

І БОБІЦАЮЩАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.064.3 + 615.074

**ТЕСТ-МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ,  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, ПРЕПАРАТОВ НАРКОТИЧЕСКОГО И  
ПСИХОТРОПНОГО ДЕЙСТВИЯ**

© 2001 Р.П.Панталер\*, Т.И.Ивкова\*, Л.В.Гудзенко\*, О.В.Гайдук\*, А.Б.Бланк\*

Обобщены основные результаты в области разработки и исследования авторами простых и экспрессных тест-методов для обнаружения и полуколичественного определения вредных примесей в воде, овощах, фруктах и технологических растворах, а также для обнаружения незаконно распространяемых наркотиков и психотропных препаратов.

Наряду с современными инструментальными методами анализа в настоящее время получили распространение тест-методы, не требующие сложной аппаратуры и пригодные для реализации во внелабораторных условиях людьми, которые могут и не быть профессиональными аналитиками [1-3]. Настоящая статья обобщает основные результаты в области разработки и исследования тест-методов анализа, полученные в Институте монокристаллов за последние 10 лет.

Наиболее удобной формой аналитического теста, по мнению авторов, является индикаторная бумажка, которую погружают в исследуемый раствор или на которую наносят каплю такого раствора. Конечно, пропускание через реактивную матрицу значительного объема жидкости и использование других способов предварительного концентрирования определяемых компонентов с помощью специальных устройств существенно снижает пределы обнаружения [4], но при этом в значительной мере утрачивается простота и экспрессность – то, что отличает тест-методы от традиционных лабораторных методов анализа. Впрочем, главным, как нам кажется, является высокочувствительная и селективная индикаторная реакция, а техника осуществления теста может меняться в зависимости от специфики решаемой задачи.

Характеристики предложенных тест-методов представлены в табл.1 и 2, а типы использованных индикаторных реакций – в табл.3. Можно видеть, что чаще всего применяются тесты, в основе которых лежат реакции комплексообразования, окисления–восстановления, диазотирования и азосочетания. Находят применение также реакции разрушения окрашенных соединений и окислительной конденсации органических веществ.

Возможны два варианта использования тест-методов.

Тест-метод может применяться для полуколичественного определения какого-то компонента – тогда нужна серия образцов сравнения, в которых тот же тест применяют к известным содержаниям этого компонента, или же печатная цветная шкала. В случае кинетического метода нужен секундомер и заранее построенный градуировочный график в координатах: концентрация (содержание) компонента – время появления окраски (или иного свойства) аналитической формы. По существу, речь идет об упрощенном количественном анализе, для выполнения которого нужны определенная оснастка и квалифицированный исполнитель.

С другой стороны, тест-метод можно использовать как предельную пробу, результатом которой является решение типа «да–нет». В этом случае отрицательный результат означает, что данный компонент отсутствует или его содержание меньше предела обнаружения  $C_{min}$ . Такой тест может осуществлять в полевых условиях человек, не имеющий специальных навыков. Предложенные авторами тесты на примеси в воде, соках растений, пищевой поваренной соли и маточных растворах выращиваемых монокристаллов могут использоваться как для полуколичественного анализа, так и в виде предельных проб.

Если же речь идет об обнаружении особо опасных веществ, например, наркотиков, сырья для их производства или психотропных препаратов, используемых не по назначению (табл.2) – количественные оценки не нужны, а требуется принять решение типа «да–нет».

\* Институт монокристаллов НАН Украины. Пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина

