции сорбентов для концентрирования металлов и аналитических реагентов при определении их содержания.

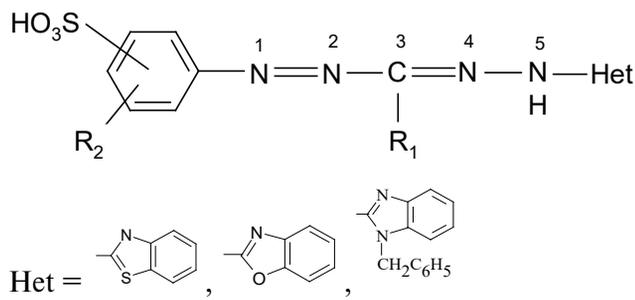


Схема 1. Общая формула исследуемых реагентов.

Следует отметить, что интерес к гибридным методам в последнее время несколько угас, однако задача отыскания возможности определения содержания токсиканта в водных средах просто и быстро без участия высококвалифицированного персонала и применения дорогостоящего оборудования остается нерешенной. Поиск уникальных сочетаний высокочувствительного органического реагента, твердофазной матрицы, на поверхности которой проходят взаимодействие иона металла с реагентом и детектирование образовавшегося комплекса, а также способа взаимодействия

функционально-аналитических группировок с аналитом продолжает оставаться актуальной задачей при разработке эффективных гибридных методов.

В течение 15 лет на кафедре физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета ведутся работы по созданию и исследованию разнообразных твердофазных реактивных индикаторных систем (ТРИС) с иммобилизованными гетарилформаза́нами для обнаружения и определения содержания токсичных металлов в водных средах [3–5]. Для детектирования изменения окраски синтезированных реагентов при взаимодействии с определяемым ионом металла используются спектроскопия отражения, цветометрия, визуальная колориметрия [6].

Данная публикация представляет собой обзор исследований авторов по созданию гибридных твердофазных тест-систем, полученных путем иммобилизации гетарилформаза́новых функциональных группировок для определения ионов металлов в водных средах.

Твердофазные реактивные индикаторные системы на основе иммобилизованных сульфосодержащих формаза́нов. Ранее [7–12] на примере анионитов АН-18–10п, АН-20, АН-22, АН-31 в ОН-форме нами отработана методика модификации полимерных твердофазных матриц сульфосодержащими

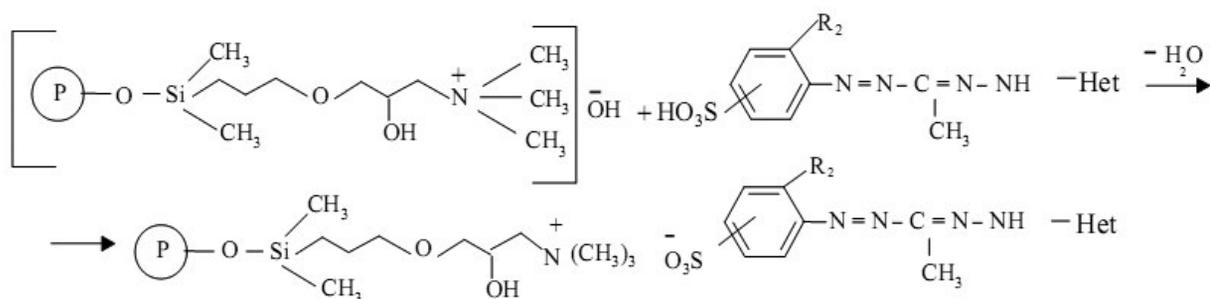


Схема 2. Ионный механизм закрепления формазановых группировок на силикагель ДИАСОРБ-100ТА.

формазанами (вариант 1, рис. 1а) по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия с получением сорбентов для селективного и комплексного извлечения ионов металлов из водных растворов.

Данный синтетический подход (схема 2) реализован при иммобилизации сульфосодержащих 3-метил-5-бензазол-формазанов различного состава на минеральную полимерную матрицу, в качестве которой использовали силикагель ДИАСОРБ-100-ТА дисперсностью 63–200 мкм с триметиламмониевыми группировками в количестве до 0.32 ммоль/г фирмы “БиоХимМак СТ” (Москва, Россия) [13].

