

А.С. Новокшонова, Е.В. Батуева

Химические тест-методы анализа



**Ижевск
2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт естественных наук
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

А.С. Новокшонова, Е.В. Батуева

Химические тест-методы анализа

Учебно-методическое пособие



Ижевск
2024

УДК 543(075.8)

ББК 24.49я73

Н744

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензенты: канд. хим. наук, начальник отдела химизации производственных процессов ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудинова

Н.С. Булдакова,

канд. хим. наук, начальник бюро инновационных технологий ООО «Евротэк» **А.А. Дидик.**

Новокшонова А.С., Батуева Е.В.

Н744 Химические тест-методы анализа : учеб.-метод. пособие / А.С. Новокшонова, Е.В. Батуева. – Ижевск : Удмуртский университет, 2024. – 69 с.

ISBN 978-5-4312-1226-0

В данное пособие включены основные теоретические сведения по химическим тест-методам, а также методические указания для выполнения лабораторных работ. Каждой работе предшествует краткий теоретический материал, даны пояснения по обработке результатов экспериментов. В конце каждой лабораторной работы приведены контрольные вопросы для закрепления материала. Также в пособии есть раздел с вопросами для самоподготовки, зачета и тестовые задания.

Пособие «Химические тест-методы анализа» предназначено для студентов направлений подготовки: 04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика, механика материалов», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 06.03.01 «Биология», 19.03.01 «Биотехнология», 04.04.01.02 «Химия».

УДК 543(075.8)

ББК 24.49я73

ISBN 978-5-4312-1226-0

© Новокшонова А.С., Батуева Е.В., 2024

© ФГБОУ ВО «Удмуртский

государственный университет», 2024

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет химический анализ осуществлялся в лаборатории. Это было связано с использованием специальной химической посуды и оборудования, а также не всегда безвредных и трудоемких операций по разделению сложных смесей веществ. В последнее время химический анализ перемещается из лабораторий на места (*in situ*), где находится анализируемый объект. Это одна из важнейших тенденций развития современного аналитического контроля вне лаборатории. Речь идет о тест-методах анализа и соответствующих средств для него.

Общий принцип большей части химических тест-методов заключается в использовании реакций с так называемыми хромогенными (цветообразующими) реагентами. Реакции проводят в таких условиях, чтобы можно было визуально зафиксировать их результат и, желательно за максимально короткое время. Этим результатом могут быть интенсивность окрашивания, цвет бумажной полоски или длина окрашенной части индикаторной трубки. При выборе индикаторной реакции для создания тест-средств учитывается ее чувствительность, селективность и скорость, а также стабильность аналитического эффекта и возможность получения удобных и устойчивых к хранению тест-форм. Помимо реакций, приводящих к появлению окраски, используют также химические взаимодействия, результатом которых является появление люминесценции. Большинство используемых тест-систем служат измерительным средством однократного применения.

Эффект измеряют не только визуально, но и с помощью простых в использовании портативных приборов. Особенно часто измеряют пропускание света, диффузное отражение или люминесценцию.

Для разработки, приготовления и использования тест-систем очень существенен метрологический аспект. Результаты тестов должны быть достаточно надежными даже в тех случаях, когда определяют малые количества веществ. Метрологические характеристики

будут разными для разных типов тест-средств и, конечно, способов измерения аналитического сигнала. Визуально-колориметрические определения с помощью тест-систем позволяют проводить качественные и полуколичественные определения. Инструментальное измерение аналитического сигнала, например, оптической плотности окрашенного раствора, полученного после добавления компонентов тест-системы к анализируемому объекту – это, безусловно, пример классического количественного анализа.

Чувствительность зависит от типа тест-средств, выбранных реагентов и способов осуществления определения. Что касается предела обнаружения, то при общем стремлении к созданию чувствительных методов, обычно ориентируются на реальную потребность того или другого компонента на нужном уровне в том или ином объекте анализа. Для обеспечения высокой чувствительности используют чувствительные хромогенные реакции, иммобилизованные реагенты, инструментальное измерение аналитического сигнала. Ферментативные и иммуно-методы, как правило, характеризуются высокой чувствительностью.

Правильность тест-методов обычно проверяют сравнением результатов, полученных с их помощью, с результатами инструментальных методов. Это делается при разработке тест-систем, но такую проверку может провести и потребитель, чтобы быть уверенным в своих результатах. Воспроизводимость визуальных измерений в случае цветных реакций обычно характеризуется погрешностью в 10–50 %. При осуществлении цветных реакций в индикаторных трубках воспроизводимость становится сопоставимой с характеристиками инструментальных методов анализа и составляет 5–15 %. Применение портативных приборов позволяет значительно улучшить воспроизводимость определений.

Для обеспечения требуемой селективности тест-определений используют селективные хромогенные реакции, выбирают условия их осуществления, применяют иммобилизованные реагенты.

В качестве тест-систем могут быть использованы как реагенты, полученные в химической лаборатории, так и системы промышленного изготовления. Например, в России тест-системы изготавливаются следующими фирмами-производителями: ЗАО «Крисмас+» (г. Санкт-Петербург), ООО «Эконикс-Эксперт» (г. Москва), ООО «Мед-Эко-Тест» (г. Москва), АО «НПФ «Сервэк» (г. Санкт-Петербург), ООО «Импульс» (г. Санкт-Петербург), ЗАО «Промбезопасность» (г. Екатеринбург), ГК «AQUAMENU» (г. Санкт-Петербург), «ЭкоЮнит» (г. Москва). Цель разработчиков и производителей тест-систем сосредоточивается на подборе рациональной комбинации реагентов, стабилизации смесей реагентов и растворов, на уменьшение мешающих влияний путём добавления маскирующих агентов. Главная цель – разработать тест, который был бы экспрессным и лёгким в осуществлении.

Учебно-методическое пособие призвано помочь студенту в организации самостоятельной работы при изучении химических тест-методов анализа. Включенная в пособие теоретическая часть охватывает в нужном объеме основной материал по тест-методам, а актуальный список литературы позволит подготовиться к зачету/экзамену. Вся литература находится в свободном доступе в сети Интернет, либо имеется в библиотеке УдГУ.

Также самостоятельно осуществляется подготовка к выполнению лабораторных работ и подготовка отчета для сдачи с представлением полученных результатов в виде таблиц, рисунков, выводов. В структуре каждой лабораторной работы присутствуют цель работы, необходимые аппаратура и реактивы, принцип и ход выполнения, прописаны контрольные вопросы для защиты. Каждая работа снабжена оптимальным по объему теоретическим материалом для ее выполнения.

Данное учебно-методическое пособие «Химические тест-методы анализа» предназначено для студентов направлений подготовки: 04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика, механика материалов», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 06.03.01 «Биология», 19.03.01 «Биотехнология», 04.04.01.02 «Химия».

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Химические тест-методы анализа (экспресс-методы, spot test) представляют собой упрощенные приемы и приспособления для быстрого обнаружения и оценки содержания химических веществ в различных объектах, главным образом, вне лабораторных условий. Преимуществами тест-методов являются экспрессность, возможность проведения анализа в режиме реального времени, не требуется сложных приемов подготовки пробы к анализу, экономичность, возможность использования персоналом, не имеющим специальной подготовки. Тест-методы являются современным и быстро развивающимся направлением аналитической химии, а спектр областей их применения достаточно широк. Данная группа методов особенно подходит для оценки состояния объектов окружающей среды при химико-экологических исследованиях. Их удобно использовать при анализе жидких пищевых продуктов (питьевая и минеральная вода, фруктовые и овощные соки, винная продукция и др.). Также тест-методы применяют в клиническом и фармацевтическом анализе, экспресс-контроле технологических процессов, при обнаружении боевых отравляющих веществ и наркотиков т. д.

Тестирование (тест) в химическом анализе означает быструю и простую оценку присутствия и/или содержания химического компонента в образце.

Тест-средства – это компактные, легкие и обычно дешевые единичные устройства или приспособления для тестирования, наборы или системы таких единичных устройств (приспособлений). К тест-средствам относятся индикаторные бумаги и полоски, индикаторные трубки, таблетки и порошки, аэрозольные упаковки, растворы в ампулах и капельницах, которые содержат специально подобранные реагенты.

Тест-системы для химического анализа представляют собой простые, портативные, легкие и дешевые аналитические средства и соответствующие экспрессные методики для обнаружения и определения веществ без существенной пробоподготовки (иногда без отбора проб), без использования сложных стационарных приборов,

лабораторного оборудования, без самой лаборатории, без сложной обработки результатов, а также подготовленного персонала; в большинстве случаев применяют автономные средства однократного использования. Тест-системы используются для качественного обнаружения компонентов, полуколичественного и количественного их определения. Они должны обладать нужной чувствительностью и избирательностью действия, обеспечивать необходимую точность и надежность определения, быть простыми в применении. Важно, чтобы взаимодействия и реакции протекали быстро, а их эффект был наглядным и доступным.

Тест-методика (инструкция) описывает процедуру проведения теста, включая пробоотбор (если это необходимо), обнаружение и определение компонента или параметра.

Тест-форма – аналитическая форма реагента или комбинации реагентов и разного рода добавок, приспособленная к условиям тестирования и готовая к применению в этих условиях.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕСТ-МЕТОДОВ

Классификация по природе процессов, используемых для получения аналитического сигнала. Тест-методы могут быть разделены на физические, химические, биохимические и биологические.

Физических методов немного, и они не играют большой роли в практике химического анализа. Биохимические методы обычно основаны на использовании ферментов и иммуносистем. Выделенные природные ферменты, особенно иммобилизованные, в известной мере приобретают свойства химических реагентов, поэтому, несмотря на специфику ферментов как химических соединений (особенности происхождения, условия хранения, время сохранения активности), ферментные методы можно отнести к химическим. Иммунометоды больше тяготеют к биологическим методам.

Биологические методы, базирующиеся на использовании микроорганизмов, органов, тканей и даже высокоорганизованных организмов и целых популяций, упомянуты только в разделе, посвященном определению суммарных показателей (биотесты). (процедура установления токсичности среды с помощью тест-объектов, сигнализирующих об опасности независимо от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов.)

Классификация по форме используемого тест-реагента. Это прежде всего готовые растворы и «сухие реагенты», т. е. или нанесенные на твердый носитель, или просто порошки (таблетки) самих реагентов. Операции с растворами можно осуществлять по-разному: прибавлять из капельницы, использовать самонаполняющиеся ампулы, приготовленные в вакууме, и т. д. Еще более разнообразны тесты на твердой матрице; самые известные примеры – индикаторные бумаги, содержащие молекулы-реагенты или активные атомные группировки, и индикаторные трубки для анализа газов, в которых носитель содержит хромогенный реагент, изменяющий окраску при пропускании нужного газа.

Классификация по способу иммобилизации реагентов: физическая и химическая иммобилизация.

Классификация по способу регистрации аналитического сигнала и по определению концентрации: визуально: оценка тона или интенсивности окраски жидкости или реактивной матрицы, измерение длины окрашенной или обесцвеченной зон бумажных тест-полос или индикаторных трубок, измерение скорости реакции, тест-титрование; инструментально: колориметрические, рефлектометрические, флуоресцентные, спектральные методы.

РЕАКЦИИ В ТЕСТ-МЕТОДАХ

Химия тест-методов основана главным образом на цветных реакциях.

К реакциям, которые используются в тест-методах, предъявляют следующие требования:

1. Селективность по отношению к определяемым компонентам или их сумме – в зависимости от задачи.

2. Достаточно высокая чувствительность (предел обнаружения должен быть ниже ПДК определяемого компонента или близок к ней).

3. При использовании цветных реакций – высокая контрастность и высокая скорость цветового перехода в присутствии определяемого вещества.

4. Возможность ввести реагенты в формы, пригодные для использования в тест-методах (например, прививать с образованием ковалентных связей к различным силикагелям или целлюлозе).

5. Устойчивость реагентов при хранении именно в той форме, в какой они используются в тест-методах.

