

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В.Н. КАРАЗИНА**

На правах рукописи

ИВЧЕНКО НАТАЛИЯ ВИТАЛЬЕВНА

УДК 543.422.3+543.067.5+543:544.344+543.33

**ИНДИКАТОРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОТВЕРЖДЕННОГО
ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
ГИДРОКСИСАНТЕНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ И
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ**

02.00.02 — аналитическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Решетняк Елена Александровна

Харьков 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Твердофазные реагенты в химическом анализе.....	15
1.1.1. Способы получения твердофазных реагентов.....	15
1.1.2. Методы регистрации аналитического сигнала.....	18
1.2. Оптически прозрачные материалы для приготовления твердофазных реагентов.....	20
1.2.1. Ксерогели кремниевой кислоты.....	20
1.2.2. Синтетические полимерные материалы.....	21
1.2.3. Желатин.....	27
1.2.3.1 Особенности иммобилизации органических реагентов в желатиновом геле.....	29
1.2.3.2 Применение модифицированных желатиновых пленок в химическом анализе.....	32
1.3. Влияние природы сорбента на протолитические и комплексообразующие свойства иммобилизованных реагентов.....	34
1.3.1. Кислотно-основные свойства иммобилизованных реагентов.....	34
1.3.2. Комплексообразующие свойства иммобилизованных реагентов.....	37
1.4. Твердофазные комплексообразующие реагенты для определения некоторых металлов.....	39
РАЗДЕЛ 2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	43
2.1. Оборудование и реактивы.....	43
2.1.1. Оборудование.....	43

	3
2.1.2. Реактивы.....	44
2.1.3. Особенности приготовления некоторых растворов.....	46
2.2. Методики эксперимента.....	47
2.2.1. Определение рН в изоэлектрической точке желатинового геля фотоплёнок методом вискозиметрии....	47
2.2.2. Иммобилизация индикаторов в желатиновых плёнках.....	48
2.2.3. Спектрофотометрическое определения «кажущихся» констант ионизации индикаторов ЭО, ЭЭО, ДФл и ДЭО в двухфазной системе вода / желатиновая плёнка.....	48
2.2.4. Определения состава металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновом геле.....	49
2.2.5. Определение условных констант устойчивости комплексов в гетерогенной системе вода/желатиновая плёнка.....	51
2.2.6. Оценка предела визуального определения ионов металлов с использованием цветовой шкалы, c_{lim}	52
2.2.7. Оценка визуального предела обнаружения ионов металлов.....	52
РАЗДЕЛ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СРЕДЫ ОТВЕРЖДЕННОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЁНОК.....	
3.1. Вискозиметрическое определние рН в изоэлектрической точке отвержденного желатина.....	54
3.2. Изучение микроструктуры фотоплёнок.....	55
3.3. Исследование модифицирующего действия желатиновой матрицы на свойства иммобилизованных гидроксиксантовых красителей.....	56
3.3.1. Выбор условий иммобилизации гидроксиксантовых красителей в желатиновой плёнке	57
3.3.2. Спектральные характеристики индикаторов в желатиновой плёнке.....	59

3.3.3. Влияние среды отвержденного желатинового геля на протолитические свойства иммобилизованных индикаторов.....	63
РАЗДЕЛ 4. ЖЕЛАТИНОВЫЕ ПЛЕНКИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ.....	
4.1. Выбор оптимальных условий иммобилизации комплексобразующих реагентов и металлокомплексов в желатиновой пленке.....	71
4.2. Исследование комплексобразующих и оптических свойств твёрдофазных реагентов.....	83
4.2.1. Оптические характеристики иммобилизованных реагентов и металлокомплексов.....	83
4.2.2. Комплексобразующие свойства твёрдофазных реагентов...	89
4.2.2.1. Результаты определения состава иммобилизованных в желатиновом геле металлокомплексов.....	89
4.2.2.2. Результаты определения «условных» констант устойчивости металлокомплексов в фазе желатинового геля.....	94
РАЗДЕЛ 5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТВЕРЖДЕННОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ.....	
5.1. Применение индикаторных пленок для определения алюминия(III).....	100
5.2. Применение индикаторных пленок с иммобилизованной нитрозо-Р-солью для определения Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и их суммы.....	109
5.3. Аналитические возможности индикаторных пленок с иммобилизованным металлоиндикатором нитхромазо.....	118

ВЫВОДЫ.....	127
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ	156
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	157

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ТСФ	твёрдофазная спектрофотометрия
ЭО	эозин
ЭЭО	этилэозин
ДЭО	децилэозин
ДФл	децилфлуоресцеин
НРС	нитрозо-R-соль
ЭХЦ	эриохромцианин R
ПКФ	пирокатехиновый фиолетовый
АК	ализариновый красный S
ППУ	пенополиуретан
ПАН	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол
ПАР	4-(2-пиридиазо)резорцин
НРС-пленка	индикаторная пленка, содержащая нитрозо-R-соль
ЭХЦ-пленка	индикаторная пленка, содержащая эриохромцианин R
ПКФ-пленка	индикаторная пленка, содержащая пирокатехиновый фиолетовый
АК-пленка	индикаторная пленка, содержащая ализариновый красный S
Нитхромазо-пленка	индикаторная пленка, содержащая нитхромазо
ИН	интервал ненадежности
Δc	относительная ширина ИН
λ	длина волны, нм
$\eta_{\text{отн}}$	относительная вязкость раствора
t	время, мин
β'	«условная» константа устойчивости комплекса
K_a^{ac}	«кажущаяся» константа кислотности индикатора

V	объем раствора, мл
$\overline{c(R)}$	концентрация иммобилизованного реагента, моль/л
$\overline{c(M)}$	концентрация металла в фазе желатинового геля, моль/л
$\overline{c(MR_n)}$	концентрация иммобилизованного металлокомплекса, моль/л
D	коэффициент распределения
R	степень извлечения, %
$\overline{c^*(R)}$	концентрация несвязанного в комплекс иммобилизованного реагента, моль/л
C_{lim}	предел определения
$P(c_k)$	частота обнаружения
C_{min}	предел обнаружения
s_c	стандартное отклонение определения концентрации по цветовой шкале
s_o	остаточное стандартное отклонение
χ^2	χ^2 -критерий
λ	критерий Колмогорова-Смирнова
f	число степеней свободы
φ	объемная доля
n	число измерений

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Расширение ассортимента индикаторных средств является одним из направлений исследований, на которых основывается разработка новых методик химического анализа, пригодных для проведения скрининга массовых проб и анализа вне лаборатории – простых экспресс-определений в месте отбора пробы без сложной пробоподготовки, обнаружения и определения загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, токсичных примесей в продуктах потребления, биологических жидкостях и т.д. Обычно индикаторные средства получают, иммобилизуя в/на твердых материалах аналитические реагенты, зарекомендовавшие себя в «мокрой химии». Материалы с иммобилизованными реагентами получили название твердофазных аналитических реагентов; свойства последних, по сравнению с раствором, модифицируются влиянием среды материала-носителя.

Перспективным и актуальным направлением создания новых твердофазных аналитических реагентов для экспресс-анализа является иммобилизация реагентов в оптически прозрачных материалах. Аналитические эффекты, полученные с использованием прозрачных твердофазных реагентов, удобно регистрировать по спектрам поглощения, используя самое распространенное оборудование для спектрофотометрии и весь опыт обработки данных, накопленный в данной области молекулярной спектроскопии. Прозрачные твердофазные реагенты в виде пленок пригодны также для визуальной колориметрии, могут стать чувствительными элементами сенсорных устройств, их использование позволяет легко документировать результаты анализа.

К материалам, используемым для создания оптически прозрачных твердофазных реагентов, относятся желатиновые пленки, в частности, готовые слои отвержденного желатинового геля коммерческих фотографических пленок. На этой основе за последнее время предложены

индикаторные пленки, в которых желатиновый гель является средой для проведения аналитических реакций разного типа. Для направленного поиска новых оптически прозрачных твердофазных реагентов и понимания их специфики актуальными являются оценка эффектов среды отвержденного желатинового геля и дальнейшее исследование влияния желатиновой среды на спектральные, кислотно-основные и комплексообразующие свойства иммобилизованных аналитических реагентов.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа выполнена на кафедре химической метрологии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина как составная часть НИР «Физико-химические и эвристические модели связывания органических веществ самоорганизованными лиофильными нанодисперсиями», номер ГР 0110U006008.

Цель работы – расширить ассортимент оптически прозрачных твердофазных аналитических реагентов за счет иммобилизации в отвержденном желатиновом геле гидроксиксантеновых красителей (эозина, этилэозина, децилэозина, децилфлуоресцеина) и комплексообразующих реагентов (нитрозо-Р-соли, эриохромцианина R, пирокатехинового фиолетового, ализаринового красного S, нитхромазо); на этой основе сформулировать принципы получения новых оптически прозрачных индикаторных пленок; оценить возможности применения индикаторных пленок с иммобилизованными комплексообразующими реагентами для спектрофотометрического и визуально-тестового определения металлов в водных растворах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить такие **задачи**:

- провести зондирование желатинового слоя фотопленки гидроксиксантеновыми красителями эозином (ЭО), этилэозином (ЭЭО),

децилэозином (ДЭО), децилфлуоресцеином (ДФл) и исследовать модифицирующее действие желатиновой среды на оптические и кислотно-основные свойства иммобилизованных реагентов; уточнить значение рН в изоэлектрической точке отвержденного желатинового геля;

- выбрать условия иммобилизации комплексообразующих реагентов нитрозо-Р-соли (НРС), эриохромцианина R (ЭХЦ), пирокатехинового фиолетового (ПКФ), ализаринового красного S (АК) и нитхромазо в отвержденном желатиновом геле и получить на их основе новые индикаторные пленки;

- получить количественные характеристики процесса извлечения твердофазными реагентами ионов металлов из растворов: степень извлечения, коэффициент распределения, состав и устойчивость металлокомплексов в среде желатинового геля; выбрать условия спектрофотометрического и визуально-тестового определения Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Ba(II), Sr(II) в водных растворах с использованием индикаторных пленок;

- разработать способы спектрофотометрического и визуально-тестового определения Al(III) в водных средах с эриохромцианином R, пирокатехиновым фиолетовым, ализариновым красным S, иммобилизованными в желатиновой пленке; Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) с иммобилизованной в пленке нитрозо-Р-солью и способ определения суммарного содержания Ba(II) и Sr(II) в подземных водах высокой минерализации с использованием нитхромазо-пленок;

- оценить метрологические характеристики аналитических определений с использованием предложенных индикаторных пленок.

Объект исследования. Индикаторные реакции в отвержденном желатиновом геле с участием иммобилизованных кислотно-основных и комплексообразующих реагентов.

Предмет исследования. Использование индикаторных пленок с комплексообразующими реагентами, иммобилизованными в отвержденном

желатиновом геле, как оптически прозрачных твердофазные реагентов для фотометрического и визуально-тестового определения Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) .

Методы исследования. Спектрофотометрия (изучение свойств иммобилизованных реагентов, выбор оптимальных условий получения индикаторных пленок и условий проведения испытаний, количественные определения с использованием индикаторных пленок); визуальная колориметрия (полуколичественные определения с использованием цветowych шкал сравнения), вискозиметрия (определение значения pH в изоэлектрической точке отвержденного желатина); атомно-абсорбционная спектроскопия (референтный метод для определения Ba(II) и Sr(II) в реальных объектах); электронная микроскопия (изучение структуры фотопленок и распределения реагентов в отвержденном желатиновом геле); потенциометрия (определение констант гетерофазных равновесий), методы статистической обработки экспериментальных данных.

Научная новизна полученных результатов.

1. Зондирование желатиновой матрицы гидроксиксантоновыми красителями ЭО, ЭЭО, ДЭО, ДФл при pH до и после изоэлектрической точки выявило такие же по знаку эффекты среды, как и в ультрамикрорегетерогенных растворах ПАВ соответствующего зарядного типа.

2. Выявлен необычно широкий интервал перехода окраски индикатора n -децилфлуоресцеина, иммобилизованного в желатиновом геле – от 2 до 10, что делает пленки с иммобилизованным ДФл перспективным средством фотометрического контроля pH в водных средах.

3. Сформулированы принципы иммобилизации пяти комплексообразующих реагентов (ЭХЦ, ПКФ, АК, НРС, нитхромазо) в отвержденном желатиновом геле коммерческих фотопленок: а) при выборе pH для иммобилизации реагентов необходимо учитывать заряд преобладающей протолитической формы реагента и координаты

изоэлектрической точки желатина; б) иммобилизация анионных форм реагентов при рН выше изоэлектрической точки желатина возможна, если в растворы реагентов вводить КПАВ – катионы ПАВ экранируют отрицательно заряженные функциональные группы желатина и нейтрализуют заряд сорбатов.

4. Установлены количественные характеристики извлечения Al(III) , Fe(III) , Cu(II) , Co(II) и Ni(II) из растворов исследованными твердофазными реагентами: степень извлечения, коэффициент распределения, состав и устойчивость металлокомплексов в среде желатинового геля. Высокие значения «условных» констант устойчивости окрашенных иммобилизованных металлокомплексов (от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^8 \text{ л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$, где n – число лигандов в комплексе) свидетельствуют о значительной реакционной способности твердофазных комплексообразующих реагентов в выбранных условиях.