Таблица 1. Тест-методы определения микропримесей\*

Объект	При-месь	Реагент (индикаторная реакция)	Среда	Маскирующие агенты	Усиливающие агенты	Носитель	$C_n$ (изменение окраски)	Публикации, изобретения
Вода	Σт.м.	PAN	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$			Фильтр. бумага	$2 \cdot 10^{-6}$ моль/ л (ж-кр)	[5-7]
Вода	Fe	ФФ	NaAc	TM (Cu); ДМГ (Ni, Co)	ЦПХ	-«-	0.2 мг/ л (роз-син)	[8,9]
Вода	Cu	TKM + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$		Тритон X-100	-«-	0.05 мг/ л (роз-син)	[10,11]
Вода	Co	$\text{Ni}(\text{HH})_2$	NaAc	TM (Cu); $\text{NH}_4\text{F}$ (Fe)	ДФГ	-«-	0.4 мг/ л (ж-сирен)	[12,13]
Вода	V	Окисление БАА броматом (катализ)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{F}$ (Fe)	Феррон; Желатин; Тритон X-100	Стекло (орг-стекло)	0.03 мг/ л (ж-роз)	[14,15]
Вода	Mn	Окисление МЗ периодатом (катализ)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	1,10-фенантролин (Fe); ДМГ (Ni, Co)	1,10-фенантролин; НТА; Желатин; Тритон X-100; Родамин 6Ж	Писчая бумага	0.03 мг/ л (син-роз)	[16,17]
Вода	Cr	ДМН из азометина (окисление)	Винная кислота	EDTA (т.м.)	ЦПХ	Фильтр. бумага	1 мг/ л (бц-малин)	[18]
Вода	Акт. хлор	TKM (окисление)		EDTA (Cu, Mn, Fe)		-«-	0.1 мг/ л (бц-син)	[19,20]
Вода	$\text{PO}_4^{3-}$	Образование МФС	Глицина HCl		Аскорбиновая кислота; АМТ	Хлопч.-бумаж. нить	(бц-син)	[21]
Вода	$\text{NO}_2^-$	Диазотирование НА и сочетание соли диазозния с ДЭНЭД	Сульфосалициловая к-та		Тритон X-100	Фильтр. бумага	2 мг/ л (ж-кр)	[18]
Вода	Фенол	Образование индофенола при конденсации фенола и продукта окисл. ФДА $\text{KIO}_4$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$			Индик. трубка со стержнем из синт. волокна	2 мг/ л (бц-син)	[18]
Соки овощей и фруктов	$\text{NO}_3^-$	Восстановление до $\text{NO}_2^-$ цинком и диазотирование риванола	Лимонная кислота	Крахмал, желатин	Mn (II) (катализатор)	Писчая бумага	1 мкг в капле; 45 мг/ л (ж-кр)	[22,23]
Иодир. $\text{NaCl}$	I <sup>-</sup>	Окисление ОА хлорамином Т (катализ)	Малоновая к-та, малонат натрия	ЭДТА (т.м.)	ЦПХ	Фильтр. бумага	$2 \cdot 10^{-3}$ мас.% (бц-син)	[18]
Маточн. р-ры $\text{KH}_2\text{PO}_4$	Fe	БФ, аскорбиновая кислота				Фильтр. бумага + $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (консервант)	$5 \cdot 10^{-5}$ мас.% (бц-кр)	[24]

\*  $C_n$  – нижняя граница определяемых концентраций; ж – желтый; кр – красный; син – синий; сирен – сиреневый; роз – розовый; з – зеленый; малин – малиновый; бц – бесцветный; т.м. –

тяжелые металлы; Σт.м. – сумма тяжелых металлов; PAN – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; ФФ – фенилфлуорон; ТМ-тиомочевина; ДМГ – диметилглиоксим; ЦПХ – цетилпиридиний хлорид; ТКМ – тиокетон Михлера; Ni(HN)<sub>2</sub> – 2-нитрозо-1-нафтолат Ni; ДФГ- дифенилгуанидин; БАА – бензаль-*p*-аминоанилин; МЗ – малахитовый зеленый; НТА- нитрилотриуксусная кислота; НА – *p*-нитроанилин; МФС – молибдофосфорная синь; АМТ – антимонилтартрат калия; ДМН- диметилнафтидин; ДЭНЭД – N-диэтил-N'-(1-нафтил)-этилендиамин; ФДА – *p*-фенилendiамин; ОА – основание Арнольда; БФ- батофенантролин.