6. Достаточная устойчивость аналитического эффекта во времени (окраски, люминесценции и т. п.).

Для создания тест-методов и тест-средств используют химические реакции почти всех основных типов:

- 1) кислотно-основные,
- 2) окислительно-восстановительные,
- 3) комплексообразования,
- 4) разные реакции органического синтеза.

Значительную роль в тест-методах играют занимающие несколько особое положение каталитические реакции, преимущественно с использованием ферментов. Соответственно, используются реагенты различного механизма действия и различной природы.

Кисотно-основные реакции имеют большое значение при определении величины рН. Определение концентрации водородных ионов при анализе природных и сточных вод, технологических растворов, биологических жидкостей – одна из самых массовых аналитических операций. Несмотря на развитие потенциометрических методов определения рН, определение кислотности с помощью кислотно-основных индикаторных бумаг остается весьма распространенной процедурой. Этот способ имеет ряд достоинств: простота анализа, экспрессность, отсутствие необходимости использовать аппаратуру и связанная с этим дешевизна определений, возможность проводить анализ практически в любом месте. Как правило, индикаторы закрепляются на бумаге. Поэтому большое значение имеет способ закрепления. Широко распространенное простое адсорбционное закрепление (бумага пропитывается раствором индикатора) не всегда обеспечивает несмываемость индикатора, поэтому контакт бумаги с анализируемым раствором должен быть очень коротким.

Более широкое распространение получили универсальные индикаторные бумаги. Они представляют собой полоски хромато-графической бумаги, пропитанные смесью кислотно-основных индикаторов с разными интервалами перехода окраски. При изменении значения рН в широких пределах происходят заметные на глаз изменения окраски бумажек (рис. 1а).

Также кислотно-основные реакции лежат в основе определения показателей карбонат- и гидрокарбонат-ионов в экспресс-анализе природных и сточных вод, водных вытяжек почв (рис. 1б). Метод основан на реакции данных ионов с ионами водорода в присутствии фенолфталеина (карбонаты) или метилового оранжевого (гидрокарбонаты) в качестве индикаторов.



Универсальная индикаторная бумага



Лакмусовая бумага



а

б

Рис. 1. Тест-системы, основанные на кислотно-основных реакциях: а – индикаторные бумаги для определения pH растворов; б – тест-комплект «Карбонаты и бикарбонаты в водной вытяжке» фирмы ЗАО «Крисмас+» (г. Санкт-Петербург)

Реакции окисления-восстановления также весьма распространены. При использовании твердых реагентов существенно знать, изменится ли окислительно-восстановительный потенциал при иммобилизации реагентов на твердой матрице (многое зависит от способа иммобилизации, природы матрицы и т. д.).

Очень селективна тест-реакция на кобальт с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН). Она протекает в кислой среде (pH 2–3) в присутствии KIO_4 , окисляющего кобальт(II) до кобальта(III) в комплексе с ПАН, комплекс аномально окрашен – в зеленый цвет. Эта реакция и очень чувствительна: $C_{\text{мин}} = 0,004$ мг/л кобальта, поскольку одновременно происходит и концентрирование кобальта на силикагеле С-120. Тест-вариант предусматривает использование таблетки из силикагеля, содержащей все необходимые компоненты для тестирования. За время разрушения таблетки при контакте с исследуемой водной средой заканчиваются реакции комплексообразования кобальта(II) с ПАН, окисление кобальта в комплексе и сорбция его матрицей.

Реакции комплексообразования широко используют в многочисленных тест-методах на ионы металлов, реже – в методах определения органических веществ. Специфических реакций образования комплексных соединений почти нет, поэтому во многих тест-средствах предусматривается регулирование pH, использование маскирующих веществ и другие способы повышения селективности.

Таблица 1

Тест-методы определения некоторых ионов металлов с дитизоном

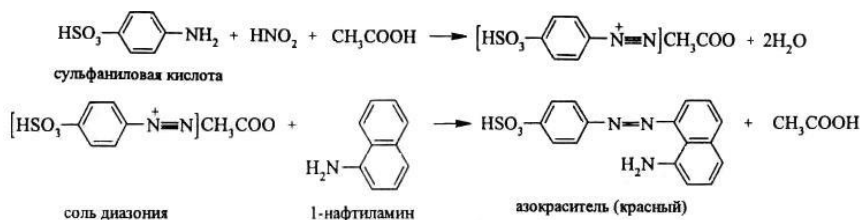
Определяемый компонент	Тест-средство	Реагенты	Предел обнаружения
Сумма тяжелых металлов	Индикаторные бумаги	Дитизон, тиомочевина, ацетат натрия	0,5 г/дм ³ иона
Zn(II)	Бумага	50 мг дитизона, 1 г тиомочевины, 8 г карбоната натрия, 2 г желатина, 50 см ³ этанола и 50 см ³ воды	0,5 г/дм ³
Hg(II) (до 10 мг/дм ³), Cd(II) (до 10 мг/дм ³)	Пенополиуретановые кубики	Дитизон и дитизонат свинца	Hg(II): 0,2 мг/ дм ³ Cd(II): 0,1 мг/ дм ³

Одним из широко используемых реагентов является дитизон. Он образует окрашенные комплексы со многими ионами металлов; по устойчивости их можно расположить в ряд: Ag > Hg > Pd > Pt > Au > Cu > Bi > In > Sn > Zn > Cd > Co > Pb > Ni > Fe(II) > Mg > Tl(I). Хотя дитизон является групповым реагентом примерно на 30 катионов, можно, используя зависимость реакции от pH раствора, маскирующие реагенты и реакции вытеснения, проводить довольно селективное определение (табл. 1).



Рис. 2. Бумага индикаторная QUANTOFIX®
Нитрит 1 – 80 мг/дм³, полоски производства
MACHEREY-NAGEL

Реакции синтеза органических соединений используются реже. Одними из примеров таких реакций в тест-методах являются реакции диазотирования и азосочетания с образованием азокрасителя (реакция Грисса), которые реализуются при определении нитрит-ионов в воде, почве и продуктах питания (рис 2). Сульфаниловая кислота и альфа-нафтиламин, содержащиеся в реактиве, образуют в кислой среде с нитрит-ионом окрашенное в розовый цвет азосоединение:



Каталитические реакции. Большинство реакций основано на применении ферментов. Они проявляют каталитическую активность по отношению лишь к небольшому числу процессов и веществ, поэтому отличаются большой, иногда уникальной, селективностью. Каталитическая активность ферментов обычно очень высока, поэтому для аналитических целей используют лишь весьма

небольшие их количества и концентрации. Однако активность ферментов сама по себе зависит от многих факторов – источника, из которого выделен препарат, времени и условий его хранения, очистки, условий использования.

Иммобилизацию ферментов для создания тест-систем проводят с использованием различных носителей – бумаг, полимеров, например, полиуретанов. Удобный способ иммобилизации – образование твердого раствора в пленкообразующих веществах, например, в хитозане (полисахарид, полученный из хитина с помощью щелочного гидролиза). Хитозан растворим в воде и буферных растворах. Используют и другие пленкообразующие вещества, способствующие сохранению активности фермента, – поливиниловый спирт, желатин и др.

Ферменты закрепляют на носителях и химическими методами. При этом используют чаще диальдегидцеллюлозу. Свободные аминокгруппы фермента связываются с альдегидными группами целлюлозы. Для меньшей вымываемости ферментов из матрицы используют «прошивку» ее глутаровым альдегидом или используют глутаровый альдегид в качестве сшивающего агента между матрицей, содержащей аминокгруппы, и ферментом. Несмотря на некоторую потерю активности фермента, химическая иммобилизация приводит к получению более стабильных тест-форм со сроком хранения не менее года при комнатной температуре.

К числу самых распространенных тест-систем с использованием ферментов относятся тесты для определения глюкозы в крови, включающие применение глюкозооксидазы. Также большое число тест-систем разработано для экспресс-анализа биологических жидкостей (пероксидаза, уреазы, липаза и др.), обнаружения паров алкоголя (алкогольоксидаза), боевых отравляющих веществ (холинэстераза).

Каталитические неферментативные реакции встречаются крайне редко. Одним из примеров служит тест-методика определения меди(II), основанная на каталитическом действии меди в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) персульфатом аммония

в присутствии γ -пиколина в качестве активатора. О количестве меди судят, наблюдая визуально и сравнивая со шкалой имитаторов интенсивность зеленой окраски продукта реакции. Реакцию проводят на бумаге либо на силикагеле силохром С-80. Нижняя граница определяемых содержаний меди – 0,1 мкг/дм³.

СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ

Реагенты в тест-системах используют в виде заранее приготовленных и фасованных растворов, либо они иммобилизованы на твердую матрицу (носитель). Также реагенты используют в форме заранее взвешенных и упакованных доз в виде порошков, шариков, таблеток и т. п.

Готовые растворы. Используют обычно водные растворы; изготовители тест-средств помещают их в ампулы, капельницы, закрытые пробирки. Реагенты в таких растворах должны быть устойчивыми в течение длительного времени. Концентрация реагентов соответствует ожидаемой концентрации определяемого компонента; часто в набор входят растворы нескольких концентраций. Иногда растворы содержат не только сам реагент, но также другие необходимые вещества.

Реагенты-добавки. Помимо собственно аналитических реагентов в тест-средства обычно вводят и другие вещества – восстановители/окислители, буферы, маскирующие агенты, смачивающие соединения, закрепители и др. Например, один из вариантов реактивных бумаг для определения меди в воде готовят из фильтровальной бумаги, которую вначале пропитывают раствором восстановителя (гидрохлорид гидроксиламина, аскорбиновая кислота или их смесь) для восстановления меди(II) до меди(I), какую-либо слабую кислоту, затем после сушки обрабатывают органическим раствором аналитического реагента на медь(I) (купроин, неокупроин, батокупроин) вместе с эмульгатором. Можно вводить еще смеси $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_3\text{BO}_3$ или $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NH}_3$, которые увеличивают чувствительность определения меди.

Реагенты на твердой матрице. Вероятно, несколько большее распространение имеют тест-средства, приготовленные на твердом носителе – на бумаге, ткани, на синтетических органических полимерах, силикагеле и др. Природа носителя, способ его приготовления и способ иммобилизации реагентов на нем имеют весьма существенное значение. Реагент иммобилизуют адсорбцией, испарением растворителя после импрегнирования (пропитка) раствором

реагента в этом растворителе, другими физическими методами или химической (ковалентной) иммобилизацией.

При *физической иммобилизации* на бумаге твердый носитель замачивают в растворе реагента и затем высушивают. Процесс может быть одностадийным или многостадийным. Многостадийность может быть связана с необходимостью создания защитного слоя или с иммобилизацией второго реагента. Применяется также двухстадийная последовательная пропитка растворами исходных реактивов с целью синтеза аналитического хромогенного реагента на самом носителе. В этом случае для нанесения на матрицу композиции, состоящей из реагента, закрепителя, маскирующих, буферных и смачивающих веществ, пропитку обычно сначала ведут водными растворами неорганических веществ, сушат, а затем после сушки пропитывают носитель растворами индикатора в органическом растворителе.

Основной недостаток физической иммобилизации – относительно слабая фиксация адсорбционно-закрепленных водорастворимых реагентов на поверхности носителя и, как следствие этого, частичное смывание его при контакте с раствором. Малорастворимые в воде реагенты в этом случае предпочтительнее, т. к. образуют более стабильные при хранении формы и слабо вымываются с поверхности матрицы при контакте с анализируемой жидкостью. При иммобилизации МР в воде реагентов на носители используют их растворы в органических растворителях или наносят в виде тонкодисперсного порошка.



Рис. 3. Индикаторная полоска «Хлорид-500 мг», производитель ООО «Дельта хим-тэк» (г. Москва)

Например, определение хлоридов тест-методом основано на обесцвечивании носителя, который содержит красно-коричневый Ag_2CrO_4 и получен пропиткой носителя вначале солью серебра, затем после высушивания – хроматом натрия. При этом малорастворимый Ag_2CrO_4 адсорбционно закрепляется в порах носителя (рис. 3). Концентрация хлорид-ионов определяется по длине обесцвеченной зоны.