5. Оценены возможности применения полученных новых индикаторных пленок с иммобилизованными металлоиндикаторами НРС, ЭХЦ, ПКФ, АК и нитхромазо в спектрофотометрическом и визуально-тестовом анализе Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) и SO_4^{2-} в питьевых и природных водах.

Практическое значение полученных результатов.

Полученные сведения о значении рН в изоэлектрической точке отвержденного желатинового геля фотопленки позволяют выбрать оптимальную кислотность растворов органических реагентов для электростатической иммобилизации их ионных форм в желатиновой матрице.

Получены оптически прозрачные индикаторные пленки, позволяющие определять Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) , SO_4^{2-} методами твердофазной спектрофотометрии и визуального тестирования в хозяйственно-бытовых и природных водах на уровне ПДК и выше.

Применение предложенных индикаторных пленок способствует снижению трудоемкости и повышению экспрессности анализа, позволяет проводить испытания вне лаборатории. Оптические характеристики индикаторных пленок с иммобилизованными реагентами и металлокомплексами сохраняются в течение длительного времени (один год и дольше). Образцы пленок, соответствующие градуировочным растворам, могут многократно использоваться для построения цветowych шкал сравнения и получения градуировочных зависимостей, это существенно удешевляет процедуру анализа на этапе измерения

Разработан и защищен патентом Украины на полезную модель способ определения алюминия(III) в водных средах с эриохромцианином R, иммобилизованным в желатиновой пленке. Способ твердофазно-спектрофотометрического определения суммарного содержания Ba(II) и Sr(II) в подземных попутно-пластовых водах нефтегазовых месторождений с использованием индикаторных нитхромазо-пленок внедрен в научно-исследовательской лаборатории экологических исследований УкрНДИГаза (подтверждено актом внедрения).

Отдельные материалы диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры химической метрологии ХНУ имени В.Н. Каразина, в спецкурсы «Хроматографические и тестовые методы анализа» и «Тестовые методы анализа».

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований, обработке экспериментальных данных, участии в написании научных статей. Выбор тематики, постановка задач исследования, планирование эксперимента, анализ и обобщение полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем к.х.н., доц. Решетняк Е.А. Электронно-микроскопические измерения проведены совместно с сотрудниками Кубанского и Белгородского государственных университетов. В

экспериментальной работе принимали участие студенты-дипломники Шевченко В.Н., Асмолов В.Е., Плеская Е.В. Автор глубоко благодарен проф. Н.О. Мчедлову-Петросяну за участие в обсуждении полученных результатов.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены на международном конгрессе «International Congress on Analytical Sciences» (Москва, 2006), международной конференции «Modern physical chemistry for advanced materials» (Харьков, 2007), VIII Укр. конф. по аналит. химии (Одесса, 2008), XXII Укр. конф. по орг. химии (Ужгород, 2010), VIII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды и Школе молодых ученых, посвященных 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова, «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), Шестой Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием «Менделеев-2012. Аналитическая химия», Годовой Сессии Научного Совета по проблеме «Аналитическая химия» НАН Украины (п. Гурзуф, 2012), IV Всеукр. научной конф. студентов и аспирантов «Хімічні Каразінські читання–2012» (Харьков, 2012).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, из них 5 статей в научных специализированных изданиях, 1 патент Украины на полезную модель, 9 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованной литературы из 229 источников, списка авторских публикаций и 1 приложения. Общий объем диссертации составляет 160 страниц; работа содержит 48 рисунков, 31 таблицу.

РАЗДЕЛ 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Твердофазные реагенты в химическом анализе

Модифицирование сорбентов путем иммобилизации реагентов или закрепления функционально-аналитических групп на их поверхности лежит в основе получения разнообразных твердофазных реагентов. Применение твердофазных реагентов в первую очередь связано с необходимостью концентрирования и отделения аналитов, что позволяет существенно повысить чувствительность и селективность аналитических определений [1]. Извлечение аналитов в фазу модифицированного сорбента (твердофазная экстракция) происходит за счет взаимодействия аналитов с реагентом-модификатором; дальнейшее определение выделенных компонентов проводят либо непосредственно в фазе сорбента, либо в элюате после их десорбции.

Возросший интерес к анализу с применением твердофазных реагентов был связан с появлением в середине 80-х годов прошлого века приборов, позволяющих измерять поглощение, отражение, люминесценцию твердых материалов, а также со стремительным развитием тестовых методов анализа [1, 2]. За последние годы предложено множество твердофазных реагентов, для получения которых использовали сорбенты различной природы: неорганические (кремнеземы, ксерогели, оксиды алюминия) [3-7], органические (целлюлоза, пенополиурентан, ионообменники, синтетические и природные полимеры) [8-17] и смешанные материалы [10, 18, 19] в разнообразных формах – порошки, гранулы, волокна, монослои, пленки и др.

1.1.1 Способы получения твердофазных реагентов

Закрепление реагентов на поверхности носителя осуществляют путем его ковалентной или физической иммобилизации. Ковалентная

иммобилизация является синтетическим способом, в основе которого лежит формирование химических связей между молекулами реагента и твердой матрицы через активные функциональные группы (NH_2 -, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др) [1, 8, 10, 15, 20-27]. Реагент прививают либо к уже готовому образцу сорбента [10, 15, 23-25], либо в процессе синтеза материала носителя. В последнем случае матрица, как правило, имеет полимерную природу, а реагент является одним из участников реакции полимеризации [10, 26-28].

При физической (нековалентной) иммобилизации [1, 4, 8, 15, 29-44] реагент удерживается на поверхности сорбента за счет адсорбции, ионного обмена, дисперсионного, электростатического, гидрофобного, диполь-дипольного взаимодействий, а также за счет образования водородных связей при участии функциональных групп сорбента. Поверхность сорбента либо пропитывают раствором модификатора, либо образцы сорбента выдерживают в растворе реагента [8, 30-36], а также реагенты и материал носителя растворяют в подходящем растворителе с последующим высушиванием гомогенной смеси [9, 37-39].

Основными преимуществами способа физической иммобилизации является простота выполнения операций, низкие временные затраты. Однако получаемые индикаторные образцы мало пригодны для работы в динамических условиях, так как возможно частичное вымывания реагента с носителя, что приводит к низкой воспроизводимости результатов.

При любом способе иммобилизации реагент должен оставаться стерически доступным и способным к взаимодействию с определяемым элементом или соединением. Решающую роль в выборе способа иммобилизации играет природа сорбента. На поверхности таких распространенных сорбентов как целлюлоза, пенополиуретан, полимерные ионообменники, кремнеземы фиксирование активных соединений может осуществляться двумя методами. Выбор способа модифицирования зависит от характеристик реагента, сравнительной трудоемкости процессов иммобилизации и целей анализа.

В процессе модифицирования кремнеземов путем адсорбционного [4, 33, 36, 40-44] или ковалентного [21, 22, 45-48] закрепления аналитических реагентов главную роль играют силанольные группы на поверхности сорбента. Поскольку синтез ковалентно модифицированных кремнеземов (силикагелей) весьма сложен и трудоемок, твердофазные реагенты на его основе обычно получают путем импрегнирования (пропитки) сорбента растворами аналитических реагентов или с применением золь-гель-синтеза, обеспечивающего механический захват веществ образующейся сетчатой структурой кремнезема [1, 49].

Высокая пористость и большая удельная поверхность целлюлозы, чаще всего применяемой в виде бумаги, обеспечивают эффективное внедрение реагентов в матрицу сорбента в процессе импрегнирования [31, 32, 36, 50, 51]. В то же время наличие в структуре целлюлозы реакционноспособных гидроксильных групп позволяет проводить химическое закрепление сорбатов [23, 52, 53]. Реагентные индикаторные бумаги с химически закрепленными функционально-активными группировками могут быть использованы в динамическом режиме. При помощи специальных механических концентрирующих устройств анализируемый раствор пропускают через реакционную зону модифицированных бумаг, тем самым в сотни раз снижая предел определения аналитов [1, 11, 50, 52]

Для создания твердофазных реагентов на основе пенополиуретанов, как правило, используют способ физической иммобилизации реагентов [8]. Таблетки или кубики ППУ выдерживают в растворе модификатора, после чего избыток жидкости удаляют высушиванием. Наличие разнообразных функциональных групп, гидрофобность и пористость матрицы ППУ позволяют внедрять в массив полимера множество органических соединений – комплексообразующие реагенты, красители, поверхностно-активные вещества и др. Сорбцию органических соединений на ППУ рассматривают как процесс экстракции, сорбент выступает в роли экстрагента, растворяющего органические молекулы. При этом существенную роль

играют образующиеся водородные связи. Для химического модифицирования ППУ используют реакции, в которых участвуют концевые толуидиновые группы полимера: диазотирования, азосочетания, взаимодействия с активным хлором, конденсации с формальдегидом [8].

Полимерные ионообменники, обычно получаемые путем полимераналогичных превращений стирола с дивинилбензолом, применяют для создания большого числа комплексообразующих твердофазных реагентов [1, 15, 34, 35, 54, 55]. При химическом модифицировании сорбента в структуру полимера вводят реакционноспособные функциональные группы, которые впоследствии взаимодействуют с органическими комплексообразующими реагентами [1, 54]. Комплексообразующие реагенты закрепляются на поверхности полимерных ионообменников при физической иммобилизации, за счет электростатических взаимодействий, адсорбции, ионного обмена и др.

1.1.2. Методы регистрации аналитического сигнала

Механизм действия твердофазных реагентов определяется природой иммобилизованного соединения или природой функциональных группировок. Сорбция и последующее аналитическое определение обычно основаны на реакциях комплексообразования, ионного обмена, органического синтеза, кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействиях между аналитом и иммобилизованным реагентом-модификатором [1, 2, 52]. В результате химического взаимодействия возникает аналитический сигнал, который обычно связан с изменением спектральных характеристик реагентной матрицы. В зависимости от физико-химических характеристик твердофазного реагента и продукта его взаимодействия с определяемым компонентом для регистрации аналитического сигнала используют методы спектроскопии диффузного отражения [3, 4, 16, 34, 55, 60], твердофазной спектрофотометрии [15, 25, 35, 56, 57], флуориметрии [10-14, 24, 38], цветометрии [1, 8, 58-60], визуальной

колориметрии [2, 31, 33, 52, 57, 61-64], другие подходящие физико-химические методы [1, 26, 65, 66].

Применение метода твердофазной флуориметрии ограничено числом реагентов, обладающих люминесцентными свойствами и сохраняющих эти свойства после иммобилизации на твердой матрице [1].

Количественные цветометрические определения основаны на использовании зависимости цветометрических характеристик от концентрации определяемого компонента. R-, G-, B-составляющие цвета модифицированных образцов бумаги, ППУ, кремнезема получают путем сканирования окрашенных образцов и последующей обработки цифрового изображения с применением стандартных компьютерных программ. Цветометрические характеристики могут быть рассчитаны на основе спектров диффузного отражения окрашенных образцов с использованием компьютерной обработки спектральных данных [1, 8, 58, 60, 67].

В случае появления отчетливо наблюдаемого аналитического сигнала, возникающего при контакте твердофазного реагента с аналитом, для количественного определения может быть использован метод визуальной колориметрии. Аналитическим сигналом является изменение тона или интенсивности окраски модифицированного сорбента в результате химических превращений. С применением модифицированных бумаг, порошков кремнезема, таблеток ППУ, полимерных пленок разработано множество тест-методик для визуального полуколичественного экспресс-определения ионов металлов, анионов, органических соединений [1, 2, 8, 51-53, 61-64].

Твердофазная спектрофотометрия (ТСФ) — метод, сочетающий в себе точность определения, доступность, простоту измерений. Метод основан на измерении светопоглощения твердофазного реагента до и после его взаимодействия с аналитом. В качестве сорбентов используют материалы, прозрачные в видимом диапазоне спектра, – синтетические ионообменники,

тонкие слои кремнезема, золь-гель-материалы, слои и пленки прозрачных органических полимеров.

1.2. Оптически прозрачные материалы для получения твердофазных реагентов

1.2.1. Ксерогели кремниевой кислоты

Среди прозрачных неорганических материалов, используемых для получения твердофазных реагентов, бесспорный приоритет имеют золь-гель-материалы на основе оксида кремния. Золь-гель-синтез основан на гидролизе галогенидов сложных эфиров кремниевой кислоты или силикатов щелочных металлов и поликонденсации образовавшихся при гидролизе кремнийсодержащих частиц, в результате которой происходит образование золя. Дальнейшие стадии процесса – образование геля (превращение свободнодисперсной системы в связнодисперсную), старение (созревание) геля, сушка, дегидратация кремнезема путем удаления поверхностных силанольных групп, уплотнение (спекание) геля [49]. Гидролиз и поликонденсация может катализироваться кислотами (HCl и HNO_3) или основаниями (NaOH , NH_3 , бутиламин). В кислой среде формируются гели с тонкой сетчатой структурой, при высушивании которых образуются ксерогели, прозрачные в видимой области [1, 68].