Результатом реализации первого варианта получения тест-систем является снижение подвижности реагента, а перераспределение электронной плотности в молекуле лиганда при иммобилизации на матрицу способствует изменению его комплексообразующей способности и повышению селективности.

Извлечение ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) из растворов в результате комплексобразования с иммобилизованными на твердофазный носитель формазановыми группировками практически во всех случаях сопровождается хромогенной реакцией уже при концентрации металла 30 мг/л [13, 14]. Так, при контакте 1-(4-сульфофенил)-5-(бензоксазол-2-ил) содержащего формазан твердофазного индикатора с ионами Ni(II) с содержанием 30–300 мкг/мл при pH 4.0–6.0 фиксируется изменение окраски поверхности сорбента от красной ($\lambda_{\max} = 395$ нм) до синей ($\lambda_{\max} = 605$ нм, $\Delta\lambda = 210$ нм).

Разработаны методики твердофазно-спектроскопического и тест-определения ионов Ni(II) и Cd(II) иммобилизованными на силикагеле 1-(4-сульфофенил)-5-(бензоксазол-2-ил)- и 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазанами соответственно [15, 16].

Разница в изменении цвета индикатора хорошо определяется визуально и позволяет сделать достоверный вывод о наличии или отсутствии ионов металлов в анализируемом растворе, а также выполнить их полуколичественное определение по шкале сравнения. Определению ионов Ni(II) не мешают Co(II), Pb(II), ионы щелочных и щелочноземельных металлов в соотношении 1:5 [15]. Определению ионов Cd(II) не мешают десятикратные избытки Co(II) и Ni(II) (по массе) [16] (табл. 1).

Нами также реализован вариант индикаторной трубки, заполненной “мокрым” способом содержащим 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА, что позволило понизить предел обнаружения ионов Cd(II) до 0.05 мг/л [16, 17]. Металл определяют по интенсивности окраски реакционной зоны индикаторного сорбента после пропускания через него анализируемого раствора. Определению Cd(II) не мешает присутствие ионов Co(II), Ni(II) в соотношении 1:10.

При функционализации поверхности модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисилоном силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин фирмы “БиоХимМак СТ” (Москва, Россия) с помощью сульфосодержащих формазанов (схема 3) методом квантово-химических расчетов функционала плотности (ВЗЛУР) с базисом 6–31G** системы сорбент-сорбат установлено, что данный тип силикагеля обладает большим сродством к незамещенным формазанам, которые прочнее удерживаются поверхностью матрицы, чем в случае использования *o*-гидроксифенилзамещенных аналогов [18, 19].

При взаимодействии поверхности силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин с иммобилизованными формазанами с водными растворами, содержащими ионы Hg(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II), образуются внутрикомплексные соединения, что подтверждается изменением окраски. Цветовые

Таблица 1. Аналитические характеристики методики определения содержания металлов в водных средах

Определяемый металл	Реагент	Матрица	Способ взаимодействия (детектирования)*	$c_{\text{мин}}$, мкг/см ³	ДОС**, мкг/мл	Уравнение градуировочного графика	R^2
Ni(II)	1-(4-Сульфобензил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан	Силикагель ДИАСОРБ-100-ТА	1 / RGB	30	30–100	$A\Gamma = 2.222c + 0.141$	0.986
	15				$F(R) = 0.011c + 0.005$	0.992	
Cd(II)	1-(2-Гидрокси-5-сульфобензил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан		1 / СДО	0.005	0.005–1.000	$F(R) = 0.731c + 0.012$	0.998
	0.05			0.05–1.00	$A\Gamma = 0.907c + 0.050$	0.980	
Ni(II)	1-(4-Сульфобензил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	Силикагель ДИАСОРБ-250-Амин	1 / RGB	1.5	3.0–60	$A\Gamma = 2.203c + 2.083$	0.983
Ni(II)		ОЖГ	1 / ЭСП 1 / RGB	0.006	0.1–7.2	$A = 0.036c + 0.007$	0.996
				0.05	0.1–7.0	$A\Gamma = 19.140c + 9.285$	0.975
Cu(II)				0.004	0.1–7.5	$A = 0.054c + 0.008$	0.997
				0.05	0.1–7.0	$A\Gamma = 17.50c + 11.66$	0.984
Cu(II)	1-(4-Сульфобензил)-3-метил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазан	Тканое полотно — лен	2 / СДО	0.009	0.03–0.8	$F(R) = 1.480c - 0.011$	0.991
				0.015	0.03–0.8	$A\Gamma = 314.56c + 3.756$	0.985
Cu(II)	1-(4-Сульфобензил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	Силикагель ДИАСОРБ-100-ТА	3 / RGB	0.4	0.8–4.0	$A\Gamma = 56.030c + 2.774$	0.987