Увеличения прочности связывания реагента с носителем добиваются образованием химических связей между ними (*химическая иммобилизация*). Однако «физическое» закрепление, как правило, намного проще, поэтому оно весьма широко распространено. Ковалентное закрепление реагентов, в отличие от адсорбционного, приводит к тому, что такие бумаги можно использовать многократно после разрушения образующегося при определении комплекса, например, промыванием водой или кислотой. Однако многостадийность и сложность синтеза, токсичность применяемых реактивов, малая их доступность ограничивают применение таких систем. При иммобилизации за счет ковалентного связывания (химическая иммобилизация) в качестве носителей используют бумагу, органо-полимерные сорбенты и силикагели. Число используемых носителей меньше по сравнению с числом носителей при физической иммобилизации.

Твердые матрицы

Для иммобилизации реагентов чаще всего используют целлюлозную бумагу, ткани из искусственных и натуральных волокон, пластифицированные пенополиуретаны, силикагели и неорганические носители.

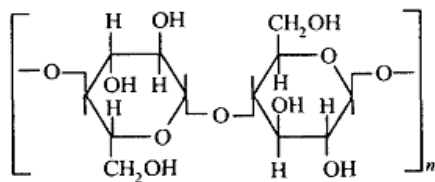


Рис. 4. Структура молекулы целлюлозы

Основа бумаги – природный полимер целлюлоза. Глюкозные остатки соединены в очень длинные линейные молекулы, которые, по данным разных авторов, содержат от 100 до 20000 звеньев (рис. 4). В фильтровальной бумаге волокна, полученные из стенок растительных клеток или их обломков, сплющены; они удерживаются вместе, с одной стороны, силами трения, а с другой – водородными связями между размотаными волокнами; водородные связи образуются при высыхании увлажненного листа. В бумаге поры проходят между волокнами и внутри них. За счет наличия пор и образования водородных связей возможно закрепление реагентов на бумаге.

Большое распространение в качестве матрицы для твердотельных тест-реагентов получили *синтетические органические полимеры*. Основным способом нанесения реагентов на такие полимеры является физическая иммобилизация, однако известны примеры химической прививки. Из органических полимеров – носителей реагентов – наибольшее значение, по-видимому имеют полиуретаны и синтетические иониты – катионо- и анионообменники (рис. 5).

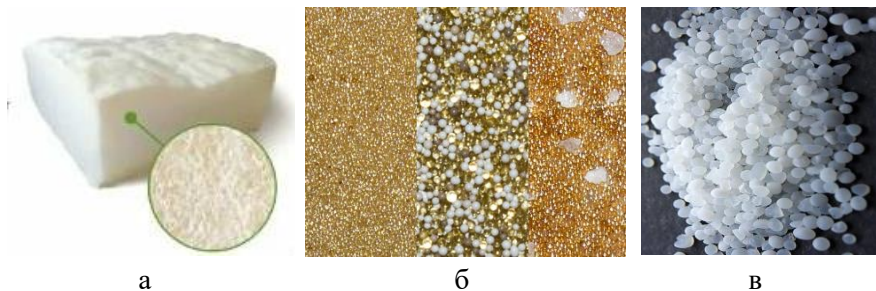


Рис. 5. Внешний вид некоторых матриц-носителей, используемых в тест-методах: а – ППУ, б – синтетические иониты, в – силикагель

В качестве матриц-носителей для органических реагентов в тест-методах широко используют *полиуретановые пены (ППУ)* (рис. 5а). ППУ – вспененные полимеры на основе простых и сложных эфиров. Часть твердой фазы в них «заменена» газом, который находится в полимере в виде маленьких пузырьков-ячеек. Обычно газ занимает более 90 % от общего объема полимера. Если при синтезе

1/6 часть граней ячеек разрушается, образуются пенополиуретаны открыто-ячеистого типа, при этом поверхность, доступная для сорбируемых веществ, намного увеличивается. Эти полимеры могут удерживать хелатообразующие реагенты, неорганические осадители, ферменты и т. д. После сорбции окрашенных соединений или образования их прямо на поверхности пенополиуретаны приобретают окраску, характерную для определяемого соединения. Тесты с использованием ППУ выполняют в трех разных вариантах. Первый основан на образовании окрашенного соединения в анализируемом растворе и последующей сорбции немодифицированным ППУ. В случае второго варианта окрашенное соединение образуется непосредственно в фазе сорбента в результате взаимодействия между определяемым веществом и гидрофобным реагентом, иммобилизованным на ППУ. В третьем варианте собственные концевые группы молекулы ППУ используются в качестве функциональных, поскольку они могут принимать участие в реакциях комплексообразования, окисления-восстановления или органического синтеза.

Разработаны способы нанесения реагентов на ППУ. Эти способы основаны на предварительной пластификации таблеток ППУ и последующей обработке их малым объемом ацетонового раствора аналитического реагента. Этим путем обеспечивают сильное удерживание реагентов и гомогенное их распределение в таблетке.

Синтетические органические иониты – высокомолекулярные синтетические соединения с трехмерной гелевой и макропористой структурой, которые содержат функциональные группы кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена (рис. 5б).

Разработана большая группа систем на основе наполненных волокнистых материалов для определения следов металлов. Реагенты сорбционными силами закрепляются на ионообменнике. Варьируя природу ионообменника и реагента, а также условия реакции, можно отыскать наиболее избирательную систему для сорбции и определения данного катиона металла. Через полученный материал в виде тонкой пластины с иммобилизованным реактивом пропускают

анализируемый раствор. Оптический сигнал измеряют методом спектроскопии диффузного отражения или визуально.

Одними из наиболее распространенных неорганических полимерных носителей реагентов являются *силикагели* (рис. 5в). Их модифицируют различными реагентами и часто наполняют ими тест-трубки для анализа воздуха. Например, для определения метанола и этанола в воздухе, химического потребления кислорода в воде используют оксид хрома(VI) в среде серной и фосфорной кислот. Разработаны способы иммобилизации аналитических реагентов в ксерогели кремниевой кислоты. Такие модифицированные ксерогели использованы для многочисленных тест-определений – либо в качестве порошков, либо в качестве наполнителей индикаторных трубок для анализа воды и других жидкостей. Модифицированные ксерогели кремниевой кислоты готовили с использованием золь-гель технологии, включающей гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-этанольной среде в присутствии закрепляемого реагента с образованием геля и его высушиванием – получением «сухого геля» (ксерогеля).

В качестве матриц иногда используют неорганические соединения, в том числе соли – карбонаты кальция, бария, магния, сульфат бария. Например, на соли наносили тонкий порошок фуксина или метилового фиолетового для обнаружения свободной воды в углеводородах. Модифицирование неорганическими реагентами проводят преимущественно сорбцией или осаждением на сорбентах гидроксидов, оксидов или солей металлов.

ТЕСТ-СРЕДСТВА

Основными средствами тестирования воды, водных растворов и других жидких сред являются бумажные индикаторные полоски, индикаторные трубки, таблетки и простейшие устройства для титрования. Однако известны и другие средства. Применяемые процедуры зависят, естественно, от типа средств.

Бумажные полоски и их аналоги

Содержание компонентов определяют по тону или интенсивности окраски, возникающей после контакта носителя с исследуемой жидкостью, путем сравнения ее с цветной шкалой, либо по площади окрашенной или обесцвеченной зон индикаторных бумаг.

Индикаторные бумаги для погружения в жидкость – самый простой способ определения концентрации. По сей день индикаторная бумага выпускается в виде рулонов или полосок индикаторной ленты. Определение рН проводят опусканием в исследуемую жидкость бумаги и сравнением полученной окраски со стандартной цветовой шкалой. Недостатком такого способа использования индикаторных бумаг является то, что здесь не исключается попадание на пальцы рук экспериментатора индикаторов с бумаги и, с другой стороны, не исключается загрязнение индикаторных бумаг руками (рис. 4). Чтобы исключить эти недостатки, квадратные кусочки индикаторной бумаги приклеивают на концах полимерных полосок-держателей в один, два или несколько рядов. Определение концентрации в этом случае удобнее, и к тому же индикаторная бумага впитывает фиксированный объем исследуемой жидкости, что обеспечивает более стабильные результаты анализа. На полимерном держателе могут располагаться квадратики индикаторного носителя (обычно 3–4), пропитанные различными реагентами и дающими с определяемым компонентом соединения различных окрасок (рис. б). Точность определения концентрации здесь выше, так как сравниваются интенсивности окраски нескольких индикаторных зон. Аналогичным образом можно определить одновременно несколько компонентов на одном держателе.

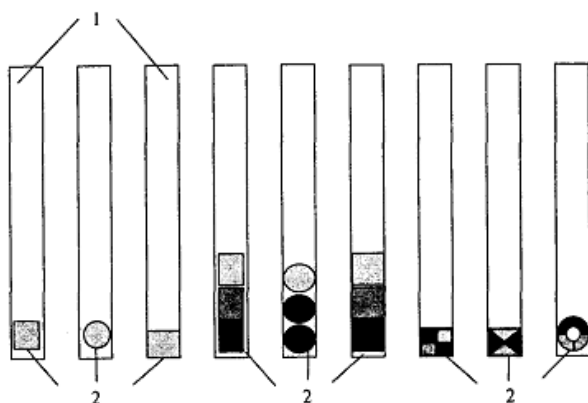


Рис. 6. Схема расположения индикаторных бумаг на полимерных держателях. 1 – полимерный держатель, 2 – индикаторная бумага

Чтобы обеспечить отбор определенного количества испытуемого раствора, равномерное проникновение и задержку этого раствора на реактивной бумажной зоне, квадратные кусочки бумаги могут быть заклеены на конце пластмассовой полоски бесцветной сетчатой пленкой.

Если для обнаружения веществ используется несколько реагентов и их невозможно одновременно нанести на один носитель (предотвращение реакций между ними, разграничение стадий реакций), используют многослойные реактивные бумаги. Составная тест-система состоит по крайней мере из двух слоев бумаги. Капля исследуемого раствора, содержащего определяемый компонент, проходит через первый слой, компонент при этом превращается в бесцветное вещество, затем при прохождении капли через второй слой образует окрашенное соединение. Окраску бумаги обычно наблюдают со стороны, противоположной той, на которую помещали каплю исследуемого раствора. Между бумагами может находиться и порошок реагента.

Для определения концентрации компонентов с помощью индикаторных бумаг в тест-методах использованы принципы бумажной и тонкослойной хроматографии. В отличие от бумажной или тонкослойной хроматографии, где проба наносится на носитель

и последний одним концом опускается в подвижную фазу (обычно смеси органических растворителей), в тест-методах используют носители, содержащие реагенты, а в качестве подвижной фазы используется анализируемая жидкость. Место контакта жидкости и реагентной бумаги ограничивают прозрачной полимерной пленкой. В ряде тест-методов использован принцип осадочной хроматографии на бумаге. При поднятии исследуемой жидкости за счет капиллярных сил по индикаторной бумаге, заклеенной в полимерную пленку, определяемый компонент образует малорастворимое соединение с реактивом, нанесенным на бумагу, и остается в месте его образования. При этом на тест-полосе образуется окрашенная или обесцвеченная зона, величина которой пропорциональна концентрации (рис. 7а). Возможны и другие варианты контакта анализируемого раствора с индикаторной бумагой, как, например, через круглое отверстие или зазор в пленке (рис. 7б).