Золь-гель-синтез – удобный способ иммобилизации, позволяющий осуществлять сорбционное и ковалентное закрепление органических реагентов в твердой матрице. Органический модификатор может быть добавлен в исходную смесь для гидролиза или же вводиться на этапах конденсации и высушивания смеси. Полученные таким способом твердофазные реагенты характеризуются высокой стабильностью, проницаемостью, оптической прозрачностью. В матрицу ксерогеля могут быть включены хелатообразующие реагенты, кислотно-основные индикаторы, биомолекулы (белки, ферменты, антитела) [42, 46, 69-72].

Твердофазные реагенты на основе модифицированных ксерогелей используют как сорбенты для концентрирования и разделения аналитов [73, 74], а также в качестве основы химических сенсоров для твердофазно-спектроскопических и визуально-тестовых определений ионов металлов, pH, органических веществ [42, 57, 71, 75, 76].

1.2.2. Синтетические полимерные материалы

Твердые полимерные материалы обладают высокой механичностью прочностью, химической устойчивостью, стабильностью к воздействию внешних физических факторов (температуры, света). Благодаря сетчатой структуре, полимерные носители обладают высокой пористостью и характеризуются весьма значительной емкостью по отношению к аналитическим реагентам и продуктам реакций. Химическая структура полимеров (наличие разнообразных функциональных групп) позволяет вводить реагенты как путем ковалентного присоединения к макромолекулам, так и путем физического внедрения в матрицу полимера за счет адсорбции, ионного обмена, электростатических, гидрофобных и других взаимодействий [1, 10, 15].

Удобной формой прозрачных полимерных носителей являются тонкие пленки или мембраны, представляющие собой монослои отвержденного полимера, в ряде случаев нанесенные на подложку. Толщина пленок зависит от способа их получения, природы полимера и колеблется от 5-25 мкм до 0,1-0,6 мм [13, 15, 20, 56, 77, 78]. Твердофазные реагенты, изготовленные путем иммобилизации аналитических реагентов в прозрачных пленках, хорошо зарекомендовали себя в методиках фотометрического анализа [15, 25, 56, 77-88] и в визуально-тестовом анализе [79-81].

Механическая прочность полимерных матриц и стабильность свойств иммобилизованных реагентов обеспечивают возможность длительного хранения твердофазных реагентов (от нескольких месяцев до нескольких лет) [25, 77-78, 83, 85]. Стандартные образцы, полученные при контакте

индикаторных матриц с растворами аналитов известной концентрации, могут многократно использоваться для получения градуировочных зависимостей и построения цветовых шкал.

Полимерные ионообменные материалы.

К матрицам, пригодным для использования в твердофазной спектрофотометрии, могут быть отнесены ионообменники на основе стирола и дивинилбензола. Твердофазные реагенты, полученные на их основе, пропускают до 50% света [35]. Цикл работ Е.Е. Костенко [35, 88-91] посвящен исследованию возможностей использования модифицированных ионообменников в химическом анализе. Автором детально изучены аспекты физической иммобилизации красителей разных классов (сульфоталеиновых, триарилметановых, родаминовых, полиметиновых и азокрасителей) на поверхности полимерных ионообменников АВ-17×8, КУ-2×8. Полученные оптически прозрачные твердофазные реагенты были использованы для разработки более 30 методик ТСФ-определения Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Fe(III), Sn(II), Zr(II), Ti(II) в питьевых водах и пищевых продуктах.

Пленки на основе эфиров целлюлозы.

В качестве триацетиллюлозных (ацетилцеллюлозных) матриц для иммобилизации реагентов чаще всего используют подложку, входящую в состав коммерческих фотографических пленок. Для удаления поверхностных желатиновых слоев образцы фотопленок обрабатывают специальными коммерческими растворами гипохлорита натрия, после чего пленки выдерживают в реагентных растворах [87, 92-96]. В некоторых случаях модифицированные полиэфирные пленки получают путем растворения (смешивания) навесок ацетата целлюлозы и реагента в подходящем растворителе (толуол, этанол, уксусная кислота) с дальнейшим нанесением полученного вязкого раствора или гомогенной смеси на подложку и высушиванием [38, 97].

Примером использования триацетилцеллюлозных матриц для получения разнообразных твердофазных реагентов являются работы А.А. Ensafi [94, 96, 98-103]. В исследованиях были использованы триацетилцеллюлозные подложки фотографических пленок, обработанные 0.1 М раствором КОН для увеличения пористости полимерных мембран за счет деацетилирования ацетильных групп [96]. Ковалентная иммобилизация комплексообразующего реагента 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксимидной кислоты позволила получить оптические сенсоры для определения Ni(II) [98], Pb(II) [88] и Cd(II) [96]. Триацетилцеллюлозные мембраны с иммобилизованным пирогалловым красным были использованы для спектрофотометрического определения следовых количеств Co(II) [100] и Mo(VI) [94] в водных средах. На каталитическом эффекте основано действие двух нитрит-селективных сенсоров, содержащих иммобилизованные красители бриллиантовый крезоловый синий [101] и Lauth's violet [102]. Нитрит-ионы оказывают сильное каталитическое воздействие на окисление красителей бромат-ионом в кислой среде. Для определения оксалат-ионов и щавелевой кислоты предложены ацетилцеллюлозные пленки с ковалентно иммобилизованным бриллиантовым крезоловым синим [78, 104] и триацетилцеллюлозные мембраны с иммобилизованным реагентом Victoria Blue 4R [95]. Щавелевая кислота проявляет каталитический эффект в процессе окисления реагентов дихромат-ионом в кислой среде.

Путем иммобилизации кислотно-основных индикаторов в ацетилцеллюлозных пленках были разработаны твердофазные реагенты для детектирования pH водных сред [85, 105, 106]. Для получения pH-сенсоров с широким рабочим диапазоном в пленки одновременно внедряли два реагента [107, 108]. Иммобилизация индикаторов сопровождалась сдвигом и расширением диапазона pH перехода окраски реагентов, что обусловлено смещением кислотно-основных равновесий и изменением спектральных характеристик модификаторов в пленке [95, 107, 108].

На основе триацетилцеллюлозных матриц были получены селективные твердофазные реагенты для визуального и спектрофотометрического определения Cr(VI) [79], Dy(III) [85], La(III) [103], U(VI) [80].

Путем нанесения однородной массы, полученной совместным растворением навесок этилцеллюлозы и сульфид-селективного реагента в смеси толуол-этанол, на тонкую подложку из кварцевого стекла были сформированы чувствительные мембраны для флуориметрического определения сульфид-ионов [38].

Поливинилхлорид.

Поливинилхлоридные (ПВХ) матрицы получили широкое распространение как среды для иммобилизации реагентов благодаря своим механическим свойствам, простоте изготовления, низкой стоимости [37]. Модифицированные ПВХ-мембраны изготавливали совместным растворением навесок поливинилхлорида, реагента и вспомогательных ингредиентов (пластификаторов) в органических растворителях, например, тетрагидрофуране [7, 109-111]. Аликвоту раствора наносили на тонкую прозрачную подложку из кварцевого стекла [37, 109] или твердого прозрачного полимера [110, 111]. В качестве пластификаторов использовали липофильные соли, такие как тетрафенилборат натрия [112, 113], тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат калия [114, 115] и др. Введение пластификаторов обеспечивало гомогенность гидрофобных ПВХ-мембран и их стабильность при контакте с водной фазой [110].

Применение твердофазных реагентов на основе ПВХ в основном связано с изготовлением металл- и H^+ -селективных оптических сенсоров с физически иммобилизованными реагентами для спектрофотометрических определений [37, 110, 114-119]. Однако напрямую в гидрофобную среду полимера могут быть внедрены только нейтральные липофильные реагенты. Так, при изготовлении Hg^{2+} -селективного сенсора в ПВХ-мембранах был иммобилизован липофильный 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин [109]. Индикатор пирокатехиновый фиолетовый мог быть иммобилизован в

массиве полимера только в виде ионных пар с катионом тетраоктиламмония [119]. Полученная модифицированная мембрана была использована как Cu(II)-селективный оптический сенсор, действие которого основано на комплексообразующих свойствах иммобилизованного индикатора.

Из-за отсутствия возможности прямой иммобилизации широко известных металлоиндикаторов большинство сенсоров изготавливают по следующему принципу: в ПВХ-матрице одновременно иммобилизуют нейтральный «ионофор», способный координировать ион металла из анализируемого раствора и липофильный H⁺-селективный «хромофор». В результате ионного обмена протона на ион металла происходит изменение спектральных характеристик индикатора [113-117]. Присутствие ионофора является необязательным, если липофильный хромофор сам проявляет катионообменные свойства [119]. Полученный таким способом чувствительные элементы для определения металлов характеризуются высокой селективностью и воспроизводимостью результатов, высокой стабильностью, обратимостью, длительным периодом функционирования [113-115, 117, 119-122].

Полиметакрилатные матрицы.

К полимерным материалам, прозрачным в видимой области спектра, относят и полиметакрилатные матрицы. Возможность ковалентного и физического способов иммобилизации реагентов в полиметакрилатных матрицах и осуществления в их среде химических взаимодействий различной природы свидетельствует о перспективности использования полимера как носителя для аналитических определений.

В работах [56, 123, 124] реагенты вводили в массив полимера путем сорбции из раствора в статическом режиме. Полиметакрилатные матрицы с иммобилизованными дитизоном, 1,10-фенантролином и дитизонатом Cu(II) использовали для твердофазно-спектрофотометрического определения Ag(I), Fe(II) и Hg(II). Определение Ag(I) и Fe(II) основано на реакции

комплексообразования с дитизоном и 1,10-фенантролином соответственно, определение Hg(II) – на разрушении дитизонатного комплекса Cu(II) и образовании более устойчивого комплекса реагента с Hg(II) [56, 123]. Исследование окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств 2,6-дихлорфенолиндифенола в массиве полимера показало возможность использования иммобилизованного реагента для спектрофотометрического определения восстановителей, в частности, аскорбиновой кислоты [124].

В качестве оптического сенсора, чувствительного к фторид-ионам, были предложены мембраны, изготовленные из сополимера метилметакрилата и децилметакрилата с ковалентно привитым Al(III) -тетрафенилпорфирином [125]

Полистирольные пленки.

Твердофазные реагенты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом предложены для спектрофотометрического определения ионов металлов в работах [15, 126, 127]. Прозрачные полимерные пленки толщиной 250 мкм получали прессованием гранулированного полистирола при температуре 220-230°C. Наличие в структуре полимера ароматических ядер дало возможность введения различных заместителей, т.е ковалентного закрепления органических реагентов на матрице полимера. При иммобилизации реагентов в полистирольных пленках проводили нитрование поверхности пленок, восстановление нитрогрупп до аминогрупп, их диазотирование, а затем азосочетание с производными хромотроповой кислоты или Аш-кислоты, содержащими функционально-аналитические группировки. Спектральные характеристики ковалентно привитых комплексообразующих реагентов, селективность и контрастность аналитических реакций на поверхности полимера практически не изменились по сравнению с водными растворами [126, 127].

Полистирольные матрицы с ковалентно привитыми гидрокси-азо-функционально-аналитическими группировками использовали как сорбенты

для концентрирования и выделения из растворов Pb(II), Cd(II) и Ni(II) [128]. После десорбции минеральными кислотами металлы определяли в элюате спектрофотометрическим методом. Было установлено, что связывание ионов металлов происходит за счет хемосорбции, а не адсорбции поверхностью сорбента, т.е. благодаря комплексообразованию с привитыми реагентами. Высокая концентрирующая способность модифицированного полистирола является важным достоинством твердофазных реагентов на его основе.

1.2.3. Желатин

Наряду с прозрачными синтетическими полимерными матрицами подходящей средой для иммобилизации аналитических реагентов являются пленки на основе биологического полимера желатина. По химической природе желатин представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов (рис. 1.1), состоящих из остатков аминокислот, среди которых преобладает глицин (более 30%) [129].

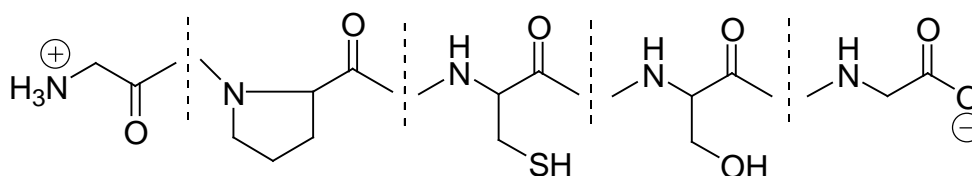


Рис. 1.1 Фрагмент молекулы желатина

Молекулы желатина резко анизотропны и асимметричны. Каждая молекула состоит из трех параллельных α -цепей. Полимер имеет структуру бесконечной сети, образованной длинными цепями молекул, соединенных между собой ограниченным числом поперечных связей. Стабилизация данной структуры происходит в основном за счет водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Желатин – типичный амфолит. Изоэлектрическая точка (pI) щелочного желатина находится в интервале pH 4.8–5.1. pI кислотного желатина соответствует диапазону pH 7.0–9.5. При этой кислотности все основные группы желатина несут положительный заряд, а большинство карбоксильных

групп продиссоциированы и несут столько же отрицательных зарядов [129]. Полимер фактически содержит объемную сетку зарядов и некоторое количество свободных ионов, связанных с этой сеткой. Желатин при любых значениях pH представляет смесь структур, различающихся зарядом. Изоэлектрическая точка при этом является усредненной характеристикой. Изменение pH в обе стороны от изоэлектрической точки вызывает электростатическое отталкивание одноименно заряженных функциональных групп макромолекул, что приводит к нарушению спиральной структуры молекул желатина [130].