* Способы детектирования: СДО — спектроскопия диффузного отражения, ЭСП — электронная спектроскопия в видимой области, RGB — цветометрические характеристики тест-систем в системе RGB.

** Диапазон определяемых содержаний.

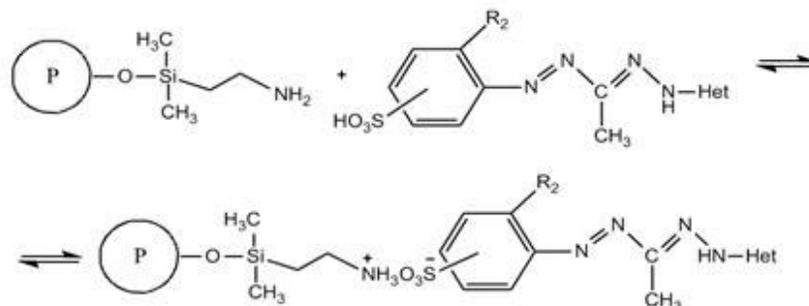


Схема 3. Ионный механизм закрепления формазановых группировок на силикагель ДИАКОРБ-250-Амин.

переходы, контрастность которых составляет 90–180 нм и зависит от природы иона-комплексобразователя, наблюдаются уже при начальной концентрации металлов 0.04 мкг/мл [18, 19].

Для изучения цветометрических характеристик матриц в качестве устройства для получения фотографий использовали смартфон S21 Ultra (Samsung, Южная Корея), затем полученное изображение с помощью подключения к компьютеру через дата-кабель USB импортировали в графический редактор GIMP для получения окончательного значения цвета в формате RGB.

В качестве аналитического сигнала A_{λ} использовали цифровые значения интенсивностей зеленого цвета анализируемой пробы. На основе силикагеля ДИАКОРБ-250-Амин с 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензотиазол-2-ил)формазаном разработана тест-система для определения ионов никеля (II) в присутствии ионов ртути (II). В оптимизированных условиях (рН 5.5 ± 0.3) построена визуальная шкала для определения ионов никеля (II) в диапазоне 3–60 мкг/мл, $s_r < 0.28$, нижняя граница определяемых содержаний — 1.5 мкг/мл. Продолжительность тест-анализа составляет 15 мин., при этом определению Ni(II) не мешают ионы Hg(II) в соотношении 1:100 (по массе) [20].

Весьма удобными при широком практическом применении являются тканые матрицы-носители, характеризующиеся более высокими скоростями установления сорбционного равновесия по сравнению с гранулированными сорбентами и обладающие при этом сопоставимыми значениями сорбционной емкости.

Так, нековалентной иммобилизацией 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана на тканевую матрицу натуральной природы — льняной диск (льняная ткань ГОСТ 15968–2014: целлюлоза — 80%, лигнин — 20%,

минеральные вещества) — получена гибридная тест-система для концентрирования и последующего определения ионов Cu(II) [21].

Детектируют либо диффузное отражение при $\lambda_{\text{макс}} = 640$ нм, либо (визуально) интенсивность сине-зеленой окраски продукта реакции комплексобразования. Спектры диффузного отражения сорбентов регистрировали на спектрофотометре Spesord M-40 фирмы Carl Zeiss (Германия) с приставкой диффузного отражения в виде фотометрического шара в кюветках с толщиной слоя исследуемого сорбента 3 мм относительно образца сравнения Mg O.