**Таблица 2.** Тест-методы определения наркотических веществ и психотропных препаратов\*

Объект	Индикаторная реакция	Усилив. агенты	Носитель	Среда	$C_h$ (изменение окраски)	Селективность	Публикации, изобретения
Опиаты (порошки, растворы, упаков. материал)	Образование ионного ассоциата анионного комплекса Mo (VI) с БПК и катионом третичного амина (опиата)	Тритон X-100	1) фильт. бумага; 2) фломастер; 3) аэрозольный баллончик	Сульфо-салициловая кислота	3 мкг (кр-син, через 1-2 мин)	Проверена на большом числе лекарств. препаратов	[25-27]
Каннабиноиды (раст. материал)	Азосочетание с диазотированном ароматическим амином	Ацетон (для извлечения каннабиноидов из растит. материала)	Трехслойная индик. бумага	Малоновая кислота (для диазотирования), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (для азосочетания и извлечения каннабиноидов)	1:15 – смесь мариху-аны с табаком или др. травами (бц-кр)	Проверена на 15 травах	[28]
Барбитураты (порошки, растворы)	Разрушение разнолигандного комплекса Cu(II) с ДФК и хромазуролом S	Тритон-X-100; NH <sub>4</sub> F- маскир Fe(III)	Капельн пробы на стекл. или пласт- мас. пластиинке	NaAc	5мкг в 1мг порошка или 30 мкг в капле р-ра (кр-ф – ж)	Проверена на лекарств. препаратах различных групп	[29]
Фенотиазины (порошки, растворы)	1) Окисление производн. ФТА до катион-радикала ванадатом 2) Ускоряющее действие катион-радикала ФТА на реакцию окисления ФТД ванадатом		Капельн пробы на стекл. или пласт- массовой пластиинке	Сульфо-салициловая кислота	В капле раствора 1) 0.5 мкг 2) 0.02 мкг  1) бц-кр 2) бц-ф	Проверена на 75 лекарств. препаратах	[29]

\* БПК – бромпирогалловый красный; ДФК – дифенилкарбазон; ФТА – фенотиазин; ФТД – *p*-фенетидин; остальные условные обозначения указаны в примечаниях к табл.1.

Следует отметить, что при использовании тест-метода в виде предельной пробы юридическую силу, как правило, имеет только отрицательный результат типа «содержание токсиканта ниже ПДК» или «наркотик не обнаружен». Положительный результат требует подтверждения традиционным лабораторным методом. Таким образом, применение тест-методов является по существу мониторингом исследуемых объектов на содержание или наличие тех или иных компонентов, что резко сокращает объем необходимых лабораторных исследований.

Таблица 3. Типы индикаторных реакций\*

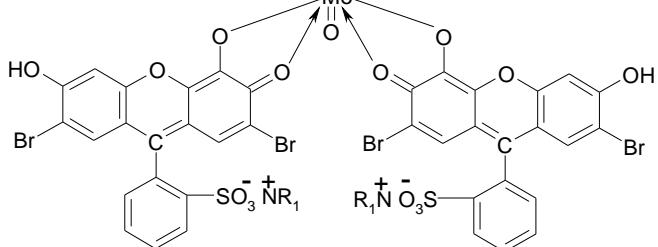
Тип реакции	Компонент	Схема реакции
Комплексообразование	Fe (II, III) в воде	$\text{Fe(II)} + \text{O}_2(\text{воздух}) \rightarrow \text{Fe(III)}$ $\text{Fe(III)} + \Phi\Phi \rightarrow \text{Fe}(\Phi\Phi)$
	Fe (II, III) в маточном реагенте KDP	$\text{Fe(III)} + \text{аскорб. к-та} \rightarrow \text{Fe(II)}$ $\text{Fe(II)} + \text{БФ} \rightarrow \text{Fe(БФ)}$
	Σт.м.	$\text{Me}^{n+} + \text{PAN} \rightarrow \text{Me(PAN)}$
	Cu(I, II)	$\text{Cu(II)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Cu(I)}$ $\text{Cu(I)} + \text{TKM} \rightarrow \text{Cu(TKM)}$
	Co(II, III)	$\text{Co(II)} + \text{O}_2(\text{воздух}) \rightarrow \text{Co(III)}$ $\text{Ni(HH)(ДФГ)} + \text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(HH)(ДФГ)} + \text{Ni(II)}$
	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-} + \text{MoO}_4^{3-} + \text{аскорб. к-та} \rightarrow [\text{P}(\text{Mo}_2^{6+}\text{Mo}^{5+}\text{O}_{10})_4]^{2-}$
Опиаты		Образование ионного ассоциата анионного комплекса Mo (VI) с бромпирогалловым красным и катионом третичного амина (опиата): $\text{R}_2 + 2\text{R}_1\text{N}^+ \rightarrow (\text{R}_1\text{N})_2\text{R}_2$ , где $\text{R}_1\text{N}^+$ – опиат, $\text{R}_2$ – БПК
		