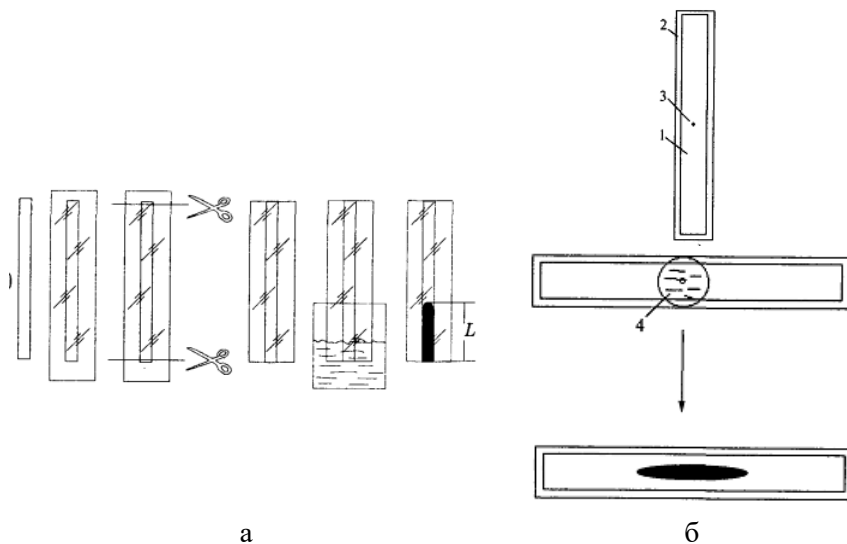


Рис. 7. Способы изготовления тест-полос для анализа и определение концентрации с их помощью: 1 – индикаторный слой, 2 – полимерная пленка, 3 – отверстие в тест-полосе, 4 – исследуемый раствор

Тест-титрование с бумагами

Известен способ тест-титрования на бумаге, пропитанной титрантом и индикатором. На такую бумагу по каплям добавляют исследуемую жидкость до изменения окраски индикатора. Фильтровальную бумагу пропитывают метиловым оранжевым или $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ для определения 1–50 мМ HCl и 1–10 мг/дм³ Fe(III). На определенную площадь такой бумаги добавляют по каплям исследуемую жидкость до изменения цвета. По количеству добавленных капель пробы судят о концентрации, предварительно определив это количество для стандартных растворов HCl и Fe(III).

Колориметрия с использованием индикаторных бумаг

Предложены составы пропитки индикаторных бумаг для определения концентрации ионов аммония, анилина, фенола, рН атмосферных осадков, активного хлора, хрома(VI), никеля и нитритов. Определение проводят по интенсивности или оттенку анализируемой жидкости после внесения в нее полученных индикаторных бумаг или после пропускания анализируемой жидкости через индикаторную бумагу с использованием тест-устройства. Основное требование к реагентам, иммобилизуемым на бумаге, – вымываемость их из матрицы при перемешивании раствора в течение 2–5 мин.

Индикаторные порошки

Индикаторные порошки представляют собой либо смеси необходимых реагентов для определения веществ, либо сыпучие материалы, на которых иммобилизованы реагенты. В первом случае концентрацию определяют по интенсивности окраски жидкости после внесения индикаторного порошка и его растворения в анализируемом растворе. Так, для определения нитритов предложен индикаторный порошок состава М-(1'-нафтил)этилендиамин : сульфаниламид : гидросульфат калия = 1 : 100 : 300. При определении нитритов 0,3 г смеси добавляют к 10 см³ пробы, перемешивают и определяют концентрацию по интенсивности окраски. Во втором случае индикаторный порошок вносят в пробу, перемешивают и определяют концентрацию по интенсивности окраски порошка.

Примеры состава индикаторных порошков для определения некоторых компонентов приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Индикаторные порошки для определения
некоторых компонентов водных средах**

Определяемое вещество	Индикаторный порошок	Диапазон опреде- ляемых содержаний, мг/дм³
Cl ⁻	Дефинилкарбазон – Hg(II)/ксерогель	3–20
Co ²⁺	Тайрон/кремнезем	1–10
Активный хлор	N,N-Диэтил-п- фенилендиамин/диасорб- SO ₃ H	0,005–0,1
Аскорбиновая кис- лота	Молибденофосфорная кис- лота– Cu(II)/ ксерогель	10–400

Индикаторные трубки

Стеклянные трубки заполняют носителем с закрепленным на нем реагентом. С помощью индикаторных трубок анализируются жидкости, а также газы. В случае с жидкими средами через трубку пропускают определенный объем анализируемого раствора; это можно делать с помощью шприца, за счет гидростатического давления или за счет капиллярных сил, опустив трубку в анализируемую жидкость и подождав, когда жидкость поднимется до конца заполняющего трубку слоя сорбента (рис. 8). При анализе воздушно-газовой среды проба принудительно прокачивается через индикаторную трубку при помощи различных аспираторов, насосов-пробоотборников (рис. 9).

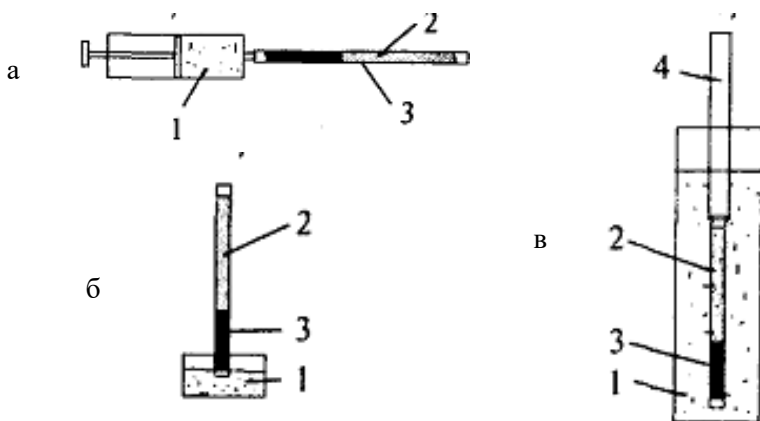


Рис. 8. Способы определения концентрации с помощью индикаторных трубок с принудительным пропуском анализируемой жидкости (а), методом погружения и поднятия жидкости за счет капиллярных сил (б), методом погружения с использованием гидростатического давления (в):
 1 – анализируемая жидкость, 2 – индикаторная трубка,
 3 – окрашенная зона сорбента



Рис. 9. Набор индикаторных трубок с насосом-пробоотборником ООО «ИМПУЛЬС» (г. Санкт-Петербург)

В результате взаимодействия между закрепленным реагентом и аналитом образуется соединение, имеющее окраску, отличную от окраски слоя сорбента. Длина окрашенной зоны зависит от концентрации аналита.

Таблетки и другие формы

При работе в полевых условиях удобно применение готовых смесей реактивов в виде таблеток или горошин. В стеклянные флаконы отбирают с помощью шприца определенный объем анализируемой жидкости, помещают сухую смесь реактивов и после перемешивания оценивают интенсивность возникающей окраски. Например, в случае приготовления таблеток для определения нитрата смешивают 2,5 г сахарозы, 0,01 г 1-нафтилэтилендиамина и 0,1 г сульфаниловой кислоты в ацетоне, 0,9 г карбоновой кислоты и 6,5 г силикагеля. После удаления ацетона испарением к полученной массе добавляют 0,06 г цинковой пыли и тщательно перемешивают смесь, одновременно растирая ее. Из полученной смеси прессуют таблетки. При использовании на одну из таблеток наносят каплю анализируемого раствора. В случае наличия нитратов появляется окраска от бледно-розовой до темно-вишневой. Ее сравнивают со стандартной шкалой, полученной аналогично с известными концентрациями нитрат-иона.

Ампулы и капельницы

Готовые растворы или органические растворители для тест-определений хранят и продают в запаянных ампулах или капельницах. В запаянных ампулах обычно хранят органические растворители, концентрированные кислоты и для одного анализа, как правило, используют все содержимое ампулы. Так, например, тест-система на наркотики представляет собой полиэтиленовые пеналы с полупрозрачными реакционными контейнерами, стеклянными ампулами, заполненными химическими реактивами, и полиэтиленовыми держателями. При нажатии на держатели ампулы разрушаются и их содержимое поступает в реакционный контейнер, в который предварительно помещена проба исследуемого объекта. Результаты тестирования считаются положительными, если основной цвет реакционной смеси совпадает с цветной меткой на пакете.



Рис. 10. Самонаполняющаяся ампула

Удобны в использовании самонаполняющиеся ампулы (рис. 10). Они содержат растворы реагентов и вспомогательных веществ в нужном количестве. Ампулы с оттянутым и надрезанным кончиком готовят под вакуумом, внутри они содержат немного инертного газа. Когда ампулы опускают в стакан с анализируемой жидкостью, конец ампулы при небольшом нажатии отламывают, и определенный объем анализируемой жидкости поднимается в ампулу за счет вакуума в ней. Проходит химическая реакция, ее результат оценивают либо визуально, используя компараторы, либо с помощью прибора – фотометра карманного типа.

Наборы для титрования

В тест-титровании анализируемую жидкость помешают в стеклянный флакон, добавляют индикатор и при перемешивании по каплям раствор титранта из пипетки, капельницы или градуированного шприца до изменения цвета индикатора (рис. 11). Содержание нужного компонента определяют как по числу добавленных капель титранта, так и по объему титранта, измеренного с помощью шприца. Тест-титрование использовано для определения кислотности и щелочности, кальция, карбонатной жесткости, хлоридов, общей жесткости, кислорода, сульфитов.



а



б

Рис. 11. Наборы для титрования: а – тест-набор VISOCOLOR®HE Хлориды CL 500 (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Германия), б – тест-комплект «Окисляемость перманганатная» (ЗАО «Крисмас+», г. Санкт-Петербург)

Многослойные пленочные системы предложены для определения глюкозы и в дальнейшем мочевины, амилазы, билирубина и триглицеридов в сыворотке крови. Они состоят как минимум из двух слоев. Верхний, на который помещается анализируемая жидкость, обычно состоит из пористого слоя диоксида титана (для лучшего отражения лучей света при наблюдении окраски с нижней стороны). Затем следует слой, содержащий реагенты. Здесь может быть несколько слоев, в зависимости от используемой реакции. Для предотвращения преждевременных реакций в этих слоях их разделяют полупроницаемыми мембранами из ацетата целлюлозы. Нижним слоем служит прозрачный полимерный материал.

Карандаши и ручки для тестирования

Эти устройства представляют собой стержни, спрессованные из смеси реагентов со связующим (обычно сульфат бария). Например, карандаши для обнаружения нервнопаралитических отравляющих веществ состоят из 80 % 4,4'-бис(диэтиламино)бензофеноноксида, 10 % цианида натрия и 10 % сульфата бария. В присутствии паров табуна и зарина при концентрациях менее 1 мкг/л штрихи, нанесенные этими карандашами, за 1 мин окрашиваются в цвета от оранжевого до красного.

СРЕДСТВА РЕГИСТРАЦИИ

Длительное время тест-методы включали главным образом визуальное обнаружение и определение; в основном это оценка цвета, его тона, интенсивности окраски или длины окрашенной зоны. Следующим этапом было использование простых устройств для сравнения и измерения окраски – компараторов и колориметров. В последнее время благодаря успехам микроэлектроники и других областей физики и техники появилась возможность создавать портативные приборы (практически карманного типа) – фотометры, рефлектометры, люминометры, турбидиметры. Недавно стали использовать подходы и методологию цветометрии. Кроме того, использовались и используются несложные устройства для титрования.

Общие требования к системам регистрации в тест-методах:

- простота;
- быстрота;
- малые размеры и вес;
- автономность (электропитание от батарей).

Способы регистрации аналитического сигнала в тест-методах условно можно разделить на:

- визуальные;
- визуально-колориметрические;
- с помощью компактных приборов.

Визуальные методы: По распространенности эти методы остаются в тест-методах, вероятно, основными: они самые дешевые и простые. Очень известным способом является оценка изменений окраски при взаимодействии тест-средства с определяемым компонентом. Визуальные методы используют как для обнаружения веществ (пары алкоголя), так и для полуколичественного, а подчас и количественного определения. В последнем случае требуется градуирование; часто применяют, например, цветные шкалы или шкалу длин, нанесенную непосредственно на индикаторную трубку. Точность визуальных методов чаще всего не очень высока, иногда

ответ качественных испытаний лежит на границе между «да» и «нет», а воспроизводимость количественных измерений оценивают величиной не лучше 10 %. Однако это не умаляет значения визуальных методов.