Желатин является достаточно гидрофильным полимером. При контакте желатина с водным раствором в его массив проникают как растворитель, так и растворенные химические реагенты. Вода, попадая в желатиновый массив, вызывает его изотропное набухание. Гидратация желатина преимущественно осуществляется за счет образования водородных связей с молекулами воды. Способность к гидратации обеспечивают также многочисленные анионные и катионные группы, входящие в состав макромолекул желатина [130, 131].

Для получения твердофазных реагентов удобно использовать отвержденный желатиновый гель, нанесенный на прозрачную полимерную подложку на основе эфиров целлюлозы, в частности, готовые желатиновые слои коммерческих фотопленок. Такие пленки эластичны, обладают высокой механической, химической и термической устойчивостью. В состав желатинового слоя фотопленок входят светочувствительные галогениды серебра, оптические сенсibilizаторы, стабилизаторы, дубители, пластификаторы, антисептики. Кроме того, желатин как полимер природного происхождения содержит множество органических и неорганических примесей [132, 133]. Чтобы отвержденный желатиновый гель был бесцветным и прозрачным, из него полностью удаляют галогениды серебра, последовательно обрабатывая фотопленку растворами $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (или цитрата натрия), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [131].

Отвержденный желатиновый гель имеет пористую структуру и высокую степень гидратации: 1 дм³ желатинового геля может удерживать до 38 моль воды. Сетчатая структура полимера обеспечивает эффективное проникновение химических соединений в желатиновый массив, их однородное распределение, стерическую доступность реагентов для протекания химических взаимодействий с их участием. В результате высокой «оводнённости» желатинового геля поведение реагентов в пленке подобно их поведению в водных растворах. При этом растворимость реагентов в геле может в несколько десятков раз превышать их растворимость в воде [131,134].

1.2.3.1 Особенности иммобилизации органических реагентов в желатиновом геле

Органические реагенты вводят в желатиновый гель, погружая образцы пленок на определенное время в реагентные растворы, после чего модифицированные пленки сушат на воздухе [131, 134, 135].

При переходе аналитических реагентов из раствора в пленку, существенных изменений в реакционной способности и избирательности действия, как правило, не наблюдается [131, 134]. Оптические характеристики реагентов и продуктов реакций в оводненном желатиновом геле принципиально не отличаются от аналогичных характеристик в растворе, что свидетельствует о сходстве состояний реагентов в растворе и желатиновой фазе. Наблюдаемые незначительные смещения длин волн максимального поглощения иммобилизованных реагентов $\Delta\lambda_{\max}$ (до 20-25 нм) обусловлены межмолекулярными взаимодействиями с желатиновым микроокружением, которые не затрагивают хромофорные системы реагентов и продуктов реакций [131].

Параметром, определяющим возможность и эффективность иммобилизации органических реагентов в полимерном массиве, является полярность среды. В диссертационной работе Коноваловой О.Ю. [136] с

использованием сольватохромных бетаиновых индикаторов Райхардта была изучена полярность среды отвержденного желатинового геля при pH 12 и оценены эмпирический параметр полярности среды – $E_T(30)=46.5$ и нормализованный параметр полярности Димрота-Райхардта, $E_T^N=0.487$. Значения параметров показали, что среда отвержденного желатинового геля занимает на шкале полярности промежуточное положение между ацетоном ($E_T(30)=42.2$) и этанолом ($E_T(30)=51.9$). Следовательно, в желатиновую пленку должны извлекаться умеренно гидрофобные аналитические реагенты, растворимость которых в ацетоне и метаноле выше, чем в воде. Однако это утверждение справедливо только для щелочной среды, когда желатин имеет рыхлую структуру. Вблизи изоэлектрической точки желатин менее гидрофобен [136].

Гидрофобные взаимодействия обеспечивают возможность иммобилизации неполярных соединений в желатиновой матрице. Для повышения вклада гидрофобных взаимодействий и эффективности солюбилизации неполярных веществ в желатиновых пленках были использованы низкомолекулярные и высокомолекулярные поверхностно-активные вещества [135-137]. В присутствии ПАВ в сильно кислой среде происходят структурные изменения желатина: разворачивание цепей, уменьшение содержания тройных спиральных структур. При взаимодействии анионных групп молекул ПАВ с положительно заряженными участками макромолекул желатина образуются более гидрофобные структуры. Так, присутствие додецилсульфата натрия (ДСН) повысило эффективность извлечения ванилина в желатиновую пленку. Полученные в присутствии ДСН индикаторные пленки при взаимодействии с новокаином окрашивались гораздо интенсивнее пленок, полученных без добавления ДСН – поглощение пленок увеличилось почти в 2 раза. Аналитический эффект улучшился и при контакте ванилин-пленок с раствором стрептоцида белого. Улучшение аналитических характеристик методики определения новокаина с п-диметилбензальдегидом, иммобилизованным в желатиновой пленке,

наблюдали в случае извлечения реагента из растворов, содержащих ДСН [135].

При введении ионных форм реагентов в желатиновую пленку основную роль играют электростатические взаимодействия частиц с карбоксильными и аминогруппами макромолекул желатина. Значение pH в реагентных растворах определяет заряд желатиновой матрицы, а, следовательно, и возможность иммобилизации заряженных форм реагентов. Извлечение анионных форм реагентов оказывается возможной в условиях, когда массив полимера несет положительный заряд, т.е. при значениях $pH < pI$. Соответственно в интервале pH выше pI в желатиновой среде будут удерживаться катионные формы реагентов. [131, 134, 138].

Процесс иммобилизации в желатиновых пленках некоторых трифенилметановых и азокрасителей был изучен в работах [134, 139]. Анионные формы индикаторов бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого извлекали в желатиновый слой фотграфической пленки из растворов с pH 1, в то время как положительно заряженные формы нейтрального красного и малахитового зеленого были успешно введены в отрицательно заряженную желатиновую матрицу при pH 6-7. Отмечено, что нейтральный красный удерживался в желатиновом геле как в сильнощелочной среде при $pH > 10$, находясь в незаряженной форме, так и при $pH < 5$, когда краситель находится в катионной форме и желатиновый гель несет положительный заряд. В данном случае наряду с электростатическими проявляются гидрофобные взаимодействия. Подобные явления были описаны в работе [140], посвященной изучению процессов сорбции и десорбции индикаторов реактивного фиолетового, кислотного синего 74 и прямого красного 28 на хитиновом геле. Авторы, исследовавшие взаимодействие кристаллического фиолетового с белковыми поверхностями [141], отмечают, что положительно заряженные формы молекул красителя связываются с молекулами белка (Human Serum Albumin и Casein) за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий. Подчеркивается

присутствие водородных связей, ион-дипольных, диполь-дипольных, ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий при ионном связывании анионных форм бромпроизводных флуоресцеина с положительно заряженной желатиновой матрицей [138]. В.В. Кузнецов с соавторами отмечают, что гидрофобные взаимодействия между неполярными фрагментами макромолекул желатина и неполярными участками вводимых соединений способствуют процессу иммобилизации [131].

1.2.3.2 Применение модифицированных желатиновых пленок в химическом анализе

Путем физической иммобилизации реагентов в желатиновом слое фотопленок были получены твердофазные реагенты для контроля различных показателей в объектах окружающей среды. Прозрачные окрашенные пленки фотометрировали, а также использовали для визуально-тестовых определений [131, 127, 134-137, 139, 142-145].

Образцы фотопленки «Микрат 200» с иммобилизованным индикатором арсеназо III предложено использовать для контроля ионов Ca^{2+} [144], пленки с иммобилизованным комплексом Ba^{2+} с нитхромазо – для определения сульфатов в водах [142]. Желатиновые пленки, содержащие реагенты для диазотирования и азосочетания (хромотроповую, сульфаниловую кислоты и 1-амино-8-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислоту), предложено использовать для определения нитрит-ионов [143].

Желатиновые слои фотопленки для офсетной печати фирмы «Agfa» были применены для иммобилизации четырех кислотно-основных индикаторов (бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, малахитового зеленого, нейтрального красного) [134, 139]. Использование четырех видов модифицированных пленок позволило достаточно точно оценивать pH в исследуемых растворах в диапазоне от 1.5 до 10; тест-система на основе фотопленки, содержащий с 4-(2-пиридилазо)-резорцин была использованы для визуального обнаружения и количественного

определения суммарного содержания ионов металлов (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}).

Светочувствительные желатиновые слои фотопленок «Микрат 300» и «Свема МЗ 3» с иммобилизованным восстановленным серебром Ag^0 использовали как реакционную среду для темплатного синтеза комплексов ионов металлов с органическими и неорганическими лигандами [133]. Окрашенные пленки с иммобилизованными солями Ni(II) , Co(II) , Fe(III) и Cu(II) применяли в качестве стандартов при изучении электронных спектров поглощения комплексов [146], а пленки с гексацианоферратами Cu(II) и Co(II) использовали для определения 5-нитро-8-оксихинолина в фармацевтических препаратах [147].

Для определения и обнаружения анальгина и аскорбиновой кислоты разработаны индикаторные пленки, содержащие комплексы Fe(III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином. При этом в среде желатинового геля проходят окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию красных комплексов Fe(II) [145].

Матрицы из отвержденного желатина нашли применение и в биохимическом анализе. Для определения фенольных соединений и сахарозы в биологических жидкостях предложены сенсоры, в которых роль чувствительных мембран выполняют желатиновые пленки с иммобилизованной тирозиназой [148] и инвертазой [149].

Для определения относительной влажности воздуха предложены чувствительные мембраны из желатинового микроэмульсионного органогеля, содержащего флуоресцентный краситель сульфородамин 101 [150].

Согласно [131, 139, 145] Спектрофотометрические определения с использованием комплексообразующих и окислительно-восстановительных твердофазных реагентов на основе желатиновых пленок по чувствительности сопоставимы со стандартными спектрофотометрическими методиками анализа.

1.3. Влияние природы сорбента на протолитические и комплексообразующие свойства иммобилизованных реагентов

Изучение протолитических и комплексообразующих свойств органических реагентов-модификаторов лежит в основе исследования возможностей применения твердофазных реагентов, их реакционной способности, селективности, чувствительности. Сведения о константах гетерофазных кислотно-основных равновесий и равновесий комплексообразования позволяют оптимизировать не только условия аналитических определений с участием твердофазных реагентов, но и условия самого процесса иммобилизации.

1.3.1. Кислотно-основные свойства иммобилизованных реагентов

В случае применения оптически прозрачной твердой матрицы константы кислотности иммобилизованных реагентов определяют стандартным фотометрическим методом [151]. В основе метода лежит построение зависимости светопоглощения модифицированного сорбента от pH раствора, с которым сорбент контактирует. Значения показателя кажущейся константы кислотности рассчитывают по формуле:

$$pK_a^{ac} = pH + \lg \frac{A_R - A}{A - A_{HR}}, \quad (1.1)$$

где A_R и A_{HR} - поглощение сорбента, содержащего только форму R или HR ; A – поглощение сорбента, содержащего обе формы.

Данный метод был использован для изучения протолитических характеристик реагентов, иммобилизованных в прозрачных полиметакрилатных матрицах [124], мембранах на основе поливинилового спирта [77], триацетилцеллюлозе [95, 108, 152], отвержденном желатиновом геле [134, 138, 139].

Протолитические равновесия на поверхности непрозрачных сорбентов могут быть изучены с применением метода цветометрии. Возможность

использования метода показана в работе [153] на примере исследования свойств 4-(2-тиазолилазо)резорцина в фазе анионообменника (АВ-17×8) и кремнезема (силохром С-120). Цветометрические расчеты проводили в соответствии с правилами равноконтрастной колориметрической системы CIELAB. На основании спектров пропускания (для АВ-17×8) и диффузного отражения (силохром С-120) рассчитывали координаты цвета (L, A, B) и насыщенность цвета S ($S = (A^2 + B^2)^{1/2}$). Строили зависимости изменения насыщенности цвета от кислотности среды, используя величину SCD (Specific Color Discrimination) – $SCD = \Delta S/pH$. Максимумы на данных зависимостях соответствовали значениям pK_a иммобилизованного реагента.