Разрушение окрашенных соединений	Барбитураты	$\text{Cu}^{2+} + \text{ДФК} + \text{Xp} \rightarrow \text{Cu}(\text{ДФК})(\text{Xp})$ ; $\text{Cu}(\text{ДФК})(\text{Xp}) + \text{Bt} \rightarrow \text{CuBt} + \text{ДФК} + \text{Xp}$
Окисление– восстановление	V	Окисление <i>p</i> -аминоанилина броматом (катализ): $\text{V(IV)} + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{V(V)}$ ; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{V(V)} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} + \text{V(IV)}$
	Mn	$\text{Mn(II)} + \text{IO}_4^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{IO}_3^-$ ; $\text{M3} + \text{Mn(III)} \rightarrow \text{M3-Ок} + \text{Mn(II)}$
	Cr(VI)	Окисление диметилнафтидина: $\text{Cr(VI)} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2 \rightarrow \text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{NH} + \text{Cr(III)}$

Таблица 3. Продолжение

Тип реакции	Компонент	Схема реакции
Окисление-восстановление	Активный хлор	<p>Окисление тиокетона Михлера:</p> $2 (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{S})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{S})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{S}^+ \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{S})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} + 2\text{Cl}^-$
	$\text{I}^-$	<p>Катализическое действие <math>\text{I}^-</math> на окисление основания Арнольда хлорамином</p> $\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NCl} \right] \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 + \text{ClO}^-$ $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{I}_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+ + 2\text{I}^-$
	Фено-тиазины	
	Фено-тиазины	<p>Окислительная конденсация <i>p</i>-фенетидина; окислитель-ванадат, катализатор – катион-радикал фенотиазина</p> $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{R}^\bullet]{-\bar{e}} 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{N}}\text{H} \xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH} \xrightarrow[-\text{NH}_3]{+\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$
Диазотирование	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^- + \text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O};$ <p>Диазотирование риванола:</p>

Таблица 3. Продолжение

Тип реакции	Компонент	Схема реакции
Диазотирование и азосочетание	$\text{NO}_2^-$	<p>Диазотирование <i>p</i>-нитроаналина:</p> $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Сочетание диазоний-иона с N-диэтил- N'-(1-нафтил)- этилендиамином:</p> $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	Каннабиноиды	<p>Диазотирование <i>o</i>-дианизидина и сочетание диазоний-иона с каннабиноидами (ароматическими спиртами)</p> $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NO}_2^-} \text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{N}^+\equiv\text{N} + \text{R-OH} \longrightarrow$ $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{R-OH}$

\* Хр – хромазурол S; Bt – барбитурат; МЗ-Ок – окисленная форма малахитового зеленого; остальные условные обозначения указаны в примечаниях к табл.1, 2.

Оба варианта использования тест-методов требуют надежной оценки пределов обнаружения, но особенно это важно, если тест используют как предельную пробу. Если, например, предел обнаружения близок к ПДК для вредной примеси в воде или продукте питания, решение о пригодности воды или продукта можно принимать, не имея шкалы стандартов (табл.4). Область применения таких тестов, конечно, шире, чем тех, которые нуждаются в градуировке.

Таблица 4. Примеры непосредственного использования предельных проб

Объект анализа	Определяемый компонент	$C_h$ , мг/ л	ПДК
Питьевая вода	Fe	0.2	0.3 мг/ л
Питьевая вода	Mn	0.03	0.02–0.1 мг/ л
Питьевая вода	активный хлор	0.1	0.3 мг/ л
Фруктовый сок	$\text{NO}_3^-$	50	50 – 100 мг для ребенка

Для объективной оценки предела обнаружения был использован метод Комаря, основанный на установлении области концентраций, в которой часть проб дает положительную реакцию, а часть – отрицательную («область ненадежной реакции») [30]. Чтобы свести к минимуму влияние субъективного фактора, эту долю рассчитывают как среднее эмпирических частот обнаружения для каждого из группы независимых наблюдателей, привлекаемых для этого эксперимента. В настоящей работе каждую эмпирическую частоту рассчитывали из 50–60 независимых наблюдений. Процедура предусматривает исключение резко выпадающих величин, но в нашей практике таких случаев не было. Полученную зависимость используют для расчета двух статистических параметров – средней открываемой концентрации  $C_{0.5}$ , вероятность обнаружения которой равна 50%, и вероятного отклонения  $\rho$ , характеризующего ширину области ненадежной реакции. Пределом обнаружения можно считать концентрацию  $C_{0.5}+2.5\rho$ , вероятность обнаружения которой равна 0.95. Пример найденной из экспериментальных данных зависимости вероятности обнаружения компонента от концентрации в пределах области ненадежной реакции пред-