Визуально-колориметрические методы: В сущности, это тоже визуальные методы, но в данном случае используется не только человеческий глаз, но также дополнительный аппарат – компаратор или колориметр (рис. 12).

Компаратор – позволяет точно определить интенсивность окраски при помощи цветового диска, который вращается на фоне кюветы с исходным (нулевым) раствором. Интенсивность окраски сравнивают со шкалой на водостойчивой карточке. На карточках напечатаны окраски разного тона и интенсивности и соответствующие концентрации. Перемещая пробирку с образцом вдоль цветной карты, находят соответствующую окраску. Точность определения в среднем в 5 раз выше, чем у цветовой шкалы.



Рис. 12. Компаратор СHECKIT (Lovibond, Германия) (а) и колориметр серии Checker (Hanna instruments, Германия) (б)

Колориметр (от нем. *kolorimeter*, лат. *color* – цвет + греч. *metreo* – измерение) – оптический прибор для сравнения цвета. Колориметр – устройство, имитирующее то, как люди воспринимают цвет. Колориметр не может заменить спектрофотометр. Колориметр не «измеряет» цвет, а производит его сравнение (оценку) относительно некоего образца цвета. Используя внутренний источник света, колориметр освещает поверхность образца. Когда свет отражается,

он проходит через три фильтра: красный, зеленый и синий. Эти фильтры выделяют трехцветные (RGB) колориметрические значения, соответствующие тому, как видят цвет наши глаза.

Использование более сложных, но компактных приборов.

В настоящее время создано много аналитических приборов карманного типа с автономным электропитанием, простых в использовании (приборы для измерения pH, температуры, электропроводности, фотометры, колориметры-рефлектометры, турбидиметры). Много миниприборов предназначено для определения индивидуальных газов и паров. В них используются сенсоры различной природы и механизма действия (портативные гигрометры, определяющие относительную влажность; газоанализатор, позволяющий определять монооксид углерода, сероводород и кислород). В ряде случаев приборы выполняют роль сигнализаторов, подающих звуковой или световой сигнал, когда концентрация заданного газа достигает какой-то определенной величины.

Все приборы можно условно разделить на две группы. Приборы первой группы более или менее универсальны, их используют в комбинации с тест-наборами в качестве измерительных инструментов. Другими словами, такие приборы являются частью системы, включающей две части – «внутреннюю» (сам прибор) и «внешнюю» (тест-средства). Методика находится вне прибора (фотометры, рефлектометры). Вторую, по-видимому, более обширную группу составляют портативные приборы, в которых конкретная методика определения вещества «зашита» в сам прибор, он не требует периферийной «химии» (например, pH-метр). Такие приборы являются большей частью анализаторами узкоцелевого назначения. Они также очень просты в использовании, даже иногда проще, чем устройства первой группы.

Сконструированы портативные и простые в работе фотометры, которые можно носить в кармане (рис. 13). Их обычно продают в наборе с собственно химическими тест-средствами – бумажными полосками, таблетками, ампулами и т. п. Методика собственно измерения и градуировочная шкала «спрятаны» в приборе – это не забота потребителя, его дело вложить в прибор, например, ампулу,

с которой проведены необходимые химические операции, нажать кнопку и увидеть на экране результат анализа.



Рис. 13. Карманный фотометр WTW photoFlex (Turb, Set, Turb/Set) (WTW, Германия).

Химические дозиметры – предназначены для накопления определяемых веществ за определенный период времени с одновременной регистрацией количества накопившегося вещества. Принципы их действия различны, но чаще всего это изменение окраски индикаторных веществ за счет взаимодействия с определяемым компонентом. Возможно также изменение длины поглощающего слоя в трубке и другие варианты. Форма дозиметров разнообразна. Наиболее часто – это цилиндрические конструкции типа карандаша, которые можно носить в кармане спецодежды. Описаны конструкции в виде коробочек, пластинок, индикаторных трубок.

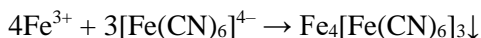
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1.

Полуколичественное определение ионов Fe(III) в водных растворах с помощью индикаторных бумаг

Цель работы: изготовить индикаторные полоски для полуколичественного определения ионов Fe(III) в водных растворах. Определить с их помощью концентрацию ионов Fe(III) в растворе.

Метод основан на получении малорастворимого темно-синего гексацианоферрата(II) железа(III) ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, берлинская лазурь):



Это достигается путем последовательных пропитываний фильтровальной бумаги растворами сульфата меди(II) и гексацианоферрата(II) калия, высушивании и определении концентрации Fe(III) по длине окрашенной зоны, полученной при прохождении исследуемой жидкости по полоске индикаторной бумаги, заклеенной в полимерную пленку.

Обработка бумаги растворами сульфата меди(II) и гексацианоферрата(II) калия приводит к образованию и закреплению на поверхности нерастворимого в воде гексацианоферрата(II) меди красного цвета. В присутствии ионов Fe(III) медь вытесняется из гексацианоферрата(II) меди(II) и образуется менее растворимый гексацианоферрат(II) железа(III) синего цвета. Избирательность к ионам Fe(III) такой индикаторной бумаги повышается, поскольку другие металлы (например, свинец, кобальт, цинк, кадмий, барий, марганец, никель, серебро) не вытесняют Cu(II) из гексацианоферрата(II) меди(II), закрепленного на бумаге. Это связано с тем, что гексацианоферраты указанных металлов более растворимы, чем закрепленный на бумаге комплекс меди и они не оказывают влияния на определение железа.

Оборудование и реактивы: фильтровальная бумага марки «синяя лента» $d = 12-15$ см; чашка Петри; раствор сульфата меди(II) $0,004-0,008$ моль/дм³; раствор соли железа(III) 500 мг/дм³; раствор гексацианоферрата(II) калия $0,04-0,08$ моль/дм³; исследуемый раствор соли железа(III) для анализа; раствор азотной кислоты $0,5$ моль/дм³; колбы мерные объемом 50 см³ (6 шт.); стаканы объемом 100 см³ (1 шт.), 50 см³ (6 шт.); пипетки градуированные объемом 10 см³; цилиндр объемом 25 см³; универсальная индикаторная бумага; сушильный шкаф; скотч; ножницы; измерительная линейка.

Порядок выполнения работы

Изготовление тест-полос: из фильтра «синяя лента» вырезать прямоугольник размером 9×5 см. Фильтровальную бумагу замочить в водном растворе сульфата меди(II) на несколько минут и высушить в сушильном шкафу при $t = 50-60$ °С. Затем бумагу замочить в растворе гексацианоферрата(II) калия, промыть дистиллированной водой и высушить в потоке теплого воздуха при $t = 50-60$ °С. Из полученной бумаги вырезать тест-полосы размером $(70-80) \times (2-3)$ мм и заклеить в липкую ленту (скотч) или термоклеевую пленку.

Приготовление стандартной шкалы для определения концентрации ионов Fe(III): приготовить серию стандартных растворов с содержанием ионов Fe(III) $1; 10; 50; 100$ и 200 мг/дм³ путем разбавления исходного раствора Fe(III) в колбах объемом 50 см³. В стаканы налить небольшое количество приготовленных растворов (≈ 25 мл). Значение рН стандартных растворов довести до $1-2$ единицы рН добавлением азотной кислоты. С обоих концов тест-полос срезать по 1 мм и опустить одним концом в жидкость. После поднятия жидкости до второго конца тест-полосы вынуть и измерить с помощью линейки длину окрашенной в синий цвет зоны. Результаты занести в таблицу:

$C(Fe(III))_{ст}, \text{ мг/л}$	Длина окрашенной зоны, мм

Построить график зависимости длины окрашенной зоны от концентрации Fe(III).

Определение концентрации Fe(III) в исследуемом растворе: довести pH анализируемого раствора до 1–2 единицы pH добавлением азотной кислоты и опустить в него тест-полосу. После поднятия жидкости до конца тест-полосы измерить с помощью линейки длину окрашенной в синий цвет зоны. По стандартной шкале определить содержание Fe(III) ($C_{найд}$). Также рассчитать концентрацию ионов Fe(III) по градуировочному графику. Сравнить результаты.

Получить у преподавателя сведения о содержании ионов Fe(III) в исследуемом растворе ($C_{ист}$) и рассчитать относительную погрешность анализа Δ_C (%) по формуле:

$$\Delta_C = \frac{|C_{ист} - C_{найд}|}{C_{ист}} \cdot 100.$$

Сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

1. Используя значения ПР гексацианоферратных комплексов железа(III) и меди(II), докажите, что произойдет вытеснение ионов меди(II) ионами железа(III).
2. Какие факторы влияют на равномерность поднятия жидкости по бумаге?
3. Чем отличается фильтровальная бумага «синяя лента» от других типов фильтровальных бумаг?
4. Каков обнаруживаемый минимум для реакции ионов железа(III) с гексацианоферрат(II)-ионом?
5. Почему реакцию ионов железа(III) с гексацианоферрат(II)-ионом нельзя проводить в щелочной среде?

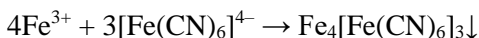
Лабораторная работа № 2.

Полуколичественное определение ионов Fe(III) в водных растворах с помощью индикаторных трубок

Цель работы: изготовить индикаторные трубки для полуколичественного определения ионов Fe(III) в водных растворах. Определить с их помощью концентрацию ионов Fe(III) в растворе.

Индикаторные трубки представляют собой стеклянные трубки определенного диаметра и длины, заполненные твердым носителем с закрепленным на нем реагентом. Через трубку пропускают определенный объем анализируемой жидкости (с помощью шприца, либо за счет гидростатического давления или за счет капиллярных сил), в результате чего между закрепленным реагентом и аналитом образуется соединение, имеющее окраску, отличную от окраски слоя сорбента. При этом длина окрашенной зоны зависит от концентрации аналита.

Метод определения Fe(III) основан на получении малорастворимого темно-синего гексацианоферрата(II) железа(III) ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, берлинская лазурь):



Это достигается путем набивки трубок смесью носителя – оксида алюминия и реагента и определении концентрации Fe(III) по длине окрашенной зоны, полученной при прохождении исследуемой жидкости по трубке.

Оборудование и реактивы: стеклянные трубки диаметром 3 мм и высотой 10 см (6 шт.); измерительная линейка; раствор соли железа(III) 25 г/дм³; оксид алюминия для хроматографии; гексацианоферрат(II) калия кристаллический; исследуемый раствор соли железа(III) для анализа; колбы мерные объемом 50 см³ (6 шт.); стаканы объемом 50 см³ (2 шт.); пипетки градуированные объемом 10 см³; шпатель; ступка с пестиком; вата; проволока или иголочка; шприц медицинский объемом 1 см³, штатив для трубок.

Порядок выполнения работы

Подготовка трубок: приготовить смесь осадителя (гексацианоферрат(II) калия) и носителя (оксид алюминия) в соотношении 1:5 (1 г гексацианоферрата(II) калия и 5 г оксида алюминия). Смесь тщательно растереть, после чего заполнить ею стеклянные трубки примерно на 2/3 высоты. Предварительно с помощью металлической палочки (проволока, иголка) внести на дно трубки тампон ваты, затем смесь носителя и осадителя. Утрамбовку смеси произвести после того, как она полностью внесена в трубку легким постукиванием трубки о твердую поверхность до прекращения усадки (верхняя граница носителя должна быть ровной). Наконец внести небольшой комочек ваты, который плотно утрамбовать с помощью палочки.

Приготовление стандартной шкалы для определения концентрации Fe(III): приготовить серию растворов с содержанием ионов Fe(III) 1; 2; 3; 4; 5 г/дм³ путем разбавления исходного раствора Fe(III) в мерных колбах объемом 50 см³. С помощью шприца внести по 0,15 см³ приготовленных растворов в трубки и через 30 мин (или после полного впитывания раствора и прохождения его через колонку) измерить с помощью линейки длину окрашенной в синий цвет зоны. Результаты занести в таблицу:

$C(\text{Fe(III)})_{\text{ст}}, \text{ г/дм}^3$	Длина окрашенной зоны, мм

Построить график зависимости длины окрашенной зоны от концентрации Fe(III).