Равновесие протонирования анилина, химически закрепленного на поверхности кремнезема, изучали с применением математического моделирования [154]. Гетерофазное равновесие рассматривали как процесс хемосорбции ионов H^+ :



где \overline{Q} – группа анилина в составе модифицированного материала. Изотерму адсорбции описывали уравнением Лэнгмюра

$$N_f = t_Q + \frac{K_H \cdot [H^+]}{1 + K_H \cdot [H^+]}, \quad (1.3)$$

где t_Q – удельная концентрация активных сорбционных центров (моль/г), K_H – константа равновесия (1.2), N_f – адсорбция ионов водорода, которую находили по уравнению:

$$N_f = \frac{N_a - V \cdot [H^+]}{m}, \quad (1.4)$$

где N_a – начальное количество вещества ионов H^+ в растворе (моль), V – объем раствора (л), m – масса материала (г). По линеаризованной зависимости (1.3)

$$\frac{1}{D} = \frac{[H^+]}{N_f} = \frac{1}{K_H \cdot t_Q} + \frac{1}{t_Q} [H^+] \quad (1.5)$$

определяли t_Q и K_H (D – коэффициент распределения).

Обычно иммобилизация реагентов на сорбентах сопровождается изменением протолитических свойств сорбатов по сравнению с растворами. Так, усиление кислотных свойств индикаторов 1-нафтола, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, 4-(2-пиридилазо)-резорцина, бромбензтиазо, люмогаллиона, ксиленолового оранжевого, анилина наблюдали при введении в среду ксерогеля [1, 42, 154]. Наблюдаемый эффект аналогичен эффекту ослабления основных свойств привитых на кремнеземе аминогрупп по сравнению с исходными алифатическими аминами, что объясняется взаимодействием подвижных атомов водорода с силанольными группами в матрице ксерогелей [1, 155].

Закрепление кислотно-основных индикаторов в твердой полимерной матрице приводит к смещению протолитических равновесий и изменению спектральных характеристик – сдвигу полос поглощения сопряженных форм индикаторов по сравнению с водными растворами. Эти изменения объясняются преимущественным удерживанием нейтральных форм индикаторов на поверхности и в массиве незаряженного полимера [156, 157], электростатическим взаимодействием ионных форм индикаторов с заряженными функциональными группами полимера [140], изменением конформации молекулы красителя [158], образованием водородных связей, гидрофобными и другими межмолекулярными взаимодействиями. Изменения наблюдали при иммобилизации флуоресцеина, фенолового красного на полиакриламидном волокне [159, 160]; родамина Б, родамина 6Ж, малахитового зеленого на полистирольном латексе [158]; бромтимолового синего, фенолового красного, хлорфенолового красного, ализарина, бромфенолового синего, 2,6-дихлорфенолиндофенола на сшитом сополимере стирола и дивинилбензола [156, 157]; хинизарина, анилина синего, малахитового зеленого, бромкрезолового зеленого в триацетилцеллюлозных пленках [95, 106, 107], фенолового красного в

мембране из поливинилового спирта [77]; реактивного фиолетового 5, кислотного синего 74, прямого красного 28 на хитиновом геле [140].

Интересная закономерность была установлена при изучении свойств индикаторов бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, нейтрального красного и малахитового зеленого в желатиновом геле [134, 139]. В случае индикаторов, у которых $pK_a > pI \approx 5$, происходило усиление основных свойств при переходе из раствора в пленку, т.е. $\Delta pK_a > 0$; соответственно, если значение $pK_a < pI$, усиливались кислотные свойства реагентов и $\Delta pK_a < 0$. Установленные эффекты среды коррелировали с эффектами среды, которые наблюдали ранее в растворах ПАВ и микроэмульсий на их основе [161]: положительно заряженная желатиновая матрица оказывала влияние на свойства индикаторов аналогичное влиянию катионных ПАВ, а отрицательно заряженная желатиновая среда проявляла свойства анионного ПАВ.

Изменение кислотно-основных характеристик иммобилизованных индикаторов расширяет аналитические возможности твердофазных реагентов при их использовании для контроля pH водных сред. Так, например, оптический pH-сенсор, изготовленный путем ковалентной иммобилизации фенолового красного в мембране из поливинилового спирта, работает в диапазонах pH -0,7 – 3,0 и pH 6,5–10,5. В водных растворах этот индикатор может быть использован для определения кислотности среды в интервалах pH 0 – 3 и pH 6,5 – 9,5 [77].

1.3.2. Комплексообразующие свойства иммобилизованных реагентов

Состав и устойчивость иммобилизованных комплексов, образующихся при контакте оптически прозрачного твердофазного комплексообразующего реагента с растворами ионов металлов, изучают чаще всего теми же методами, которые используют для изучения комплексов в растворе:

методами изомолярных серий, молярных отношений (насыщения), сдвига равновесий [151].

При использовании метода молярных отношений для изучения комплексообразования в двухфазных системах раствор/модифицированный сорбент строят кривую насыщения, отражающую зависимость светопоглощения твердофазного реагента от концентрации иона металла в растворе. Количественную оценку условных констант устойчивости комплексов в гетерогенной системе проводят по уравнению:

$$\beta' = \frac{\overline{c(MR_n)}}{c(M) \cdot \{c^*(R)\}^n}, \quad (1.6)$$

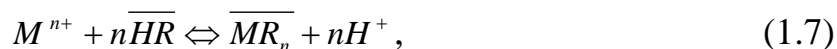
где $\overline{c(MR_n)}$ — концентрация иммобилизованного комплекса, $\overline{c^*(R)}$ — концентрация несвязанного в комплекс иммобилизованного реагента, $c(M)$ — общая концентрация металла в растворе.

Данный подход был применен для определения состава и оценки условных констант устойчивости комплексов, образующихся в желатиновых пленках [134, 139], полиметакрилатных матрицах [123].

В случае непрозрачных сорбентов используют изотермы сорбции — зависимость количества вещества иона металла, сорбированного твердофазным реагентом, от его концентрации в растворе. Построение изотерм сорбции, которые фактически являются кривыми насыщения, широко используют для описания процессов комплексообразования на модифицированных сорбентах — кремнеземах [36, 40-43, 162, 163], целлюлозе [36], тканях [164, 165], ионообменниках [35].

Если процесс перехода иона металла из раствора в фазу модифицированного сорбента рассматривать как монослойную адсорбцию, то константа комплексообразования может быть оценена как константа сорбционного равновесия. Этот расчетный способ, предложенный в работах Ю.В. Холина [45], базируется на применении модели идеальной адсорбции или оценивании энергетической неоднородности сорбентов.

В работах [40-42] комплексообразование в гетерогенных системах с участием модифицированных ксерогелей изучали на основании изотерм сорбции методом сдвига равновесий. Для реакции



$$\overline{K_p} = \frac{[\overline{MR_n}][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HR}]^n} = \frac{D'[H^+]^n}{[\overline{HR}]^n} \quad (1.8)$$

константу равновесия и состав образующихся комплексов находили, анализируя зависимости $\lg D'$ от логарифма концентрации комплексообразующего реагента в ксерогелях при постоянных значениях pH. Данный метод в различных его интерпретациях был использован для количественного описания комплексообразующих характеристик реагентов в поливинилхлоридных мембранах [37] и ионообменниках [35, 88-91]

Иммобилизации комплексообразующих реагентов на анионообменниках, в ксерогелях, порошках кремнезёмов, полимерных пленках приводит к снижению устойчивости образующихся комплексов из-за возникающих стерических затруднений [1, 40-42, 134, 139]. По этой же причине часто наблюдается уменьшение соотношения металл : реагент в составе иммобилизованных комплексов. Так в ксерогелях возможно образование комплексных соединений состава 1:1, 1:2, 1:3, а 1:4 невозможно. Так 4-(2-пиридилазо)резорцин с ионами Pb^{2+} в растворах образует комплексы состава 1:1 и 1:2, при иммобилизации реагента в желатиновой пленке образуются только комплекс с соотношением металл:реагент 1:1 [134].

1.4. Твердофазные комплексообразующие реагенты для определения некоторых металлов

Среди множества предложенных твердофазных комплексообразующих реагентов несомненную практическую ценность имеют реагентные матрицы, позволяющие обнаруживать и количественно определять металлы, содержание которых в объектах окружающей среды регламентируется

соответствующими нормативными документами (Al(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) и др.) [166, 167]. Для получения твердофазных реагентов обычно используют комплексообразующие индикаторы известные по своим цветным реакциям с ионами металлов в растворах.

Так путем иммобилизации 1,10-фенантролина и 1-нитрозо-2-нафтола в монолитных золь-гель матрицах получены реагенты для твердофазно-спектрофотометрического определения Fe(III) и Co(II) [168].

Твердофазные реагенты на основе пирогаллолового красного [102] и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) [169], иммобилизованных в ацетилцеллюлозных пленках, предложены для ТСФ-определения Co(II) в водных средах. В последнем случае определение вели в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, который окислял Co(II) до Co(III), образующего окрашенные хелаты с металлоиндикатором. Твердофазные реагенты на основе ПАН, иммобилизованного на природном диатомите Celite 545, предложено использовать для фотометрического определения Co(II), Cu(II) их суммарного содержания в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М [170]. Для определения Co(II) методом спектроскопии диффузного отражения предложены реагентные матрицы на основе ППУ с иммобилизованным тиоцианатом калия [171].

Для спектрофотометрического определения содержания железа в водных средах предложены полиметакрилатные матрицы с иммобилизованным 1,10-фенантролином [123], индикаторные трубки, заполненные порошком кремнезема с иммобилизованным хромазуолом S [172].

При иммобилизации хромазуола S на реагентных бумагах [173, 174] и ксерогеле [175] были получены индикаторные средства для тестового определения алюминия (III) на уровне и выше ПДК. Для определения Al(III) методом спектроскопии диффузного отражения и твердофазно-спектрофотометрическим методом предложено использовать силикагель с иммобилизованным индикатором люмогаллионом [176].

Для определения Ni(II) предложены твердофазные высокоселективные реагенты на основе диметилглиоксима. ППУ-матрицы с закрепленным реагентом предложены для определения (0.04-4.0) мг/л металла методом спектроскопии диффузного отражения[172]; индикаторные трубки, заполненные порошком кремнезема с иммобилизованным реагентом – для спектрофотометрического определения 0.2-3.0 мг/л Ni(II) [40]. Также в последней работе также были получены индикаторные трубки с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, позволяющие определять 0,1-2,0 мг/л Ni(II).

На основе пирокатехинового фиолетового, обычно используемого для определения Al(III), разработан твердофазный комплексообразующий реагент для спектрофотометрического определения Cu(II) в водных средах на уровне и выше ПДК. Металлоиндикатор был иммобилизован в поливинилхлоридных матрицах. [119].

Помимо широко известных металлоиндикаторов для получения твердофазных реагентов также использую малораспространенные индикаторы или реагенты, синтезированные под определенную аналитическую задачу. Например, для спектрофотометрического определения Cu(II) и Ni(II) были получены твердофазные комплексообразующие реагенты на основе 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбокисьной кислоты, иммобилизованной в триацетилцеллюлозных [98] и поливинилхлоридных мембранах [116]. В работе [177] для определения Cu(II) был синтезирован новый комплексообразующий хромофорный реагент 1-фенил-1,2-пропандион-2-оксим тиосемикарбазон, который впоследствии был иммобилизован в триацетилцеллюлозных мембранах. Использование полученного твердофазного реагента позволяет проводить спектрофотометрическое определение меди (II) в диапазоне концентраций от $7,5 \cdot 10^{-6}$ М до $2,0 \cdot 10^{-4}$ М.

Выводы к разделу 1

Твердофазные реагенты на основе модифицированных прозрачных полимерных материалов представляют несомненный интерес при разработке твердофазно-спектрофотометрических и визуально-тестовых методик анализа. Индикаторные образцы, полученные путем иммобилизации аналитических реагентов в слоях прозрачных полимеров можно фотометрировать, использовать для построения цветовых шкал в визуальной колориметрии. К таким материалам относится отвержденный желатиновый гель коммерческих фотографических пленок. Как показывает анализ литературы, желатиновые слои могут служить сорбентом для получения твердофазных реагентов, действие которых основано на кислотно-основных превращениях, реакциях комплексообразования, азосочетания.

Иммобилизация реагентов в желатиновом геле носит преимущественно электростатический характер. Одним из основных параметров, определяющих возможность и эффективность внедрения соединений в массив полимера, является значение pH в изоэлектрической точке желатина. Однако данные об уточненном значении этого параметра для среды отвержденного желатинового геля в литературе отсутствуют. Сведения о закономерностях иммобилизации органических реагентов и характере влияния желатинового микроокружения на их свойства имеют единичный характер.

Для дальнейшего использования желатиновых пленок в качестве среды для иммобилизации аналитических реагентов важно установить точное значение pH в изоэлектрической точке отвержденного полимера, охарактеризовать процессы иммобилизации реагентов в желатиновой матрице, расширить представления о модифицирующем действии среды желатинового геля на спектральные кислот. Полученные представления целесообразно использовать для разработки новых твердофазных аналитических реагентов на основе фотографических пленок.

РАЗДЕЛ 2

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Оборудование и реактивы

2.1.1. Оборудование.