ставлен на рис.1. Комарь рассчитывал пределы обнаружения, исходя из предположения о нормальном распределении результатов наблюдений. Бугаевский [31,32] распространил этот подход на случаи, когда распределение результатов отличается от нормального. Согласно рекомендациям работы [32], практически для всех предложенных нами тестов мы проверяли, какому из возможных распределений – нормальному, логнормальному, экспоненциальному или распределению Вейбулла соответствуют полученные эмпирические частоты. Но в нашей практике не было ни одного случая, когда бы результаты эксперимента противоречили гипотезе о нормальном распределении; его мы и использовали для оценки средней открываемой концентрации, вероятного отклонения, а затем и предела обнаружения.

Чаще всего аналитическим сигналом служило появление или изменение окраски (в случае предельных проб) или ее интенсивность (для полуколичественных определений): сумма тяжелых металлов, Fe, Cu, Co, Cr(VI), активный хлор,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , опиаты, каннабиноиды, фенотиазины, барбитураты.

Реже аналитическим сигналом был индукционный период (то есть временной интервал между началом реакции и появлением окраски). При этом определяемые примеси (V, Mn, I<sup>-</sup>, окисленный катион-радикал фенотиазина) служили катализаторами индикаторных реакций, а при определении фосфатов использовалось наличие индукционного периода у индикаторной реакции образования молибдофосфорной сини. Если каталитические реакции использовали в виде предельных проб, заключение типа «да-нет» делали по истечении некоторого фиксированного времени, существенно меньшего, чем индукционный период холостой пробы (ее специально ставили, чтобы установить приемлемое фиксированное время). Во всех случаях время применения теста не превышало двух-трех минут.

Наряду с описанными в литературе, использовались новые индикаторные реакции и способы усиления аналитического сигнала, что позволило снизить пределы обнаружения и улучшить селективность тестов. Иногда новые индикаторные реакции, в отличие от известных, позволяли исключить применение дорогих или токсичных реагентов. Ниже приведены примеры таких решений.

Для определения ионов Co(II) в качестве индикаторной использована реакция вытеснения никеля кобальтом из его комплекса с 2-нитрозо-1-нафтолом, которой, естественно, не мешает значительный избыток никеля. Более контрастной аналитической формой оказался разнолигандный комплекс кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом и дифенилгуанидином.

Катализируемую ионами марганца(II) реакцию окисления малахитового зеленого перидатом, приводящую к ослаблению сине-зеленой окраски малахитового зеленого, предложено выполнять на фоне индифферентного красителя розового цвета – родамина 6Ж, что повышает контрастность и снижает предел обнаружения.

Для определения нитратов в соке овощей и фруктов, когда не требовалась высокая чувствительность, после восстановления нитратов до нитритов цинковой пылью диазотировали безвредный риванол, исключив применение обычно используемого канцерогенного  $\alpha$ -нафтиламина.

Для определения наркотиков группы опиатов, которые являются органическими соединениями с третичным азотом, вместо используемых обычно реагентов на основе соединений платины [33] предложена новая индикаторная реакция образования ионного ассоциа-

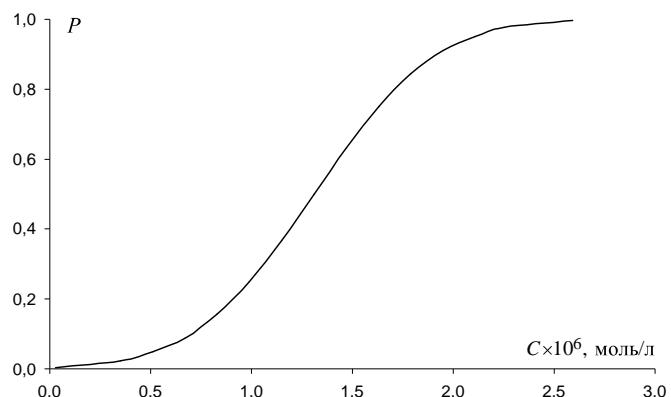


Рис.1. Зависимость вероятности обнаружения компонента Р от его концентрации в области ненадежной реакции (тест-метод для обнаружения суммы тяжелых металлов в воде).  $C_{0.5}=1.3 \times 10^{-6}$  моль/л;  $\rho = 0.3 \times 10^{-6}$  моль/л;  $C_{\min}=C_{0.5}+2.5\rho=2 \times 10^{-6}$  моль/л (для вероятности обнаружения 0.95).