Для оценки аналитического сигнала в спектроскопии диффузного отражения использовали коэффициент диффузного отражения и функцию Кубелки–Мунка, рассчитанную по формуле $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов Cu(II) осуществляли по градуировочному графику в интервале определяемых концентраций 0.03–0.8 мкг/мл с пределом обнаружения 0.015 мкг/мл.

При разработке методик тест-анализа водных объектов особый интерес представляют твердофазные реагенты, полученные на основе оптически прозрачных полимерных материалов. Высокая однородность, большой диапазон значений показателя преломления света, а также отсутствие собственной окраски не только облегчают визуальную оценку изменения окраски твердофазного реагента при их контакте с токсикантами, но и обеспечивают возможность надежной регистрации спектров поглощения с помощью несложных аналитических приборов.

Среди успешно зарекомендовавших себя подобных сорбентов особый интерес в качестве оригинальной среды представляет оптически прозрачный отвержденный желатиновый гель (ОЖГ). Нами

методом ИК-фурье-спектроскопии доказано, что функционализация ОЖГ (пищевого листового желатина фирмы “Грин Пак”, Москва, Россия) водорастворимыми формазановыми группировками проходит по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия, как и в случае описанных ранее минеральных и полимерных матриц.

Так, основными полосами поглощения для желатина являются широкая полоса с максимумом при частоте $3\,300\text{ см}^{-1}$ (колебания группы $-\text{NH}$), характерные поглощения при частотах $1\,660\text{ см}^{-1}$ (Амид I, валентные колебания групп CO , CN), $1\,540\text{ см}^{-1}$ (Амид II, колебания $\text{N}-\text{H}$ и CN) и $1\,230\text{ см}^{-1}$ (Амид III).

В качестве аналитической полосы для характеристики вторичной структуры желатина при анализе ИК-спектральных данных наиболее информативной является полоса Амид I. Имобилизация 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)-формазана в массив желатина приводит к смещению полосы Амид I в низкочастотную область до $1\,652\text{ см}^{-1}$, полоса поглощения Амид II также сдвигается в область низких частот до $1\,539\text{ см}^{-1}$.

Необходимо отметить низкочастотный сдвиг полосы пропускания сульфатных групп формазана до $1\,228\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые сдвиги свидетельствуют о взаимодействии положительно заряженных амидных групп полипептидной цепи желатина с имеющимися в формазане отрицательно заряженными сульфогруппами. При увеличении концентрации 1-(4-сульфофенил)-производного формазана интенсивность полосы увеличивается, а величина сдвига остается постоянной и не зависит от содержания формазана в желатине.

Кроме того, оказалось, что на величину максимального значения сорбционной емкости ОЖГ по отношению к исследуемым реагентам влияет пространственная структура лигандов. Так, $a_{\text{макс}}$ 1-(4-сульфофенил)бензтиазолилпроизводного составляет 32.9 мкмоль/г , что почти в 10 раз больше, чем величина $a_{\text{макс}} = 3.44\text{ мкмоль/г}$ при иммобилизации его гидроксифенилсодержащего аналога.

Полученные тест-системы на основе ОЖГ и сульфосодержащих формазанов имеют равномерную красно-оранжевую окраску, интенсивность которой зависит от структурных особенностей формазанов. Так, желатиновые матрицы с иммобилизованными 2-гидроксизамещенными формазанами окрашены слабее, чем при использовании незамещенных сульфосодержащих формазанов.

Оптические характеристики реагентов в ОЖГ принципиально не отличаются от аналогичных

характеристик в растворе, что свидетельствует о сходстве состояний реагентов в растворе и желатиновой фазе. Наблюдаемые незначительные смещения длин волн максимального поглощения иммобилизованных реагентов $\Delta\lambda$ (до $20\text{--}25\text{ нм}$) обусловлены межмолекулярными взаимодействиями с желатиновым микроокружением и не затрагивают хромофорных систем реагентов.