В спектрофотометрических исследованиях использовали фотоколориметр КФК-3. Поглощение рабочих растворов измеряли в односантиметровых кюветах против раствора сравнения, содержащих все компоненты, кроме исследуемого. Поглощение пленок измеряли против пленки с реагентом или против немодифицированной бесцветной и прозрачной пленки. Измерения проводили, закрепляя пленки в каретке кюветного отделения фотометра. Погрешность измерения поглощения не превышала ± 0.005 ед.

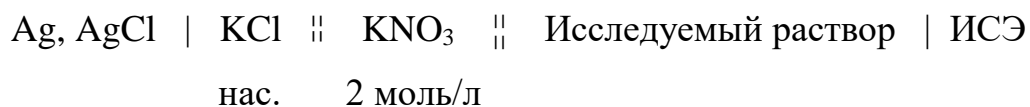
Проверку показаний длин волн на цифровом табло КФК-3 осуществляли с помощью контрольного светофильтра «К-3»: среднее значение длины волны в точке максимального пропускания соответствовало табличному значению λ для «К-3» с погрешностью не более ± 3 нм.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии применяли при измерении поглощательной способности атомов кобальта, меди, никеля и железа. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М с пламенным атомизатором (пламя пропан - воздух).

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии применяли при измерении излучательной способности атомов бария и стронция. Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре «Сатурн».

Потенциометрические измерения были выполнены при температуре 25.0 ± 0.1 °С по компенсационной схеме, включающей потенциометр Р 307; рН-метр - милливольтметр рН-120 в качестве нуль-инструмента; полуэлемент сравнения ЭВЛ – 1МЗ. Стандартное отклонение измерений э.д.с. не превышало ± 0.3 мВ. Значения рН или рCu рабочих растворов рассчитывали из измерений э.д.с. в ячейке с переносом со стеклянным

электродом ЭСЛ-63-07 или Cu^{2+} -селективным халькогенидным твердофазным электродом:



Жидкостное соединение типа капилляр-пришлифованная муфта заполняли раствором 2 моль/л KNO_3 . Градуировку ячейки проводили по стандартным буферным растворам с pH 9.18, 6.86, 4.01 и 1.68. Для потенциометрического контроля концентрации ионов Cu^{2+} готовили градуировочные растворы с молярными концентрациями от $1 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ последовательным разбавлением исходных растворов. Измерения проводили в области линейности электродных характеристик, тангенс угла наклона которых был близок к теоретическому значению.

Для взвешивания использовали весы аналитические ВЛР – 200 с точностью взвешивания ± 0.0002 г. Для мерной посуды были определены поправки к номинальной вместимости, что позволило измерять объемы растворов с относительной погрешностью не более 0.2%.

Для измерения относительной вязкости растворов желатина применяли капиллярный вискозиметр Оставльда ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0.56 мм.

Изучение структуры фотопленок и распределения окрашенных реагентов в отвержденном желатиновом геле проводили с использованием инвертированного оптического микроскопа Nikon Digital Eclipse Ti-E и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F.

2.1.2. Реактивы.

В работе использовали этиловый спирт с объемной долей 96%, ацетон квалификации «х.ч.», катионное поверхностно-активное вещество цетилпиридиний хлорид моногидрат (ЦПХ) квалификации «х.ч.», желатин фотографический. Дополнительную очистку реактивов не проводили.

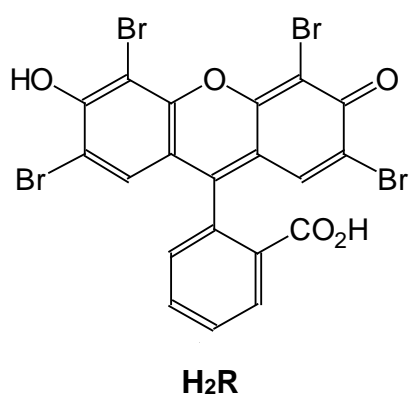
Для приготовления pH-буферных растворов использовали стандарт-титры, соли Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 и CH_3COONa , уксусную, хлороводородную и аминоксусную кислоту (глицин) кислоты, NaOH .

Желатиновая пленка.

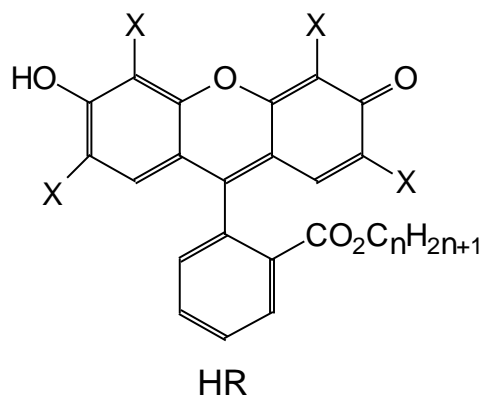
В работе использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA. Образцы пленок были бесцветными и прозрачными, из них предварительно полностью удаляли галогениды серебра, используя коммерческие растворы Agfa Graphics NV (Belgium).

Индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы эозин (ЭО), этилэозин (ЭЭО), н-децилфлуоресцеин (ДФл) и н-децилэозин (ДЭО) квалификации «ч.д.а.» (г. Шостка) использовали без дополнительной очистки. Ниже приведены структурные формулы индикаторов:



ЭО



ЭЭО (X = Br, n = 2),

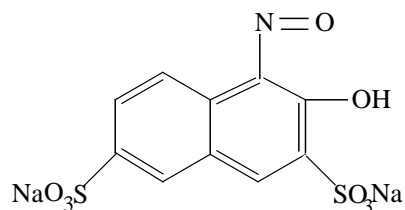
ДЭО (X = Br, n = 10),

ДФл (X = H, n = 10).

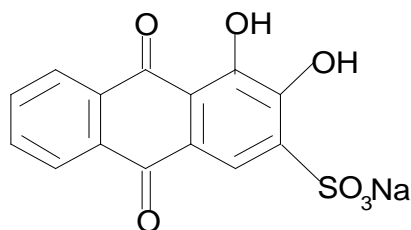
Металлоиндикаторы – динатриевую соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-R-соль, НРС), 1,2-диоксиантрахион-3-сульфокислоты натриевая соль (ализариновый красный S, АК), 3,3',4'-триоксифуксон-2"-сульфокислота (пирокатехиновый фиолетовый, ПКФ) квалификации «ч.д.а.», 2-сульфо-3,3-диметил-4-оксифлуксон-5,5-дикарбоновая кислота, (эриохромцианин R, ЭХЦ) и бис-[2,7-(4-нитро-2-

сульфо-1-азобензол)]-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (нитхромазо) квалификации «х.ч» также использовали без предварительной очистки.

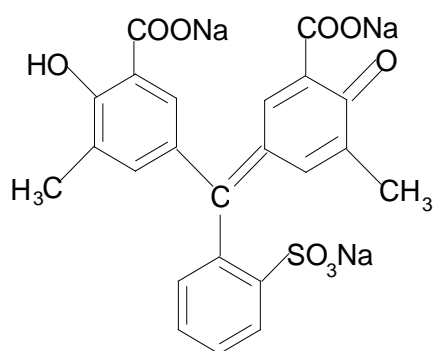
НРС



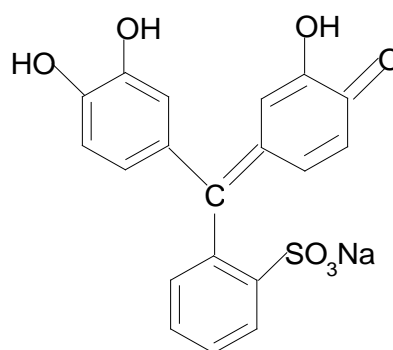
АК



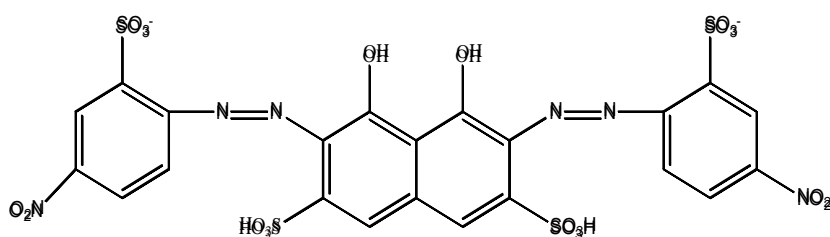
ЭХЦ



ПКФ



Нитхромазо



2.1.3. Особенности приготовления некоторых растворов

Все растворы готовили на дистиллированной воде. Исходные растворы хлоридов кобальта(II), бария(II) и железа(III), сульфата железа (II), нитратов никеля (II), меди (II), стронция (II) и алюминия (III) готовили по навескам реактивов квалификации «х.ч.». Концентрацию Co(II), Ba(II), Ni(II), Sr(II), Al(III) в исходных растворах устанавливали методами

комплексометрического титрования [178], концентрацию Cu(II) , Fe(II) устанавливали методом окислительно-восстановительного титрования [179]. Растворы трилона Б стандартизовали по навескам металлического висмута [179].

Рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов.

Исходные растворы индикаторов готовили, растворяя точные навески соответствующих реактивов в этиловом спирте (ДФл, ДЭО) и воде (ЭО, ЭЭО, АК, НРС, ПКФ). Раствор ЭХЦ готовили растворением навески в азотной кислоте, добавляя карбамид и разбавляя водой [180].

Растворы сульфата натрия, фторида натрия, персульфата аммония и тиомочевины готовили по навескам реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Значения $\text{pH} < 3.5$ в исследуемых растворах создавали добавками HCl , $\text{pH} 5-6$ – ацетатным буфером, $\text{pH} 7-8$ – фосфатным буфером, $\text{pH} 8.5-10.5$ – буферным раствором на основе глицина и щелочи, $\text{pH} > 11$ – раствором NaOH . Исходный раствор 0.1 моль/л NaOH , приготовленный из бескарбонатного концентрированного раствора щелочи, был защищен от углекислого газа атмосферы и стандартизован по навескам адипиновой кислоты.

2.2. Методики эксперимента

2.2.1. Определение pH в изоэлектрической точке желатинового геля фотопленок методом вискозиметрии

Образцы фотопленки выдерживали длительное время в теплой дистиллированной воде, набухший желатиновый слой механически снимали и готовили 10 растворов с массовой долей желатина 0.3% и различным значением pH (от 3.7 до 5.8). Фиксировали время истечения из капилляра вискозиметра 10 мл раствора желатина и, для сравнения, 10 мл воды. Относительную вязкость вычисляли по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = t_i / t_0, \quad (2.1)$$

где t_0 и t_i — время истечения воды и раствора желатина соответственно, мин. Строили графическую зависимость относительной вязкости от pH раствора и находили значение pH, которому соответствовало минимальное значение $\eta_{\text{отн}}$.

2.2.2. Иммобилизация индикаторов в желатиновых пленках

Образцы пленок размером 2.5×3.5 см погружали на 20-45 мин в растворы реагентов, извлекали из растворов с помощью пинцета и сушили на воздухе, располагая образцы пленок (на ребре) на фильтровальной бумаге в чашке Петри. Окрашенные образцы хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте.

2.2.3. Спектрофотометрическое определение «кажущихся» констант ионизации индикаторов ЭО, ЭЭО, ДФл и ДЭО в двухфазной системе вода / желатиновая пленка

Пленки с иммобилизованным индикатором погружали на одну минуту в раствор с заданным значением pH и постоянным значением ионной силой, создаваемой добавками NaCl, и сушили на воздухе в течение часа. Окрашенные пленки фотометрировали относительно бесцветной пленки при длине волны, соответствующей максимальному поглощению иммобилизованного индикатора (табл. 2.1). pH растворов контролировали потенциометрически.

Таблица 2.1

Значения длины волны максимального поглощения индикаторов, иммобилизованных в желатиновой пленке

Индикатор	ЭО	ЭЭО	ДФл	ДЭО
λ_{max} , нм	535	543	515	545

Гетерофазное кислотно-основное равновесие описывали в общем виде уравнением реакции (чертой над формулами обозначены частицы, находящиеся в фазе желатина; заряд частиц опущен):



Для оценки «кажущейся» константы кислотности индикатора, имеющей вид

$$K_a^{ac} = 10^{-\text{pH}} \cdot \frac{[\overline{\text{R}}]}{[\overline{\text{HR}}]} , \quad (2.3)$$

применяли стандартный метод спектрофотометрического определения констант кислотности [151], вычисляя индикаторное отношение:

$$\frac{[\overline{\text{R}}]}{[\overline{\text{HR}}]} = \frac{A - A_{\text{HR}}}{A_{\text{R}} - A} , \quad (2.4)$$

в котором A_{R} и A_{HR} - поглощение форм R и HR, в пленках, содержащих только форму R или HR; A – суммарное поглощение пленки форм R и HR, иммобилизованных в пленке.

Значения показателя константы вычисляли по уравнению (1.1), используя экспериментальные точки, которые находились на наклонном участке графической зависимости A от pH. Стандартное отклонение определения pK_a^{ac} не превышало ± 0.3 .