та анионного комплекса **Mo(VI)** с бромпирогалловым красным и катионом третичного амина (опиата).

В тесте на фосфаты об их содержании судили не по интенсивности окраски молибдофосфорной сини, а по длительности индукционного периода, предшествующего появлению этой окраски. Такой прием позволяет существенно снизить предел обнаружения.

Специальное внимание уделялось изучению срока действия изготовленного теста. В тест-системы специально вводили реагенты, которые обеспечивали сохранение их работоспособности в течение длительного времени. Так, при определении ванадия по его катализитическому действию на реакцию окисления аминоанилина броматом вместо быстро окисляющегося на воздухе аминоанилина в тест-систему вводили значительно более стойкий бензаль-*p*-аминоанилин, который непосредственно при выполнении теста вследствие гидролиза поставлял в реакционную зону аминоанилин. При определении каннабиноидов источником легко окисляющегося *o*-дианизидина служил более стойкий азометин. При определении железа с батофенантролином быстрое окисление аскорбиновой кислоты предотвращал специально введенный в тест-систему сульфит натрия.

Для большинства предложенных тестов были установлены предельные сроки их хранения. Часть тестов сохраняла свои свойства в течение года (тесты на сумму тяжелых металлов, **Fe**, **Cu**, **Co**, **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**), некоторые тесты – в течение полугода (тесты на **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**, опиаты, каннабиноиды). Значительно меньше времени сохраняют свои свойства тесты, основанные на катализитических реакциях: для теста на марганец предельный срок хранения – 3 месяца, на ванадий – 2 месяца.

Нужную кислотность в реакционной зоне создавали при помощи введенных в тест-систему кристаллических веществ, водные растворы которых обладают необходимыми буферными свойствами. Для этой цели использовали буру (определение суммы тяжелых металлов и фенола), ацетат натрия (определение **Fe** и барбитуратов), дигидрофосфат калия (**Cu**, **V**, **Mn**); винную – **Cr(VI)**, лимонную (**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**), малоновую (опиаты, каннабиноиды), сульфосалициловую (**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**, фенотиазины) кислоты; гидрохлорид глицина (**PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**). Особо отметим последний, который применили вместо обычно используемой серной кислоты в реакции образования молибдофосфорной сини.

В тест-системы вводились также маскирующие агенты (тиомочевина – для маскирования **Cu**, диметилглиоксим – **Co** и **Ni**, **NH<sub>4</sub>F** или 1,10-фенантролин–**Fe**, **EDTA** – тяжелых металлов).

Селективность – важнейшая характеристика тест-метода, и ее обеспечению и проверке мы уделяли особое внимание. Например, селективность теста на каннабиноиды, содержащиеся в конопле, была проверена на 15 распространенных дикорастущих травах Восточной Украины, а селективность тестов на фенотиазины и барбитураты проверяли на большом числе разных лекарственных препаратов (в случае фенотиазинов были проверены реакции 75 лекарств различных классов).

В случае катализитических реакций в системы в необходимых случаях вводили вещества-активаторы, увеличивающие скорость реакции. Такими активаторами при определении ванадия по реакции окисления аминоанилина броматом служил феррон, а при определении марганца по реакции окисления малахитового зеленого периодатом – нитрилотриуксусная кислота и 1,10-фенантролин (последний одновременно маскировал ионы железа). Для ускорения реакции восстановления нитратов до нитритов, предшествующей индикаторной реакции diazotирования риванола, вводили катализатор – сульфат марганца(II), для ускорения реакции образования молибдофосфорной сини в качестве катализатора использовали введенный в тест-систему антимонилтартрат калия.

В некоторые тест-системы вводили поверхностно-активные вещества, увеличивающие контрастность реакций благодаря улучшению смачивания реакционной зоны (Тритон X-100 при определениях **Fe**, **V**, **Mn**, **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**, опиатов, барбитуратов; хлорид цетилпиридиния при определениях **Fe**, **Cr(VI)**, **I<sup>-</sup>**).