При исследовании сорбционной способности модифицированного ОЖГ по отношению к ионам Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) отмечено, что значительные хромогенные изменения наблюдаются лишь по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II) . Диапазон линейности градуировочного графика для твердофазно-фотометрического определения никеля (II) с использованием модифицированного ОЖГ на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана составляет $0.1\text{--}7.2\text{ мкг/л}$, предел обнаружения — 0.006 мкг/л . Определению Ni(II) не мешают Zn(II) , Co(II) , Cd(II) в соотношении $5:1$ (по массе) [22]. Мешающее влияние на аналитический сигнал исследуемого индикатора оказывают ионы Cu(II) , поэтому при определении Ni(II) в анализируемые растворы следует вводить в качестве маскирующего компонента аскорбиновую кислоту.

Показано, что при твердофазно-фотометрическом определении меди (II) с использованием модифицированного ОЖГ на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана линейность градуировочного графика сохраняется в пределах $0.1\text{--}7.5\text{ мг/л}$ [23], предел обнаружения составляет 0.004 мкг/л . Определению Cu(II) не мешают Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) в соотношении $7:1$ (по массе).

Твердофазные реактивные индикаторные системы с предварительным концентрированием определяемого компонента. К сожалению, зачастую функционализация поверхности твердофазных носителей органическими реагентами сопровождается значительным снижением хромофорных и комплексообразующих свойств “закрепленных” формазанов. В связи с этим в ряде случаев предпочтительнее для создания тест-систем использовать *второй вариант* получения ТРИС, основанный на предварительном извлечении и концентрировании ионов металлов твердофазным носителем с последующей обработкой растворами формазанов и детектированием элементов непосредственно на твердой фазе по изменению окраски сорбента. Такой подход позволяет выделить следовые концентрации веществ из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить пределы

обнаружения, что, в свою очередь, повышает точность и чувствительность анализа.

Нами показано [24], что использование в качестве концентраторов-сорбентов тканевых дисков из натурального льна, выпускаемого в соответствии с ГОСТ 20272–98, позволяет определять содержание ионов меди (II) на уровне ниже предельно допустимой концентрации (ПДК). Образцы дисков с сорбированными ионами Cu(II) после реакции с этанольным раствором 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазана приобретают синий цвет ($\lambda_{\max} = 640$ нм), причем увеличение интенсивности окраски пропорционально увеличению концентрации ионов Cu(II).

Линейность градуировочного графика соблюдается в концентрационном интервале Cu(II) 0.03–0.8 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.009 и 0.015 мкг/мл для твердофазно-спектроскопического и тест-методов соответственно. Определению содержания Cu(II) не мешают 50-кратные избытки Ca(II), Mg(II), Pb(II), Zn(II) и 20-кратные — Cr(III).

Данные гибридные тест-системы апробированы на реальных объектах: природных и дождевых водах, снежном покрове, смыве с листьев деревьев, расположенных вдоль городских магистралей. Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы. Метрологические характеристики свидетельствуют об их правильности и отсутствии систематических погрешностей. Правильность методик доказана методом инверсионной вольтамперометрии и методом введено–найдено.

Твердофазные реактивные индикаторные системы с сорбцией сформированного в растворе комплексного соединения. Использование *третьего варианта* создания тест-систем позволяет избежать негативного влияния структурных и пространственных факторов, определяющих эффективность сорбции внутрикомплексного соединения на твердофазную матрицу, и при этом уменьшить время развития окраски, повысить селективность, чувствительность и точность измерения аналитического сигнала.

Сульфосодержащие формазаны (см. схему 1) легко взаимодействуют с ионами металлов в растворах с образованием внутрикомплексных соединений с высоким хромогенным эффектом. В результате иммобилизации сформированных формазанатов металлов, например гранулами ДИАСОРБ-100-ТА, минеральная матрица окрашивается в тот же цвет, что и комплексное соединение. Это позволяет

проводить визуальный скрининг монокомпонентных по металлам проб воды. Максимум полос поглощения в спектрах диффузного отражения твердофазных комплексных соединений практически совпадают с максимумами поглощения комплексов, полученных в растворе, что свидетельствует о сохранении состава и строения формазанатов металлов при сорбции на поверхность носителя.