2.2.4. Определение состава металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновом геле

Состав иммобилизованных в пленке комплексов устанавливали методом насыщения [151]. Готовили по 25 мл 9-10 растворов соли металла с постоянным значением pH и переменной концентрацией иона металла

(табл. 2.2). Растворы выливали в чашки Петри, в каждый раствор погружали на 20 мин по 8-10 образцов пленок с иммобилизованным реагентом. После высушивания на воздухе пленки фотометрировали при длине волны максимального поглощения иммобилизованного комплекса.

Таблица 2.2

Условия изучения состава и устойчивости металлокомплексов

Иммобилизованный реагент, $\overline{(R)}$	M^{n+}	$c(M^{n+}), 10^{-4}$ моль/л	pH
НРС	Co^{2+}	0.2 — 4.0	2
	Fe^{3+}	0.2 — 4.0	2
	Cu^{2+}	0.2 — 5.0	2
	Ni^{2+}	0.2 — 6.0	2
ЭХЦ	Al^{3+}	0.1 — 1.5	5.5
ПКФ	Al^{3+}	0.2 — 4.0	6.0
АК	Al^{3+}	0.2 — 6.0	3.5

Общую концентрацию иммобилизованного в пленке металлоиндикатора $\overline{c(R)}$ (моль/л), определяли по уменьшению его концентрации в растворе, в котором выдерживали 20-25 образцов бесцветной пленки, и вычисляли по формуле:

$$\overline{c(R)} = \frac{[c_1(R) - c_2(R)] \cdot V}{V_{жс} \cdot k}, \quad (2.5)$$

где $c_1(R)$ (моль/л) – концентрация реагента в растворе до погружения в него пленок, $c_2(R)$ (моль/л) – остаточная концентрация реагента в растворе, которую определяли фотометрически по собственному поглощению реагента; $V_{жс}$ – объем желатиновой фазы, вычисленный из геометрических размеров пленки; k – число образцов пленок; $V = 25$ мл – объем раствора.

Общую концентрацию металла в фазе желатинового геля $\overline{c(M)}$, моль/л, находили из соотношения (заряд иона металла опущен):

$$\overline{c(M)} = \frac{[c_1(M) - c_2(M)] \cdot V}{V_{жс} \cdot k}, \quad (2.6)$$

где $c_1(M)$ и $c_2(M)$ – начальная и остаточная концентрации металла в растворе до и после погружения в него пленок с реагентом. Остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} определяли методом ионометрии, Co^{2+} — методом спектрофотометрии с пиридилазорезорцином при pH 5 [178], Ni^{2+} — с ксиленоловым оранжевым при pH 6 [178], Fe^{3+} — с о-фенантролином при pH 3.5 в присутствии солянокислого гидроксилamina [182], Al^{3+} — с эриохромцианином при pH 5.5 [183].

По кривой насыщения, представляющей зависимость поглощения комплекса в пленке от величины $\overline{c(M)}$, находили значение $\overline{c(M)'}'$, соответствующее абсциссе точки пересечения касательных к линейным участкам графика. Эта концентрация отвечала максимальной концентрации комплекса, который мог образоваться в выбранных условиях в желатиновой матрице. Соотношение металл : реагент в составе комплекса приравнивали соотношению $\overline{c(M)'}' : \overline{c(R)}$.

2.2.5. Определение условных констант устойчивости комплексов в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка

Процесс комплексообразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка описывали уравнением



где n – число лигандов в комплексе. Условную константу равновесия вычисляли по формуле (1.6) (чертой над формулами обозначены концентрации частиц в фазе желатина). Для наклонного участка кривой насыщения $\overline{c(MR_n)} = \overline{c(M)}$; $\overline{c^*(R)}$, моль/л — концентрация несвязанного в комплекс реагента в фазе желатина, которую рассчитывали как:

$$\overline{c^*(R)} = \overline{c(R)} - n \{ \overline{c(MR_n)} \}; \quad (2.8)$$

$c(M)$, моль/л — концентрация металла в растворе после извлечения одного образца индикаторной пленки, которую находили как:

$$c(M) = c_1(M) - \frac{c_1(M) - c_2(M)}{k}, \quad (2.9)$$

где $c_1(M)$ и $c_2(M)$ — начальная и остаточная концентрации металла в растворе до и после погружения в него k пленок с реагентом.

2.2.6. Оценка предела визуального определения ионов металлов с использованием цветовой шкалы, c_{lim}

В узком диапазоне концентраций, незначительно превышающих искомый предел определения готовили цветовую шкалу из 3-4 тест-образцов и контрольный тест-образец, отвечающий раствору с заданной концентрацией иона металла ($c_{зад}$). Используя цветовую шкалу 15-17 наблюдателей оценивали содержание металла в растворе (c_i). Эксперимент повторяли трижды. Из полученных 45-51 результатов определений (n) вычисляли стандартное отклонение искомой концентрации и предел определения по формулам [61, 62]:

$$s_c = \sqrt{s_c^2} = \sqrt{\frac{\sum (c_{зад} - c_i)^2}{n-1}}, \quad (2.10)$$

$$c_{lim} = 3s_c. \quad (2.11)$$

2.2.7. Оценка визуального предела обнаружения ионов металлов

Группой независимых наблюдателей, состоящей из 10-15 человек, выявляли интервал ненадежности (ИН) — диапазон концентраций иона металла, в котором часть проб давала положительный результат наблюдений, а часть — отрицательный. Выявленный ИН разбивали на k уровней

концентраций аналита (c_k) с шагом Δc , который превышал утроенное стандартное отклонение концентрации приготовленных растворов. Для каждого значения c_k получали 45-55 результатов трех серий наблюдений (от серии к серии повторяли реакцию с новой индикаторной пленкой); вычисляли частоты обнаружения для концентрации c_k в каждой серии: $P(c_k) = n_k / N_k$, где n_k – число положительных наблюдений, N_k – общее число испытаний в серии. Усредняли значения частоты по сериям, находя $\overline{P(c_k)}$. Вычисляли дисперсию частоты обнаружения s_k^2 по уравнению:

$$s_k^2 = \frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I \{P(c_k)_i - \overline{P(c_k)}\}^2, \quad (2.12)$$

где I – число серий наблюдений в выборке.

Проверяли соответствие вида экспериментальной зависимости $\overline{P(c_k)}$ функциям нормального, логнормального, экспоненциального, логистического распределений и распределения Вейбулла. Вычисляли значения статистик $\chi^2_{\text{эксп}}$, $\lambda_{\text{эксп}}$ и коэффициенты асимметрии \tilde{A} и эксцесса γ_2 . Вычисленные значения $\chi^2_{\text{эксп}}$ и $\lambda_{\text{эксп}}$ сопоставляли с 5%-ными точками распределений χ^2 и λ при числе степеней свободы $f = J - Z$ (J – число концентраций, Z – число параметров функции распределения). Гипотезу о соответствии эмпирической функциональной зависимости тому или иному виду распределения принимали, если $\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_{P,f}$, $\lambda_{\text{эксп}} < \lambda_{P,f}$, а выборочные оценки \tilde{A} и γ_2 близки к нулю. Если эти условия выполнялись для нескольких видов распределения, предпочтение отдавали распределению с наименьшими значениями всех вычисленных критериев. Выбрав вид распределения, при доверительной вероятности $P(c) = 0.95$ вычисляли значение c_{\min} [63].

Выводы к разделу 2

В разделе указаны использованные в работе оборудование, реактивы, методики и условия эксперимента.

РАЗДЕЛ 3

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СРЕДЫ ОТВЕРЖДЕННОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

3.1. Вискозиметрическое определение рН в изоэлектрической точке отвержденного желатина

Желатин как амфолит существует в цвиттер-ионной форме и содержит объемную сетку зарядов. В изоэлектрической точке (рI) положительные заряды протонированных групп нейтрализованы отрицательными зарядами продиссоциированных карбоксильных групп. Иммобилизация ионных форм аналитических реагентов в желатиновой матрице носит преимущественно электростатический характер, следовательно, значения рI желатина в составе фото пленки является одним из основных параметров среды, которые необходимо учитывать при выборе условий иммобилизации реагентов в желатиновом слое.

По результатам вискозиметрических исследований была получена зависимость относительной вязкости растворов, приготовленных из желатинового геля фото пленки, от рН (рис. 3.1) [184-186]. Эксперимент повторили трижды, задавая в каждой серии измерений по 10 значений рН. На основании полученной зависимости оценили величину рН, соответствующую минимальной относительной вязкости, а, следовательно, и изоэлектрической точке отвержденного желатинового геля – $pI = 4.5 \pm 0.1$. При рН ниже этого значения суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы положительный, а при рН выше 4.5 – отрицательный.

Найденное значение рI оказалось близким к диапазону рН 4.7 – 5.1, ограничивающего значения рI водных растворов щелочного желатина [133, 187].

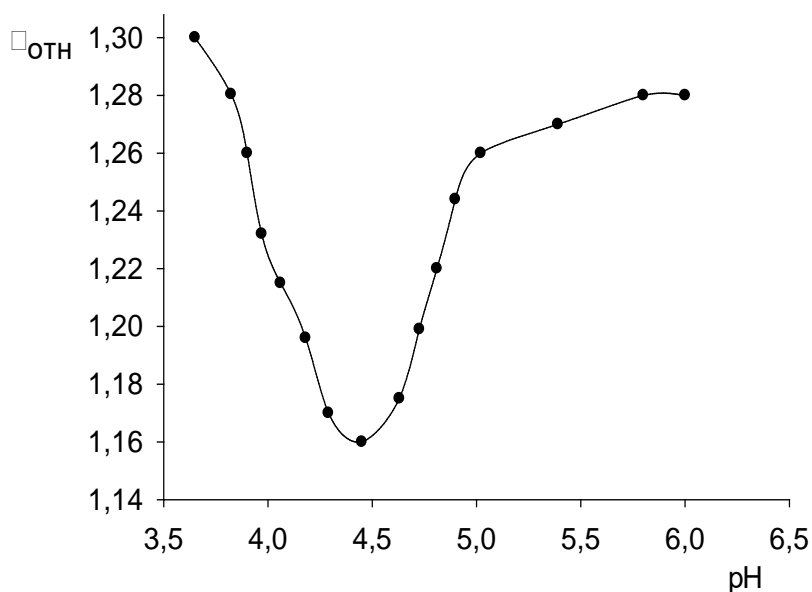


Рис. 3.1. Зависимость относительной вязкости 0,3%-ого раствора желатина, приготовленного из отвержденного геля, от pH.

3.2. Изучение микроструктуры фотопленок

Изучение микроструктуры фотопленок с помощью инвертированного оптического микроскопа Nikon Digital Eclipse Ti-E в режиме 60-ти кратного увеличения показало, что после введения модификаторов структура и морфология отвержденного желатинового геля не меняются, размеры включений, образованных при формировании геля на подложке, остаются неизменными и не превышают 5-8 мкм (рис. 3.2 (2, 3)). Образцы модифицированных пленок равномерно окрашены. Поперечное сканирование фотопленки (рис. 3.2 (1)) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F показало, что реагенты иммобилизованы только в желатиновом слое, толщина которого составляет 20-25 мкм. Неоднородность микроструктуры отвержденного желатинового геля не является мешающим фактором для применения фотопленок в фотометрическом и визуальном тестовом анализе [185].

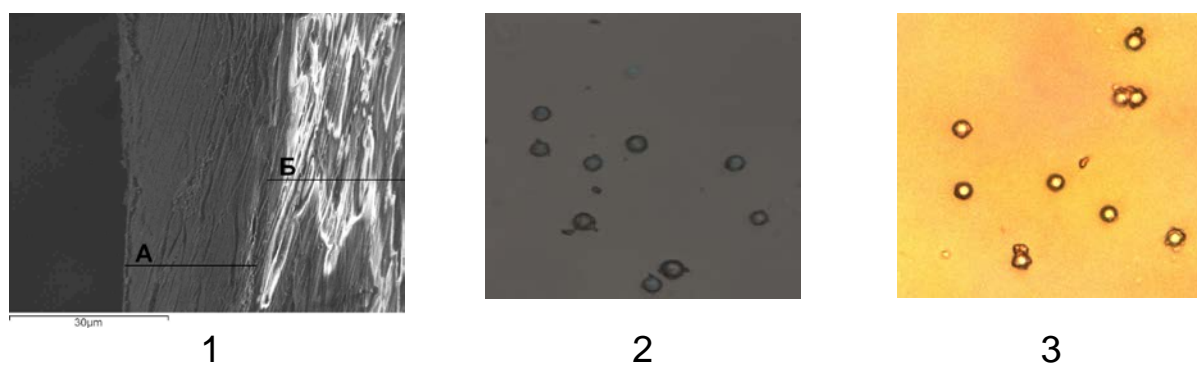


Рис. 3.2. Изображения фотопленок, полученные по данным микроскопических исследований с использованием сканирующего электронного микроскопа (1) и инвертированного оптического микроскопа (2, 3); 1 — изображение поперечного сечения фотопленки (А — слой отвержденного желатинового геля, Б — триацетилцеллюлозная основа); 2, 3 — микроструктура отвержденного желатинового геля до (2) и после (3) иммобилизации реагента.