Реагенты в тест-систему, как правило, вводили в виде водных или органических растворов, которыми в определенной последовательности пропитывали носитель, а затем для удаления растворителя носитель с реагентом высушивали.

Выше уже отмечалось, что чаще всего носителем иммобилизованных реагентов служила фильтровальная бумага.

Для обнаружения в растительном материале каннабиноидов — действующего начала марихуаны — мы предложили трехслойную индикаторную бумагу. Содержащийся в нижнем слое карбонат натрия после смачивания реакционной зоны ацетоном и водой обеспечивает извлечение каннабиноидов из растительного материала; далее происходит подкисление раствора находящейся в среднем слое бумаги малоновой кислотой, гидролиз азометина, находящегося в том же слое, и освобождение  $\sigma$ -дианизидина;  $\sigma$ -дианизидин при контакте с нитритом натрия, растворяющимся с верхнего слоя бумаги, в кислой среде диазотируется; раствор стекает на нижний слой бумаги и здесь в щелочной среде, создаваемой избытком карбоната натрия, происходит реакция азосочетания образованной соли диазония с каннабиноидами с образованием диазокрасителей характерного красного цвета.

При определениях марганца и нитратов лучшим носителем реагентов оказалась писчая, то есть проклеенная бумага.

В некоторых случаях закреплению реактивов на бумаге способствовало введение в тест-систему желатина (определения V, Mn) или желатина и крахмала (определение  $\text{NO}_3^-$ ).

Иногда вместо бумаги приходилось использовать другие носители. В случае калиметрического определения ванадия тест-системой служила пленочная структура, закрепленная на поверхности пластинки из силикатного или органического стекла. Реагенты для теста на фосфаты закрепляли на хлопчатобумажной нити, для теста на фенол — на стержне из синтетического волокна.

Для обнаружения опиатов с помощью предложенной нами индикаторной реакции мы предложили три варианта теста: индикаторную бумагу, на которую наносят каплю исследуемого раствора; фломастер, след от которого на исследуемом бумажном упаковочном материале в отсутствие наркотика имеет красный цвет, а при наличии наркотика становится синим; еще одной формой теста на опиаты является аэрозольный баллончик или пульверизатор, из которого опрыскивают индикаторным раствором исследуемую поверхность.

Для тестов на фенотиазины и барбитураты не удалось подобрать твердый носитель. Предложенные индикаторные реакции выполняются в виде капельных проб на стеклянной или пластмассовой пластинке.

Правильность полуколичественных вариантов предложенных тестов проверяли при помощи альтернативных количественных методик и по схеме “введенено-найдено”. Во всех случаях было показано отсутствие значимых систематических погрешностей. Интересно сравнить погрешности воспроизводимости количественной и полуколичественной методик.

Типичные концентрационные зависимости  $s_r$  представлены на рис.2. Можно видеть, что в случае полуколичественной методики круче нисходящая ветвь кривой и выше значение  $s_r$ , соответствующее горизонтальной ветви кривой.

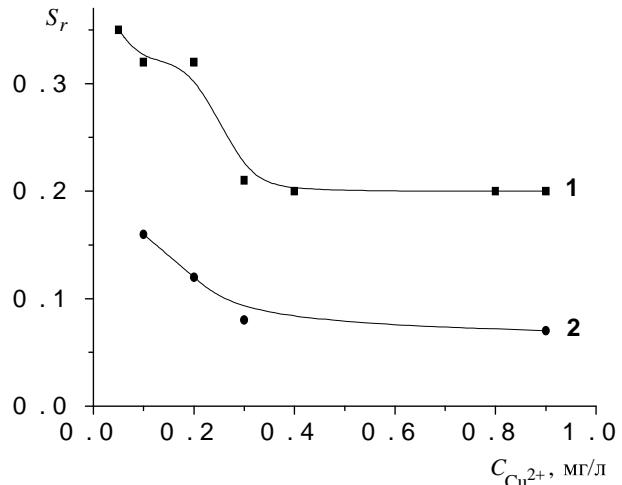


Рис.2. Зависимости  $s_r$  от концентрации определяемого компонента в воде для тест-метода полуколичественного определения меди (кривая 1) и количественной методики фотометрического определения меди по реакции с диэтилдитиокарбаминатом (кривая 2).