Определение концентрации Fe(III) в исследуемом растворе: в трубку со смесью осадителя и носителя с помощью шприца внести по 0,15 см³ исследуемого раствора и через 30 мин (или после полного впитывания раствора и прохождения его через колонку) измерить с помощью линейки длину окрашенной в синий цвет зоны. Рассчитать концентрацию ионов Fe(III) по градуировочному

графику. Также определить содержание Fe(III) и по стандартной шкале ($C_{\text{найд}}$). Сравнить результаты.

Получить у преподавателя сведения о содержании ионов Fe(III) в исследуемом растворе ($C_{\text{ист}}$) и рассчитать относительную погрешность анализа Δ_C (%) по формуле:

$$\Delta_C = \frac{|C_{\text{ист}} - C_{\text{найд}}|}{C_{\text{ист}}} \cdot 100.$$

Сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

1. Что изменится, если оксид алюминия заменить на другой носитель?
2. Какие носители, кроме оксида алюминия применяются в подобных тест-методах?
3. Какой pH должен быть у исследуемого раствора железа(III)?
4. Каково предельное разбавление для реакции получения берлинской лазури?
5. Какие ионы являются мешающими для определения ионов железа(III) с помощью данного тест-метода?

Лабораторная работа № 3.
Колориметрическое определение общей жесткости воды
с применением цветной шкалы

Цель работы: изготовить цветовую шкалу для определения общей жесткости воды и с ее помощью определить общую жесткость в контрольном образце.

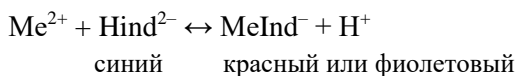
Под общей жесткостью воды понимают суммарное количество ионов кальция и магния, складывающееся из значений карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая – наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов. По содержанию катионов кальция и магния воду можно классифицировать по степени жесткости (табл.).

Таблица

Классификация воды по жесткости

Группа воды	Жесткость, мг-экв/дм ³
Очень мягкая	до 1,5
Мягкая	более 1,5 до 4,0
Средней жесткости	более 4,0 до 8,0
Жесткая	более 8,0 до 12,0
Очень жесткая	более 12

Для определения общей жесткости воды может быть использован визуально-колориметрический метод определения интенсивности окраски по разности окраски растворов (из синей через фиолетовую, в малиновую). Метод основан на реакции комплексообразования индикатора эриохрома черного Т с ионами кальция и магния в щелочной среде (pH = 7–11) с образованием комплексных соединений красного или фиолетового цвета:



Для поддержания рН раствора на требуемом уровне добавляют аммиачно-буферную смесь (рН = 9,2).

Оборудование и реактивы: стандартный раствор смеси солей кальция и магния с соотношением массовых концентраций ионов кальция и магния 4:1 с общей концентрацией 100 ммоль/дм³, либо ГСО общей жесткости 100°Ж (100 ммоль/дм³); водный раствор эриохрома черного Т 0,1 г/дм³; аммиачно-буферная смесь (рН = 9,2); штатив (1 шт.); пробирки (8 шт.); цилиндры объемом 5 см³ (2 шт.) и 25 см³ (1 шт.); колбы мерные объемом 50 см³ (5 шт.); стаканы объемом 50 см³ (1 шт.) и 100 см³ (1 шт.).

Порядок выполнения работы

Приготовление индикаторного раствора: в стакане объемом 50 см³ смешать 15 см³ водного раствора эриохрома черного Т и 15 см³ аммиачного буферного раствора. При этом окраска изменится с винно-красной на сине-фиолетовую.

Приготовление цветной шкалы образцов окраски для определения общей жесткости: из стандартного раствора солей жесткости или ГСО общей жесткости 100°Ж (100 ммоль/дм³) в колбах объемом 50 см³ путем разбавления приготовить серию градуировочных растворов со следующими значениями общей жесткости: 0°, 1°, 2°, 3°, 4° и 5°. В пробирки поместить по 2 см³ градуировочных растворов и по 2 см³ индикаторного раствора, перемешать. Окраска полученных растворов изменится от синей через фиолетовую до малиновой.

Определение общей жесткости в контрольном образце или пробе воды: в пробирке смешать 2 см³ индикаторного раствора и 2 см³ контрольного образца или пробы воды. Сравнить окраску полученного раствора с цветовой шкалой. За результат принять то значение общей жесткости, которое имеет ближайший по окраске образец цветовой шкалы ($C_{\text{найд}}$).

Получить у преподавателя сведения о значении общей жесткости в исследуемом растворе ($C_{уст}$) и рассчитать относительную погрешность анализа Δ_C (%) по формуле:

$$\Delta_C = \frac{|C_{уст} - C_{найд}|}{C_{уст}} \cdot 100.$$

Сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

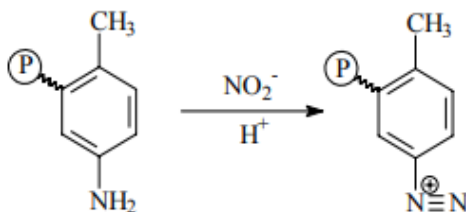
1. Для чего нужно контролировать кислотность среды индикаторного раствора на уровне $pH = 9,2$?
2. Какие ионы являются мешающими для данного тест-метода?
3. Какое значение pH должно быть у исследуемого раствора?
4. Для анализа каких объектов наиболее предпочтительно использовать данную тест-систему?
5. Какие еще существуют тест-методы определения общей жесткости воды? На чем они основаны?

Лабораторная работа № 4.

Тест-определение нитрит-ионов в водных растворах с использованием пенополиуретана

Цель работы: изготовить тест-систему для определения нитрит-ионов в водном растворе с применением пенополиуретана (поролон) в качестве полимерного хромогенного реагента.

В основе тест-определения нитрит-ионов лежит способ получения окрашенных аналитических форм, основанный на гетерогенных химических реакциях, протекающих с участием концевых толуидиновых групп пенополиуретана (ППУ). Установлено, что аминогруппа, входящая в состав концевых групп ППУ, способна диазотироваться, вступать в реакцию азосочетания и некоторые другие реакции, характерные для мономерных ароматических аминов. По существу, в этих реакциях ППУ выступают в качестве твердых полимерных органических реагентов, а концевые группы полимеров выполняют роль функционально-аналитических групп. Определение основано на диазотировании концевых групп ППУ нитрит-ионами в солянокислом растворе, протекающем с образованием окрашенных в желтый цвет продуктов:



Оборудование и реактивы: лист пенополиуретана (поролон); раствор соляной кислоты $0,1$ моль/дм³; раствор соляной кислоты 5 моль/дм³; ацетон; раствор NaNO_2 с концентрацией нитрит-ионов 50 мг/дм³; колбы мерные объемом 50 см³ (5 шт.); стаканы объемом 100 см³ (3 шт.), 50 см³ (5 шт.); пипетки градуированные

объемом 10 см³; цилиндры объемом 25 и 50 см³; универсальная индикаторная бумага; встряхиватель; весы аналитические; фильтровальная бумага; измерительная линейка; стеклянная палочка; ножицы.

Порядок выполнения работы

Подготовки ППУ для определения NO₂⁻-ионов: из листа ППУ вырезать 7 кубиков размером 1,5×1,5 см. Для очистки от примесей приготовленные кубики поместить в коническую колбу (стакан) вместимостью 100 см³ и добавить 50 см³ раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм³. Удалить из всех кубиков воздух, прижимая их с помощью стеклянной палочки к стенкам колбы. Колбу (стакан) встряхивать на механическом встряхивателе в течение 15 минут (либо периодически встряхивать вручную). Кубики промыть несколько раз дистиллированной водой до pH 5–6, затем ацетоном (~ 25 см³), высушить между листами фильтровальной бумаги и довести до воздушно-сухого состояния.

Приготовление стандартной шкалы образцов окраски для визуального определения концентрации NO₂⁻-ионов: приготовить серию растворов с содержанием нитрит-ионов 0,5; 1; 3 и 5 мг/дм³ путем разбавления исходного раствора NaNO₂ в мерных колбах объемом 50 см³. В стаканы объемом 50 см³ поместить по 20 см³ полученных растворов и по 5 см³ раствора соляной кислоты 5 моль/дм³. В каждый стакан поместить по одному кубику ППУ, прожимать его стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивать на встряхивателе 30 мин (либо периодически встряхивать вручную). Растворы вылить из стаканов, придерживая таблетку стеклянной палочкой. Вынуть кубики из колб и промокнуть между листами фильтровальной бумаги. После такой обработки таблетки приобретают лимонно-жёлтую окраску, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации нитрит-ионов. Разместить воздушно-сухие таблетки на листе белой бумаги в порядке возрастания концентрации NO₂⁻.

Определение концентрации NO_2^- -ионов в исследуемом растворе: к 20 см³ раствора с неизвестной концентрацией нитрит-ионов добавить 5 см³ раствора соляной кислоты 5 моль/дм³. Поместить кубик ППУ в анализируемый раствор, прожимать его стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивать на встряхивателе 30 мин (либо периодически встряхивать вручную). Удалить ППУ из раствора и промокнуть между листами фильтровальной бумаги. Сравнить окраску кубика ППУ со стандартной шкалой из кубиков и определить уровень концентрации нитрит-ионов. При промежуточной окраске за результат принимают соответствующий интервал концентраций.

Сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

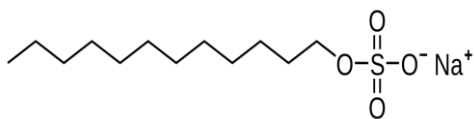
1. Как плотность ППУ влияет на определение нитрит-ионов данным тест-методом?
2. Можно ли использовать другие неорганические кислоты, кроме соляной?
3. Как зависит окраска раствора ППУ от времени встряхивания с нитрит-ионами?
4. Какова должна быть окраска исходного листа ППУ?
5. Объясните, почему для построения стандартной шкалы образцов окраски выбраны именно эти концентрации (0,5; 1; 3 и 5 мг/дм³ NO_2^-)?

Лабораторная работа № 5.

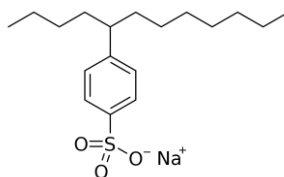
Определение анионных поверхностно-активных веществ экспресс-методом

Цель работы: изготовить тест-систему для определения анионных поверхностно-активных веществ визуально-колориметрическим методом.

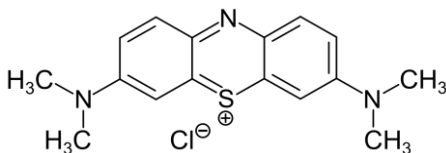
К числу анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) относят соли высших алифатических карбоновых кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты и др. Анионом в молекулах таких ПАВ обычно являются алифатические углеводородные радикалы C_{10} – C_{18} , а также бензольные или нафталиновые ядра, связанные с карбоксильными, сульфоновыми или другими полярными группами. Среди АПАВ наибольшее распространение приобрели додецилсульфат (лаурилсульфат натрия, SLS или SDS) и додецилбензолсульфонат (ДДБСо), входящие в состав большинства современных моющих средств и других продуктов:



додецилсульфат



додецилбензолсульфонат



метиленовый синий

Тест-метод определения АПАВ основан на образовании окрашенного в синий цвет соединения с катионным красителем метиленовым синим (МС). Главным преимуществом МС является интенсивная окраска, поэтому его можно использовать в разбавленных растворах. Различные АПАВ в определенных условиях образуют с МС комплексы, экстрагируемые из водной среды хлороформом.