В случае использования в качестве лиганда 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазана максимальная степень извлечения силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА металлов в виде формазанатов при величине pH 5.0 ± 0.5 составляет 98–99%, что превышает почти в два раза данный показатель в случае сорбции ионов металлов на предварительно модифицированный указанными бензазолформазанами носитель (33–47%).

Стоит отметить, что формазанаты Ni(II), Cu(II), Co(II) извлекаются в течение 5 мин., в то время как максимум сорбции формазанатов Zn(II), Cd(II), Pb(II) достигается через 25 мин. Высокие сорбционные показатели силикагеля по отношению к формазанатам успешно использованы для дробного и коллективного извлечения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) из водных сред [25].

Реализация третьего варианта создания ТРИС позволила расширить круг определяемых ионов металлов. Например, показана возможность определения содержания ионов редкоземельных элементов с пределом обнаружения 5–15 нг/мл [26].

В качестве носителя перспективно использование силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин для определения содержания ионов Hg(II), Cu(II) и металлов платиновой группы в природных, сточных водах и технологических растворах. Разработана методика и построена одноцветная визуальная шкала [27] для визуального определения содержания ионов меди (II) с помощью гибридной тест-системы, состоящей из ДИАСОРБ-250-Амин и 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната меди (II), в диапазоне 0.8–4.0 мкг/мл при pH 5.0 ± 0.3 . Предел обнаружения — 0.4 мкг/мл. Развитию окраски не мешают 10-кратные количества ионов Hg(II), Co(II), Cd(II) и 20-кратные — Sc(III), Y(III), Sm(III), Tb(III), Yb(III), Gb(III).

Стоит отметить, что в случае применения в качестве реагента 1-(4-сульфофенил)-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана для достижения равновесия сорбции формазаната меди (II) поверхностью ДИАСОРБ-250-Амин при pH $(4.5–5.5) \pm 0.3$ требуется 10–15 мин со степенью

извлечения 99%, в то время как формазанаты Zn(II) и Cd(II) за указанный промежуток времени извлекаются незначительно — 3 и 6% соответственно, а формазанаты Pb(II), Ni(II) и Co(II) не извлекаются и не мешают определению. Разработанная на основе полученных авторами результатов сорбционно-фотометрическая методика использована при определении меди в природных водах в диапазоне концентраций 0.01–1.0 мг/л [28].

Авторами установлена возможность [29] концентрирования ионов Ni(II) и Zn(II) в виде 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-этил-5-(бензотиазол-2-ил)формазанатов из водных растворов с концентрацией металла 1.8–2.0 мМ с помощью полиакрилонитрильного волокна, наполненного анионитом АВ-17. Контрастность переходов и зависимость интенсивности окраски, развивающейся на поверхности волокна, от концентрации металлов, наблюдаемые при формировании твердофазных формазанатов никеля (II) и цинка (II), позволяют сформировать индикаторную шкалу для их определения в растворе.

* * *

Представленные результаты по своей значимости и уровню не уступают известным аналитическим системам. Разработанные авторами гибридные тест-системы являются простыми средствами полуколичественного сигнального анализа водных сред, сочетающими максимальную быстроту анализа, удобство применения, наглядность результата и достоверность. По сравнению с известными материалами разработанные нами тест-средства основаны на использовании эффективных аналитических реагентов — водорастворимых сульфосодержащих гетарилформазанов, позволяющих определять индивидуальные экотоксиканты в водных объектах, в том числе и при их совместном присутствии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химический анализ без лабораторий: тест-методы // Вестник РАН. 1997. Т. 67. № 6. С. 508.
2. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов М.: Наука, 1992. 376 с.
3. Прогресс в химии формазанов / Под ред. Липунова И.Н., Сигейкина Г.И. М.: Научный мир, 2009. 296 с.
4. Липунов И.Н., Сигейкин Г.И., Первова И.Г., Липунова Г.Н. Твердофазные реагенты с формазановыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 5. С. 64.
5. Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Мельник Т.А., Первова И.Г., Скорых Т.В., Юшкова О.Г. Сорбенты для хроматографического разделения и сорбционно-концентрирования токсичных металлов из разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 6. С. 975.
6. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 2. С. 7.
7. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Юшкова О.Г., Потеряева О.М., Липунов И.Н. Синтез и свойства новых азотсодержащих гетероциклических сорбентов на полимерной основе / Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение. Астрахань. 2000. С. 89.
8. Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г., Липунов И.Н., Семипудова Н.В. Применение бензотиазолилформазанов для определения, концентрирования и сорбции свинца (II) / Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение. Астрахань. 2000. С. 91.
9. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н. Сорбционные свойства анионита АН-18-10-п, модифицированного гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 1. С. 6.
10. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Липунов И.Н. Синтез и свойства новых полимерных хелатных сорбентов / Перспективы развития естественных наук в высшей школе. Пермь. 2001. Т. 1. С. 258.
11. Липунов И.Н., Мельник Т.А., Первова И.Г., Жданова Е.Г., Липунова Г.Н. Синтез и сорбционные свойства комплексообразующих ионитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. № 6. С. 680.
12. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Моргалюк В.П., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Синтез и свойства сорбентов с ковалентно иммобилизованными гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 2. № 5–6. С. 616.
13. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А., Главатских С.П., Липунов И.Н. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 354.
14. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 383.
15. Липунов И.Н., Скорых Т.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Мельник Т.А.,