### Литература

1. Золотов Ю.А. Вестник Российской академии наук. 1997. Т.67. №6. С.508-514.
2. Островская В.М. Реактивные индикаторные средства для многоэлементного тестирования воды. М. 1992. 35 с.
3. Амелин В.Г. Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №9. С.958-963.

4. Островская В.М. Патент РФ 2095779 (1997).
5. Лебедь Н.Б., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Патент Укр. 10352 (1996).
6. Панталер Р.П., Лебедь Н.Б., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №6. С.643-646.
7. Pantaler R.P. Blank A.B., Gudzenko L.V., Yegorova L.I., Ivkova T.I. Intern. Congress on Analyt. Chem. Abstracts, Moscow, June 15 – 21. 1997. K.8.
8. Панталер Р.П., Тимченко А.К., Бланк А.Б. Патент Укр. 13794A (1997).
9. Панталер Р.П., Тимченко А.К., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №4. С.384-386.
10. Егорова Л.А., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Патент Укр. 10285 (1997).
11. Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. №9. С.997-999.
12. Тимченко А.К., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Патент Укр. 9661 (1996).
13. Панталер Р.П., Тимченко А.К., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №5. С.525-532.
14. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Патент Укр. 17059 (1997).
15. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №11. С.1189-1193.
16. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Патент Укр. 10382 (1997).
17. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. Вып.9. С.993-996.
18. Гудзенко Л.В., Їжкова Т.?, Панталер Р.П., Бланк А.Б. Тези допов. Всеукр. Конф. з анал. хм. 15 – 17 вересня 1998 р. Ужгород. С.53.
19. Панталер Р.П., Егорова Л.А., Бланк А.Б. Патент РФ 2042127 (1995).
20. Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.Й., Бланк А.Б. Журн.аналит.химии. 1996. Т.51. Вып.5. С.521-524.
21. Панталер Р.П., Їжкова Т.?, Бланк А.Б. Патент Укр. 33373A (2000).
22. Панталер Р.П., Івкова Т.І. Патент РФ 1628697 (1990).
23. Івкова Т.І., Панталер Р.П. Материалы семинара «Хим. анализ пищевых продуктов и загрязнений окружающей среды». ЦРДЗ. М. 1992. С.11-14.
24. Івкова Т.І., Панталер Р.П. Тез. докл. Всеукр. конф. ( с междунар. участием) по аналит. химии, посвяще. 100-летию со дня рожд. проф Н.П.Комаря. Харьков. 15 – 19 мая 2000 г. С.225.
25. Панталер Р.П., Івкова Т.І., Бланк А.Б. Патент Укр. 17252A (1997).
26. Панталер Р.П., Їжкова Т.?, Бланк А.Б. Патент Укр. 35373A (1999).
27. Панталер Р.П., Їжкова Т.?, Бланк А.Б., Б?ленко Л.Е. Тези допов.XIV Укр. конф. з неорг. хм.? 10 – 12 вересня 1996 р. Київ. С.43.
28. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Патент Укр. 34824A (1999).
29. Панталер Р.П., Гайдук О.В., Гудзенко Л.В., Бланк А.Б. Тез. докл. Всеукр. конф. (с междунар. участием) по аналит. химии, посвяще. 100-летию со дня рожд. проф. Н.П.Комаря. Харьков, 15 – 19 мая 2000 г. С.164.
30. Комаръ Н.П. Основы качественного химического анализа. Изд. Харьковск. ун-та. 1955. С.336.
31. Бугаевский А.А., Круглов В.О., Кравченко М.С. Заводск. лабор. 1976. Т.42. №1. С.68-70.
32. Бугаевский А.А., Кравченко М.С. Журн. аналит. химии. 1983. Т.38. №1. С.17-21.
33. Friedenberg K.M. Патент WO 84/02397, G01N21/78, 33/52, 21.06.84.

Поступила в редакцию 28 августа 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). R.P.Pantaler, T.I.Ivkova, L.V.Gudzenko, O.V.Gayduk, A.B.Blanck. Test-methods for analyzing environmental objects, technological solutions, narcotic and psychotropic preparations.

Authors have generalized their basic results in elaborating and investigating simple and express test-methods for detection and semiquantitative determination of harmful impurities in water, vegetables, fruits and technological solutions as well as for detection of narcotic and psychotropic preparations.