DOI: 10.17117/na.2016.07.02.024

Поступила (Received): 02.07.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.07.02.024.pdf>

Санникова Д.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.
Исследование тест-систем на основе гетарилформазанов
для определения ионов Zn(II)

Sannikova D.A., Maslakova T.I., Pervova I.G.
The research of test systems based on formazans
for determining Zn(II) ions

Статья посвящена созданию тест-систем на полиакрилонитрильном волокне, наполненном анионитом АВ-17, для определения в воде ионов цинка (II) при использовании в качестве реагентов различных по структуре формазанов. Определен наилучший метод создания таких тест-систем. Выявлена зависимость чувствительности тест-систем от структуры исследованных 1-арил-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазанов
Ключевые слова: формазан, тест-система, аналитическая химия, цинк

Санникова Дарья Александровна

Студент

Уральский государственный лесотехнический университет

г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Маслакова Татьяна Ивановна

Кандидат химических наук, доцент

Уральский государственный лесотехнический университет

г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Первова Инна Геннадьевна

Доктор химических наук, зав. кафедрой

Уральский государственный лесотехнический университет

г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

The possibility of determining zinc(II) ions in the water by new test systems is proved. Test systems consist of polyacrylonitrile fibers impregnated by an anion-exchanger AV-17 as solid phase and formazans with different structure as reagents. Recommendations for the test systems creation are given. The test system sensitivity's dependence on the structure of 1-aryl-3-phenyl-5-(benzothiazol-2-yl)formazans is discussed

Key words: formazan, test system, analytical chemistry, zinc

Sannikova Daria Aleksandrovna

Student

Ural state forest engineering university

Ekaterinburg, Sibirski trakt, 37

Maslakova Tatiana Ivanovna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ural state forest engineering university

Ekaterinburg, Sibirski trakt, 37

Pervova Inna Gennadievna

Doctor of Chemical Sciences, Head of Department

Ural state forest engineering university

Ekaterinburg, Sibirski trakt, 37

Загрязнение гидросферы ионами тяжелых металлов приводит к необходимости быстрого и удобного анализа водных объектов на наличие этих ионов. Сложность определения экотоксикантов на уровне ПДК состоит в том, что в большинстве применяемых методик нельзя обойтись без этапа предваритель-

ного концентрирования следовых количеств веществ из растворов сложного состава. Альтернативой становятся простые и относительно дешевые полуколичественные визуальные тест-методы анализа, позволяющие за счет рационального подбора твердофазного сорбента-носителя и его обработки не только снизить пределы обнаружения, но и обеспечить высокие кинетические характеристики чувствительного элемента, устойчивость и удобство в работе без привлечения дорогостоящего оборудования.

Целью работы является выявление возможности создания тест-систем для определения в воде ионов цинка(II) при использовании в качестве органических аналитических реагентов различных по структуре 1-арил-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазанов (1-11), поскольку их соединения с металлами имеют глубоко интенсивную окраску [1].

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R ₁	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	NO ₂	Br	COOH
R ₂	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂	Br	COOCH ₃	OCH ₃	COOH	H	H	H	H
C, M	>10 ⁻⁶	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁶	>10 ⁻⁵	>10 ⁻⁵	>10 ⁻⁶	>10 ⁻⁵	>10 ⁻⁵	>10 ⁻³	>10 ⁻⁵	>10 ⁻⁴

C - определяемая концентрация цинка в моль/л при использовании конкретного реагента для метода сорбционного извлечения комплексного соединения

Помимо основных компонентов (органический реагент и определяемые ионы металлов) для создания тест-систем необходимо наличие других не менее важных составляющих: твердофазный носитель (матрица, сорбент и т.п.) и определенные условия, при которых все эти компоненты взаимодействуют.

В качестве матрицы-носителя использовался сорбент – полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионитом АВ-17. Что касается условий взаимодействия, то возможно три способа формирования тест-систем. Первые два заключаются в первоначальной сорбции матрицей одного компонента (металл или органический реагент) и последующим ее контактом с другим компонентом. Однако эти методы не позволили получить эффективные шкалы для визуального определения ионов цинка(II): в первом случае для части исследуемых формазанов чувствительность к цинку не проявилась вообще, а во втором эта чувствительность была невысокой (10⁻¹ – 10⁻⁴ моль/л).

Наиболее удачным оказался третий метод, основанный на сочетании сорбционного извлечения предварительно сформированного в растворе комплексного соединения цинка с формазаном и визуального экспресс-определения: при использовании большинства исследуемых формазанов оказалось возможным определять концентрацию цинка на уровне ПДК (1 мг/дм^3) [2] и ниже.