Оборудование и реактивы: 3 %-ный раствор перекиси водорода; фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 10$; метиленовый синий, нейтральный раствор; раствор гидроксида натрия $0,1 \text{ моль/дм}^3$; хлороформ; 0,3%-ный раствор серной кислоты; стандартный раствор анионного поверхностно-активного вещества: лаурилсульфонат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$, $0,01 \text{ мг/см}^3$; колориметрические пробирки (8 шт.); цилиндры объемом 5 см^3 и 10 см^3 ; пипетки градуированные объемом 1 см^3 и 10 см^3 .

Порядок выполнения работы

Приготовление цветовой контрольной шкалы образцов окраски для определения концентрации АПАВ: в ряд колориметрических пробирок внести $0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора АПАВ с концентрацией $0,01 \text{ мг/см}^3$, что отвечает $0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0 \text{ мг/см}^3$ АПАВ и разбавить дистиллированной водой до 10 см^3 . К полученным растворам добавить 1 см^3 3 %-ного раствора перекиси водорода, 1 см^3 буферного раствора, 1 см^3 МС. После прибавления каждого реактива пробу перемешать. Затем внести 3 см^3 хлороформа и экстрагировать окрашенное соединение в течение 1 минуты, прилить 1 см^3 0,3 %-ного раствора серной кислоты и снова перемешивать в течение 1 минуты. Дать пробе расслоиться в течение нескольких минут, слить экстракт. Хлороформный слой при этом приобретает голубую окраску.

Определение АПАВ в контрольном образце: отобрать в пробирку 10 см^3 пробы ($\text{pH} = 6-8$). Прибавить 1 см^3 3 %-ного раствора перекиси водорода, 1 см^3 буферного раствора, 1 см^3 МС. После прибавления каждого реактива пробу перемешивать. Затем внести 3 см^3

хлороформа и экстрагировать окрашенное соединение в течение 1 минуты, прилить 1 см³ 0,3 %-ного раствора серной кислоты и снова перемешивать в течение 1 минуты. Дать пробе расслоиться в течение нескольких минут, слить экстракт. Сравнить окраску хлороформного слоя визуально со шкалой стандартных растворов АПАВ на белом фоне. За результат принять то значение концентрации компонента, которое имеет ближайший по окраске образец цветовой шкалы ($C_{найд}$).

Получить у преподавателя сведения о содержании АПАВ в исследуемом растворе ($C_{ист}$) и рассчитать относительную погрешность анализа Δ_C (%) по формуле:

$$\Delta_C = \frac{|C_{ист} - C_{найд}|}{C_{ист}} \cdot 100.$$

Сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

1. Каков предел обнаружения у данного тест-метода?
2. Как влияет рН среды на определение АПАВ?
3. Для чего в анализируемый раствор вносятся перекись водорода и серная кислота?
4. Какие реагенты и носители могут использоваться для определения АПАВ тест-методами?
5. В каких областях человеческой деятельности и с какой целью применяются тест-системы для определения концентрации АПАВ?

Лабораторная работа № 6.
Определение рН растворов с помощью
краснокочанной капусты

Цель работы: изготовить тест-системы из фильтровальной бумаги, используя водную вытяжку краснокочанной капусты.

Красная или фиолетовая окраска листьев краснокочанной капусты обусловлена наличием в клетках тканей красящих веществ антоцианов: рубробрассицина, который представляет собой триглюкозид цианидина, и других. Антоцианы чувствительны к кислотности среды: в зависимости от рН они меняют цвет в широком диапазоне, так что сок краснокочанной капусты может использоваться в быту как индикатор кислотности. В кислой среде антоцианы краснеют, в нейтральной обесцвечиваются или приобретают фиолетовый тон, в щелочной среде синеют.

Оборудование и реактивы: краснокочанная капуста (1 лист); стакан объемом 250 см³; чашка Петри; фильтровальная бумага; нарезанная на полоски шириной 1 см; вода дистиллированная; раствор NaOH 0,1 моль/дм³; раствор HCl 0,1 моль/дм³; буферные растворы с значением рН 1,65; 4,01; 6,86; 9,18; 12,01; универсальная индикаторная бумага; пробирки (10 шт.); штатив.

Порядок выполнения работы:

1. Лист краснокочанной капусты измельчить ножом, залить горячей водой в стакане, оставить на 10-15 минут для получения водной вытяжки.

2. Фильтровальную бумагу нарезать на полоски шириной 1 см и длиной 10 см.

3. В чашку Петри налить профильтрованную водную вытяжку капусты, опустить в нее полоски бумаги.

4. Полученные индикаторные полоски высушить на воздухе.

5. Приготовить пробирки с буферными растворами и растворами кислоты и щелочи, налив в каждую по 10 см^3 соответствующего раствора.

6. Опустить в каждую пробирку высушенную полоску индикаторной бумаги, определить цвет полоски, соответствующий определенному значению рН раствора.

7. Измерить рН растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги.

8. Отдельно в пробирки с такими же растворами, объемом 5 см^3 , добавить по 1 см^3 профильтрованной водной вытяжки.

9. Определить цвета полученных растворов.

10. Выбрать несколько растворов с неизвестным значением рН, определить эти значения с помощью индикаторных полосок и водной вытяжки.

11. Определить значение рН этих же растворов при помощи универсальной индикаторной бумаги.

12. Результаты определений занести в таблицу (либо описательно, либо закрасить соответствующие ячейки таблицы цветными карандашами).

Результаты:

рН	1	1,68	4,01	6,86	9,18	12,01	13
Цвет полоски							
Цвет раствора							
рН по универсальной индикаторной бумаге							

Раствор с неизв. рН							
Цвет полоски							
Цвет раствора							
рН							
рН по универсальной индикаторной бумаге							

13. Сделать вывод по работе.

Контрольные вопросы:

1. Какие вещества в овощах и фруктах чувствительны к кислотности среды?
2. Вытяжки из каких еще овощей и фруктов можно использовать как индикаторы кислотности?
3. Какие еще материалы основы индикаторных полосок можно использовать в данной методике?
4. Можно ли с помощью данной методики определять $\text{pH} = 0$ и $\text{pH} = 14$?
5. Приведите примеры тест-систем для определения pH растворов. Какие реагенты в них используются?

Лабораторная работа № 7.

Кислотно-основное тест-титрование с использованием реактивных бумаг

Цель работы: создать тест-систему для определения концентрации кислоты методом кислотно-основного титрования с использованием реактивных бумаг.

В тест-титровании, как правило, анализируемую жидкость помещают в стеклянный сосуд, добавляют индикатор и при перемешивании по каплям раствор титранта из капельницы, пипетки или градуированного шприца до изменения цвета индикатора. Содержание нужного компонента определяют как по числу добавленных капель титранта, так и по объему титранта, измеренного с помощью шприца или пипетки. Для повышения эффективности и оптимизации визуальных тест-методов определения компонентов можно иммобилизовать титрант и индикатор на бумаге. Концентрация вещества при этом может быть рассчитана по количеству добавленных полосок бумаг с закрепленным титрантом.

Оборудование и реактивы: раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм³; раствор гидроксида натрия 0,1 моль/дм³; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; фильтровальная бумага марки «синяя лента» d = 12 см; штатив; пробирки (7 шт.); колбы мерные объемом 50 см³ (7 шт.); стаканы объемом 50 см³ (2 шт.); цилиндр объемом 10 см³, (1 шт.); пипетка градуированная объемом 10 см³; сушильный шкаф; ножницы; линейка.

Порядок выполнения работы:

Изготовление реактивных бумаг: из фильтровальной бумаги «синяя лента» вырезать 2 прямоугольника размерами 5×4 и 9×7 см. Маленький прямоугольник замочить на 1 минуту в растворе фенолфталеина и высушить в сушильном шкафу при температуре 50–60 °С. Большой прямоугольник пропитать раствором гидроксида

натрия $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и также высушить при $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Из полученных реактивных бумаг вырезать квадратики размером $1 \times 1 \text{ см}$.

Приготовление стандартной шкалы для определения концентрации соляной кислоты: приготовить серию растворов с концентрацией соляной кислоты $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $6 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ путем разбавления исходного раствора в мерных колбах объемом 50 см^3 . В пробирки с помощью цилиндра перенести по 5 см^3 стандартных растворов, добавить 1–2 квадратика реактивной бумаги с фенолфталеином и встряхивать в течение 5–10 секунд. Далее при перемешивании последовательно вносить квадратики реактивной бумаги с иммобилизованным титрантом до изменения окраски индикатора в розовый цвет, не исчезающей в течение 30 сек. Записать в таблицу количество квадратиков, пошедших на титрование:

$C(\text{HCl})_{\text{ст}}$, моль/дм ³	Количество квадратиков реактивной бумаги с NaOH

Количество добавленных квадратиков реактивных бумаг пропорционально концентрации соляной кислоты в растворе.

Определение концентрации соляной кислоты в контрольном растворе: в пробирку с помощью цилиндра перенести 5 см^3 анализируемого раствора, добавить 1–2 квадратика реактивной бумаги с фенолфталеином и встряхнуть. Далее при перемешивании последовательно вносить квадратики реактивной бумаги с иммобилизованным титрантом до изменения окраски индикатора в розовый цвет, не исчезающей в течение 30 сек. По количеству добавленных кусочков бумаги с NaOH в соответствии с табл. (см. выше) определить концентрацию соляной кислоты ($C_{\text{найд}}$).

Получить у преподавателя сведения о содержании соляной кислоты в контрольном растворе ($C_{ист}$) и рассчитать относительную погрешность анализа Δ_C (%) по формуле:

$$\Delta_C = \frac{|C_{ист} - C_{найд}|}{C_{ист}} \cdot 100.$$

Сделать выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

1. Можно ли использовать другие индикаторы для данного тест-метода?
2. Можно ли с помощью данного метода титровать слабые кислоты и основания? Соли?
3. Какую максимальную и минимальную концентрации можно определять?
4. Какими способами может осуществляться титрование в тест-методах?
5. Для определения каких показателей чаще всего применяется тест-титрование?

Лабораторная работа № 8.

Определение содержания некоторых компонентов в водных растворах с использованием готовых тест-систем

Цель работы: установление содержания некоторых компонентов в водных растворах с использованием тест-систем различных фирм-изготовителей.

Тест-системы – наиболее простые и экономичные средства качественного или полуколичественного химического анализа, представляющие собой коммерческую форму продукции с комплексом потребительских свойств, сочетающих максимальную экспрессность анализа, простоту применения, наглядность и достоверность результата, доходчивость и краткость инструкции.

Как правило, тест-системы состоят из инструкции и индикаторного элемента (индикаторной полоски, трубки, порошка и т. п.). В некоторые тест-системы могут дополнительно входить навески реагентов, лабораторные материалы, посуда и инструменты. Инструкции, помимо описания алгоритма работы с конкретными тестами, содержат контрольные шкалы (цветовые, шкалы длин/окрашенной зоны) для полуколичественной или сигнальной оценки концентрации анализируемого компонента.

Оборудование и реактивы: набор экспресс-полосок «Tetra» 6 в 1 для аквариумной воды (ООО «Оптовая Компания АКВА ЛОГО», г. Москва); тест для определения концентрации железа в воде UNE Fe test (UNE тесты для воды[®], г. Мытищи); индикатор для измерения уровня нитритов в аквариумной воде «НИЛПА[®] тест-нитрит» (ООО «Нева Тропик», г. Санкт-Петербург); экспресс-тест для определения плодородия почвы («ЭкоЮнит», г. Москва) и др.; растворы определяемых компонентов с концентрациями, соответствующими диапазонам измеряемых концентраций по каждому тесту.

Порядок выполнения работы: ознакомиться с инструкциями по применению имеющихся тест-систем. Провести определение концентрации ряда компонентов в водных модельных растворах согласно методикам, указанным в тест-наборах. Сравнить результаты с результатами, полученными при создании тест-средств в предыдущих лабораторных работах. Сделать выводы.