- Олина О.В.* Индикатор для определения ионов никеля (II) в растворе. Патент РФ № 2368896. Заявка 2008118016/04 от 05.05.2008, опублик. 27.09.2009.
16. *Первова И.Г., Скорых Т.В., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Кривокорытова Т.В., Сигейкин Г.И.* Индикатор для определения ионов кадмия (II) в растворе. Патент РФ 2368897. Заявка 2008118017/04 от 05.05.2008, опублик. 27.09.2009.
 17. *Скорых Т.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Мельник Т.А., Липунов И.Н.* Сорбционно-фотометрическое и тест-определение кадмия (II) гетарилформазанами // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 6. С. 592.
 18. *Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Прожерина А.М., Маслаков П.А., Липунов И.Н.* Твердофазные индикаторы на основе силикагеля ДИАСОРБ-Амин / Тез. докл. Второго съезда аналитиков России. Москва. 2013. С. 186.
 19. *Колташева А.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г.* Твердофазный реагент на основе силикагеля ДИАСОРБ-250-Амин / Тез. докл. VI Всерос. конф. молодых учёных “Менделеев-2012”. Секция 1. Аналитическая химия. СПб. 2012. С. 197.
 20. *Колташева А.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г.* Твердофазный реагент для определения никеля (II) / Студент и научно-технический прогресс. Новосибирск. 2012. С. 209.
 21. *Скорых Т.В., Глазунова Е.А., Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.* Сорбционно-спектроскопическое и тест-определение ионов меди с использованием бензилбензимидазолилформазана на твердой фазе натурального волокна: тез. докл. науч. конф. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2008. С. 86.
 22. *Серова А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.* Оптический прозрачный сенсор для определения содержания никеля (II) в водных объектах / Тез. докл. науч. конф. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2020. С. 187.
 23. *Серова А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.* Исследование сорбционных свойств листового желатина как матрицы для твердофазных тест-систем / Тез. докл. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2020. С. 188.
 24. *Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунов И.Н.* Определение ионов меди (II) на натуральной матрице с использованием бензилбензимидазолилформазана // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 12.
 25. *Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунов И.Н.* Применение твердофазной системы «силикагель–гетарилформазанат» для сорбционно-аналитического определения ионов токсичных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 205.
 26. *Колташева А.В., Скорых Т.В., Липунов И.Н.* Новые хелатные сорбенты для аналитического концентрирования и определения в водных средах ионов двух- и трехвалентных металлов / Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов”. Воронеж. 2011. С. 175.
 27. *Скорых Т.В., Колташева А.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.* Определение ионов Cu(II) путем сорбции металлхелата / III Межд. симп. по сорбции и экстракции “Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы”. Владивосток. 2010. С. 154.
 28. *Маслаков П.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.* Сорбционно-фотометрическое определение меди (II) / Тез. докл. науч. конф. “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 2018. С. 126.
 29. *Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.* Сорбционное концентрирование и определение металлов полимерными хелатообразующими сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1221.