Известно [1], что в зависимости от структуры исходных гетарилформазанов возможно формирование цинковых металлокомплексов составов L_2M и L_2M_2 . Такие металлокомплексы чаще всего имеют в растворе синюю окраску, возможно с фиолетовым оттенком.

Получение тест-систем для обнаружения в воде ионов цинка(II) определялось возможностью формирования устойчивого визуального аналитического сигнала (окраска сорбента), интенсивность которого зависит от концентрации ионов металла в водном растворе. Для этого первоначально смешивали 5 мл этанольного раствора формазана (с концентрацией $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и 2 мл раствора соли цинка (с концентрацией от 10^{-1} до 10^{-6} моль/л), затем в получившиеся окрашенные растворы помещали сорбент (полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионитом АВ-17) и выдерживали до полного испарения растворителя.

При увеличении концентрации цинка формировались шкалы, обусловленные как нарастающей интенсивностью однородной окраски, так и изменением цветового оттенка матрицы. Причем при использовании формазанов (1-7) с *пара*-заместителями арильного фрагмента шкалы получались более чувствительными. Так, на основе металлокомплексов формазанов 1, 3 и 6 созданы шкалы, позволяющие определять ионы цинка с концентрацией ниже ПДК – до 10^{-6} моль/л, но окончательная окраска для таких тест-систем формировалась в течение суток. В то же время применение формазанов 4 и 5 способствовало достаточно быстрому формированию (1-5 мин) на волокне окраски металлокомплекса, но минимальная определяемая визуально концентрация цинка составляла 10^{-5} моль/л.

Оказалось, что при сорбции металлокомплексов на основе формазана 1 и соединений 3 и 6 с электронодонорными заместителями арильного фрагмента матрица сначала приобретала цвет формазана и только спустя сутки – цвет ме-

таллокомплекса. Проведенные спектральные исследования конкурентного взаимодействия между триметиламмониевыми группировками волокнистого сорбента и формаганатом цинка в растворе показали "разрушение" металлокомплекса с течением времени с регистрацией максимума поглощения исходного формагана (рис. 1). Для подтверждения механизма конкурентного взаимодействия было проведено спектрофотометрическое титрование раствора этого же металлокомплекса 1М водным раствором аммиака, которое охарактеризовалось аналогичной спектральной картиной (рис. 2).

Рис. 1. Кинетика изменения спектральных характеристик этанольного раствора 1-(4-метоксифенил)-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формаганата цинка(II) при взаимодействии с волокнистым сорбентом (от $t=0$ мин (1) до $t=60$ мин (2))

Рис. 3. Кинетика изменения спектральных характеристик 1-(4-метилкарбоксифенил)-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формаганата цинка(II) при взаимодействии с волокнистым сорбентом (от $t=0$ мин (1) до $t=60$ мин (2))

Рис. 2. Спектральные характеристики 1-(4-метоксифенил)-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формаганата цинка(II) до (1) и после (2) добавления 0,1 мл 1 М раствора аммиака

Рис. 4. Спектральные характеристики 1-(4-метилкарбоксифенил)-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формаганата цинка(II) до (1) и после (2) добавления 0,1 мл 1 М раствора аммиака

Интересно отметить, что для металлокомплексов формазанов 4 и 5 с электроакцепторными заместителями при аналогичном исследовании наблюдалась иная картина: происходило смещение максимума поглощения металлокомплекса с одновременным уменьшением его интенсивности (рис. 3), без одновременного формирования максимума поглощения исходного формазана. Причем при добавлении водного раствора NH_4OH этот эффект был более выраженным (рис. 4).

Итак, в результате работы выявлено, что возможность создания тест-систем для определения в воде ионов цинка(II) при использовании в качестве реагентов формазанов обусловлена, в основном, их строением. Наиболее эффективны в этом плане гетарилформазаны, имеющие заместитель в *пара*-положении арильного фрагмента. Причем если необходимо провести экспресс-анализ, то выбор лучше остановить на соединениях с электроакцепторными заместителями, а если имеет значение обнаружение цинка ниже ПДК – необходимо использовать формазаны с электронодонорными заместителями.

Список используемых источников:

1. Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение / Под ред. И. Н. Липунова, Г. И. Сигейкина. М.: Научный мир, 2009. 296 с.
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т.В. Гусевой. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. 192 с.

© 2016, Санникова Д.А., Маслакова Т.И., Первова И.Г.
Исследование тест-систем на основе
гетарилформазанов для определения ионов Zn(II)

© 2016, Sannikova D.A., Maslakova T.I., Pervova I.G.
The research of test systems based on formazans for
determining Zn(II) ions