Контрольные вопросы:

1. Какие тест-системы являются наиболее чувствительными и селективными?
2. Влияют ли условия хранения на сохранность тест-систем?
3. Какие реактивы и материалы входят в состав каждой готовой тест-системы?
4. Какие типы реакций используются в тест-наборах?
5. Используя информацию из Интернета, подберите подходящие тест-системы для анализа котловой воды на общую жесткость и железо общее.

Темы для самостоятельного изучения

1. Введение: общая характеристика тест-систем.
2. Химические основы тестов: реакции и реагенты.
3. Средства и приемы анализа различных сред, средства регистрации.
4. Методология и области применения тест-систем.
5. Анализ различных объектов с использованием тест-методов.

Тематика рефератов

1. Применение тест-методов для анализа пищевых продуктов.
2. Экспресс-анализ лекарственных препаратов.
3. Биологические тест-методы. Биотестирование.
4. Экспресс-тесты для анализа почвы.
5. Тест-системы на основе индикаторных порошков для определения анионов.
6. Применение индикаторных трубок для определения катионов металлов.
7. Тест-методы в клиническом анализе.
8. Химические тест-системы для анализа природных вод на содержание катионов тяжелых металлов.
9. Химический экспресс-анализ качества воздуха.
10. Использование тест-методов для анализа наркотических средств.

Перечень вопросов к зачету

1. Определения, цели использования, достоинства и ограничения тест-систем.
2. Классификация тест-систем. Общие требования и метрология.
3. Химические основы тестов. Общие сведения, выбор химических реакций и реагентов, требования к ним.

4. Сорбция как процесс и метод. Характеристики сорбентов, их классификация. Роль сорбции в тест-методах. Статический и динамический варианты сорбции.

5. Использование реакций окисления и восстановления в тест-методах.

6. Реакции комплексообразования в тест-методах.

7. Кислотно-основные реакции в тест-методах.

8. Использование хромогенных аналитических реагентов, их иммобилизации (физическая и химическая).

9. Тест-средства и приемы регистрации аналитического сигнала в тест-методах (визуальные и инструментальные).

10. Тест-средства на основе кремнеземов. Индикаторные порошки, индикаторные трубки, их разработка и особенности использования в тест-методах.

11. Тест-средства на основе целлюлозы. Бумажные полоски и их аналоги. РИБ. Основы создания тест-средств этого типа и определение концентраций с их использованием.

12. Пенополиуретаны в тест-методах анализа. Способы создания тест-средств на их основе и определение концентраций.

13. Химические сенсоры, карандаши, ручки, дозаторы, их возможности и ограничения.

14. Скриннинг образцов.

15. Анализ объектов окружающей среды (воды и почв) на содержание неорганических компонентов.

16. Обобщающие тесты. Определение суммарных показателей. Определение рН, суммарное содержание тяжелых металлов и т. д.

17. Определение катионов металлов с использованием тест-средств на основе целлюлозы.

18. Определение катионов металлов с использованием тест-средств на основе пенополиуретана.

19. Определение катионов и анионов с использованием тест-средств на основе силикагеля и кремнеземов.

20. Анализ воды и почвенных вытяжек на содержание органических компонентов (нефтепродукты, ПАВ, кПАВ, аПАВ, нПАВ, красители).

21. Анализ воздуха и паров с использованием индикаторных трубок. Принцип работы конструкция индикаторных трубок, способы определения концентраций.

22. Обнаружение паров алкоголя, наркотиков с привлечением тест-систем и тест-средств.

23. Обнаружение отравляющих и взрывчатых веществ тест-методами.

24. Использование тест-методов для медицинской диагностики (определение глюкозы, холестерина).

25. Анализ пищевых продуктов, фармацевтических и медицинских объектов (лекарственные препараты, биологические жидкости).

26. Биологические тест-методы. Биотестирование экосистем.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Требования к реакциям в тест-методах:

- А) селективность;
- Б) устойчивость аналитического эффекта во времени;
- В) высокая контрастность и высокая скорость цветового перехода в присутствии определяемого компонента;
- Г) высокая чувствительность.

2. Найдите соответствие между определяемыми веществами и реагентами, которые часто встречаются в тест-системах:

Определяемый компонент	Реагент
Fe^{3+}	Ag_2CrO_4
Cl^-	метиленовый синий
АПАВ	ортофенантролин
NO_2^-	реактив Грисса (α -нафтиламин и сульфано- ловая кислота)

3. Недостаток физической иммобилизации реагентов на носителе:

- А) использование малорастворимых реагентов;
- Б) слабая фиксация водорастворимых реагентов на поверхности носителя;
- В) многостадийность процесса иммобилизации.

4. В основе тест-определения NO_2^- -ионов с помощью ППУ лежит:

- А) реакция ионного обмена NO_2^- -ионов с концевыми группами ППУ;
- Б) физическая адсорбция NO_2^- -ионов на ППУ;
- В) реакция диазотирования NO_2^- -ионами концевых толуидиновых групп ППУ в кислой среде.

5. Назовите аналитический эффект реакции, лежащей в основе тест-определения ионов Ni^{2+} с помощью индикаторных полос, содержащих диметилглиоксим:

- А) обесцвечивание тест-полосы;
- Б) появление розовой окраски;
- В) появление зеленой окраски.

6. Какой тип реакций используется в тестах для определения содержания алкоголя в слюне?

- А) кислотно-основные;
- Б) комплексообразование;
- В) каталитические ферментативные реакции;
- Г) реакции органического синтеза.

7. При определении S^{2-} -ионов с помощью реактивных бумаг проявляется красно-фиолетовая окраска. Какой из реагентов мог быть закреплен на бумаге?

- А) нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$;
- Б) AgI ;
- В) Соли Cd^{2+} ;
- Г) Соли Pb^{2+} .

8. С помощью индикаторных трубок можно анализировать:

- А) только газы;
- Б) только жидкости;
- В) твердые вещества;
- Г) газы и жидкости.

9. Требования к подбору импрегнируемых на бумаге реактивов:

- А) хорошая растворимость в воде иммобилизованных на бумаге реагентов;
- Б) малая растворимость в воде иммобилизованных на бумаге реагентов;

- В) малая растворимость образующегося на бумаге продукта реакции;
- Г) в случае окрашенных реагентов и соединений продукт реакции должен быть бесцветным.

10. Тест-титрование чаще всего используется для определения:

- А) кислотности и щелочности воды;
- Б) общей жесткости воды;
- В) общего содержания тяжелых металлов в воде;
- Г) нитрит-ионов в воде.

11. В виде каких соединений чаще всего ППУ сорбируют элементы:

- А) ацидокомплексы;
- Б) гетерополикислоты;
- В) ионные ассоциаты;
- Г) хелаты металлов.

12. Для определения каких количеств веществ не годятся тест-методы:

- А) мг/дм³;
- Б) г/дм³;
- В) следовые количества.

13. За счет чего двигается жидкость в индикаторной трубке при пропускании ее с помощью шприца:

- А) за счет капиллярных сил;
- Б) за счет гидростатического давления;
- В) за счет поверхностного натяжения;
- Г) за счет силы тяжести.

14. Найдите соответствие между типом реакции и веществами, им определяемыми:

Тип реакции	Определяемый компонент
Кислотно-основные реакции	Бензол
Реакции окисления-восстановления	Ионы водорода
Реакции комплексообразования	Кобальт(II)
Реакции синтеза	Ионы металлов

15. Какой из ионов металлов вытесняет Cu^{2+} из комплексного соединения гексацианоферрата(II) меди(II) в тест-методе с изготовлением индикаторных бумаг:

- А) ион кадмия(II);
- Б) ион железа(II);
- В) ион железа(III);
- Г) ион серебра.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
3. Аксенов В.И., Ушакова Л.И., Ничкова И.И. Химия воды: Аналитическое обеспечение лабораторного практикума. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2014. – 140 с.
4. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2017. – 76 с.
5. Ревинская Е.В., Лобачев А.Л., Лобачева И.В. Тест-методы в полевом анализе: Практикум. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 32 с.
6. Другов Ю.С., Муравьев А.Г., Родин А.А. Экспресс-анализ экологических проб. Практическое руководство – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний., 2010. – 525 с.
7. Моросанова Е.И. Тест-системы для химического анализа: характеристики и область использования // Методы оценки соответствия. – 2012. – №1. – С. 15–20.
8. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Свиридова О.А., Апяри В.В. Определение нитритов и нитратов с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения // Контроль качества продукции (МОС). – 2004. – № 2. – С. 23–27.
9. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю. А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45. – № 2. – С. 131–138.
10. Егорова Л.С., Минин Н.И., Алиева А.Г. Тест-метод определения общей жесткости воды // Известия АлтГУ. Химия. – 2013. – С. 178–180.

11. Базель Я.Р., Антал И.П., Лавра В.М., Кормош Ж.А. Методы определения анионных поверхностно-активных веществ // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69. – № 3. – С. 228–253.
12. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журнал аналитической химии – 2002. – Т. 55. – № 9. – С. 902–932.
13. Габидулина М.К., Доронин С.Ю., Косырева И.В. Тест-средства для раздельного и суммарного определения тяжелых металлов в водных средах // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.57. – № 1. – С. 101–114.
14. Жерносек А.К., Аваряскина И.В. Использование тест-методов в фармацевтическом анализе // Вестник фармации. – 2009. – № 2. – С. 102–107.
15. Жаркова В.В., Бобкова Л.А. Одновременное определение ионов меди(II) и кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в питьевой воде с использованием индикаторных тест-трубок на основе карбоксильных катионитов // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 7. – С. 527–533.
16. Шаока З.А.Ч., Амелин В.Г., Репкин Р.В. Идентификация природных минеральных вод Владимирской области по цветометрии индикаторных бумаг с использованием смартфона // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2022. – Т. 63. – № 3. – С. 233–243.
17. Амелин В.Г. Способ определения железа(II, III) тест-методом. Патент РФ № 2103678 // Б.И. 1998. № 3.
18. Амелин В.Г. Модифицированные поверхностно-активными веществами органические реагенты и реактивные индикаторные бумаги в фотометрических и тест-методах определения микрокомпонентов: автореф...дис. док. хим. наук. – М.: 1998. – 38 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	6
КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕСТ-МЕТОДОВ	8
РЕАКЦИИ В ТЕСТ-МЕТОДАХ	10
СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ	17
Твердые матрицы	19
ТЕСТ-СРЕДСТВА	23
Бумажные полоски и их аналоги	23
Индикаторные трубки	27
Таблетки и другие формы	29
Наборы для титрования	30
СРЕДСТВА РЕГИСТРАЦИИ	32
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	36
Лабораторная работа № 1. Полуколичественное определение ионов Fe(III) в водных растворах с помо- щью индикаторных бумаг	36
Лабораторная работа № 2. Полуколичественное определение ионов Fe(III) в водных растворах с помо- щью индикаторных трубок	39
Лабораторная работа № 3. Колориметрическое опреде- ление общей жесткости воды с применением цветной шкалы	42
Лабораторная работа № 4. Тест-определение нитрит- ионов в водных растворах с использованием пенополиуретана	45
Лабораторная работа № 5. Определение анионных по- верхностно-активных веществ экспресс-методом	48
Лабораторная работа № 6. Определение pH растворов с помощью краснокочанной капусты	51
Лабораторная работа № 7. Кислотно-основное тест-тит- рование с использованием реактивных бумаг	54

Лабораторная работа № 8. Определение содержания некоторых компонентов в водных растворах с использованием готовых тест-систем	57
ТЕМЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ.....	59
ТЕМАТИКА РЕФЕРАТОВ	59
ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ К ЗАЧЕТУ	59
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	62
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	66

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

Новокшонова Александра Сергеевна
Батуева Екатерина Викторовна

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕСТ-МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

*Авторская редакция
Компьютерная верстка: Т.В. Опарина*

Подписано в печать 26.12.24. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л 4,06. Уч.-изд. л. 3,52.

Тираж 50 экз. Заказ № 2369.

Издательский центр «Удмуртский университет»

426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб.021

Тел.: +7(3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.

Тел. 68-57-18