3.3. Исследование модифицирующего действия желатиновой матрицы на свойства иммобилизованных гидроксиксантовых красителей

Как правило, иммобилизация реагентов на твердой матрице сопровождается изменением их свойств [42, 77, 140, 155-160]. С другой стороны модифицирующее действие среды на свойства реагентов следует учитывать при выборе оптимальных условий иммобилизации.

Стандартным подходом при изучении модифицирующего влияния организованных растворов поверхностно-активных веществ является зондирование исследуемой среды с помощью кислотно-основных индикаторов [161]. Проведенные в работе [134] исследования по изучению поведения некоторых трифенилметановых, сульфоталеиновых и азокрасителей, иммобилизованных в желатиновой пленке, показали, что эффекты среды отвержденного желатинового геля коррелируют с эффектами среды мицеллярных растворов ПАВ.

Для подтверждения и обобщения характера влияния среды отвержденного желатинового геля фотопленок на свойства индикаторов в работе были использованы в качестве спектроскопических зондов гидроксиксантеновые красители – эозин (ЭО), этилэозин (ЭЭО), децилэозин (ДЭО) и децилфлуоресцеин (ДФл).

3.3.1. Выбор условий иммобилизации гидроксиксантеновых красителей в желатиновой пленке

Условия иммобилизации кислотно-основных индикаторов выбирали, учитывая установленное значение рН в изоэлектрической точке и электростатические взаимодействия заряженных форм реагентов с желатиновой матрицей. Иммобилизацию анионных форм ЭО, ЭЭО и ДФл и нейтральной формы ДЭО проводили при рН ниже значения pI (табл. 3.1), т.е. в условиях, когда желатиновая матрица несет положительный заряд. Время контакта (t) бесцветных пленок с растворами индикаторов (табл. 3.1) установили на основании кривых насыщения (рис. 3.3).

Таблица 3.1

Условия иммобилизации ксантеновых красителей в желатиновой пленке

Индикатор	Преобладающая форма	рН	c , моль/л	t , мин
ЭО	HR^-	3	$1 \cdot 10^{-4}$	60
ЭЭО	R^-	2	$1 \cdot 10^{-4}$	30
ДФл	HR^-	3	$1 \cdot 10^{-4}$	60
ДЭО	HR	1	$1 \cdot 10^{-5}$	30

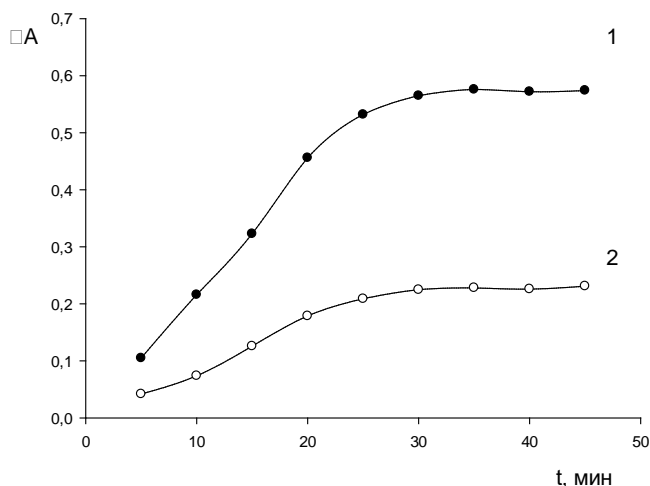


Рис. 3.3. Зависимость поглощения желатиновых пленок от времени их выдерживания в растворах индикаторов: 1 – $c(\text{ЭЭО})=5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 2, $\lambda=543$ нм; 2 – $c(\text{ДЭО})=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 1, $\lambda=545$ нм.

В ходе исследования было установлено, что в пленке удерживаются как кислотная, так и основная формы индикаторов, по-разному ее окрашивая (табл. 3.2) [188-190]. При значениях рН выше 4.5 (рI) анионные формы ЭО и ЭЭО вымывались из отрицательно заряженной желатиновой матрицы. Аналогичную закономерность наблюдали в работе [191] при изучении связывания эозина Y с альбумином. В щелочной среде (рН 9) белок не окрашивался, поскольку в этих условиях за счет диссоциации аминокислотных остатков макромолекулы белка имели преимущественно отрицательный заряд, а краситель находился в виде дианиона. Другие авторы, напротив, наблюдали связывание анионной формы индикатора бенгальского розового положительно заряженной поверхностью белка [192]. Анионные формы индикаторов п-нитрофенола, бромкрезолового фиолетового, хлорфенолового красного, бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого связывались нейтральной и положительно заряженной поверхностью мицелл оксида додецилдиметилдиамина [193].

В наших исследованиях анионные формы индикаторов ДФл и ДЭО не вымывались из желатиновой матрицы при значениях рН, превосходящих рI.

Это связано с наличием в структуре длинного углеводородного радикала, ответственного за гидрофобные взаимодействия красителей с незаряженными фрагментами молекул желатина.

Таблица 3.2

**Цвет пленок с иммобилизованными индикаторами
при разных значениях pH**

Индикатор	pH	Цвет пленки
ЭО	< 1.5	бесцветная
	2.0	светло-розовый
	3.0 – 4.5	розовый
ЭЭО	< 0.5	желто-оранжевый
	1.0	оранжевый
	2.0 – 4.5	розовый
ДФл	< 2.0	желтый
	2 – 10	от желтого к малиновому
	> 10	малиновый
ДЭО	< 0.5	желтый
	1.0	оранжевый
	> 2.0	розовый

3.3.2. Спектральные характеристики индикаторов в желатиновой пленке

Максимумы поглощения кислой и основной форм всех индикаторов, иммобилизованных в желатиновой пленке, сместились по сравнению с их водными растворами. На рис. 3.4 – 3.7 сопоставлены спектры поглощения сопряженных форм индикаторов в пленке и в водных растворах [188].

Спектры поглощения кислотных форм всех индикаторов не имели ярко выраженного максимума и характеризовались низкой интенсивностью

поглощения. Для кислой формы ЭЭО наблюдали незначительное гипсохромное смещение максимума поглощения по сравнению с его водным раствором, для ДФл – батохромный сдвиг λ_{\max} (табл. 3.3).

Нейтральная форма эозина (H_2R), иммобилизованная в пленке, не окрашена (рис. 3.4). Это свидетельствует о сдвиге таутомерного равновесия для нейтральной формы индикатора в сторону бесцветного лактона (рис. 3.8). Спектры поглощения анионных форм R^{2-} и HR^- эозина практически совпадают, поэтому сигналы от этих частиц невозможно было разделить.

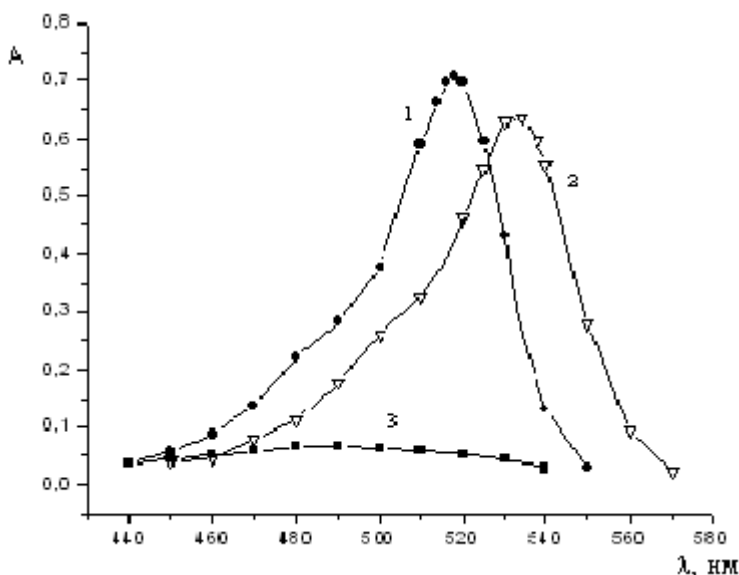


Рис. 3.4. Спектры поглощения формы R^{2-} (1, 2) и формы H_2R (3) эозина в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЭО (1, 3) и в пленке (2).

Направление смещения полос поглощения анионной формы децилфлуоресцеина в желатиновой пленке совпадает с направлением сдвига λ_{\max} в мицеллярных растворах ПАВ (табл. 3.3). Так в мицеллярном растворе ЦПХ $\Delta\lambda_{\max}$ для R^- формы ДФл составляло 18 нм, а мицеллярном растворе ДСН – 9 нм [194]. Близость значений λ_{\max} индикаторов в желатиновой пленке

и в мицеллярных растворах позволяет предположить, что микроокружение красителей в двух средах подобно.

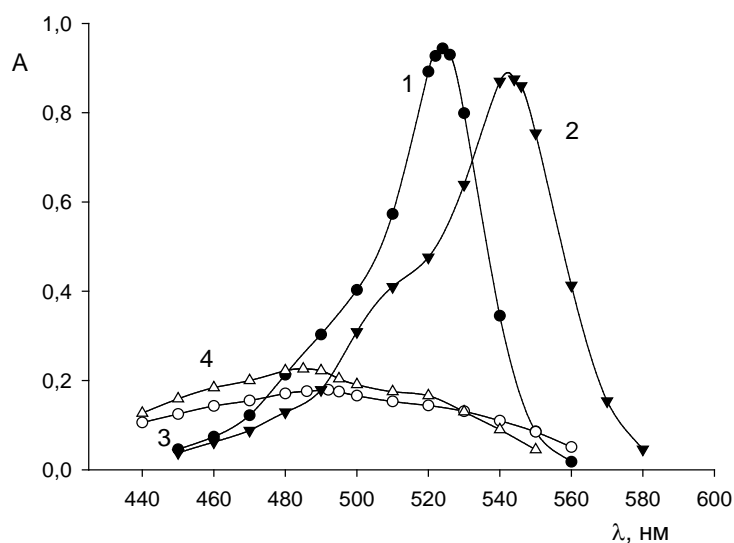


Рис 3.5. Спектры поглощения формы R^- (1, 2) и формы HR (3, 4) этилэозина в растворах $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЭЭО (1, 3) и в пленке (2, 4).

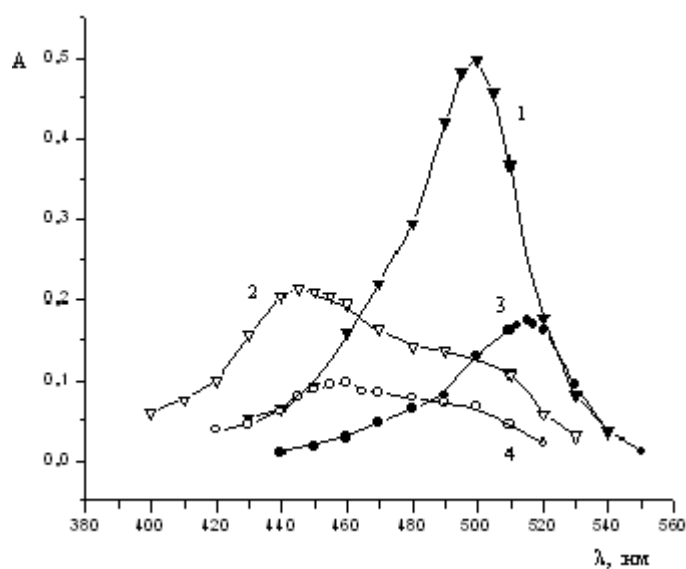


Рис. 3.6. Спектры поглощения формы R^- (1, 3) и формы HR (2, 4) децилфлуоресцеина в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ДФл (1, 2) и в пленке (3, 4).

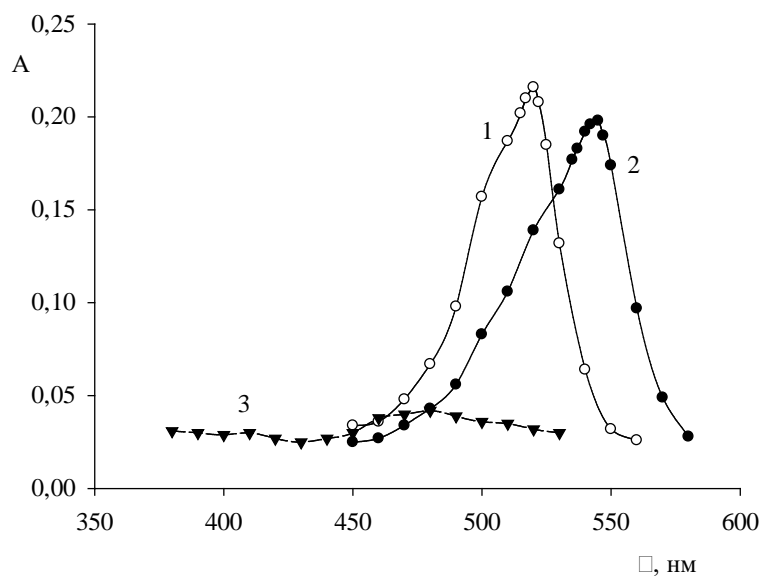


Рис. 3.7. Спектры поглощения формы R^- (1, 2) и формы HR (3) децилэозина в растворах $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ДЭО(1) и в пленке (2, 3).

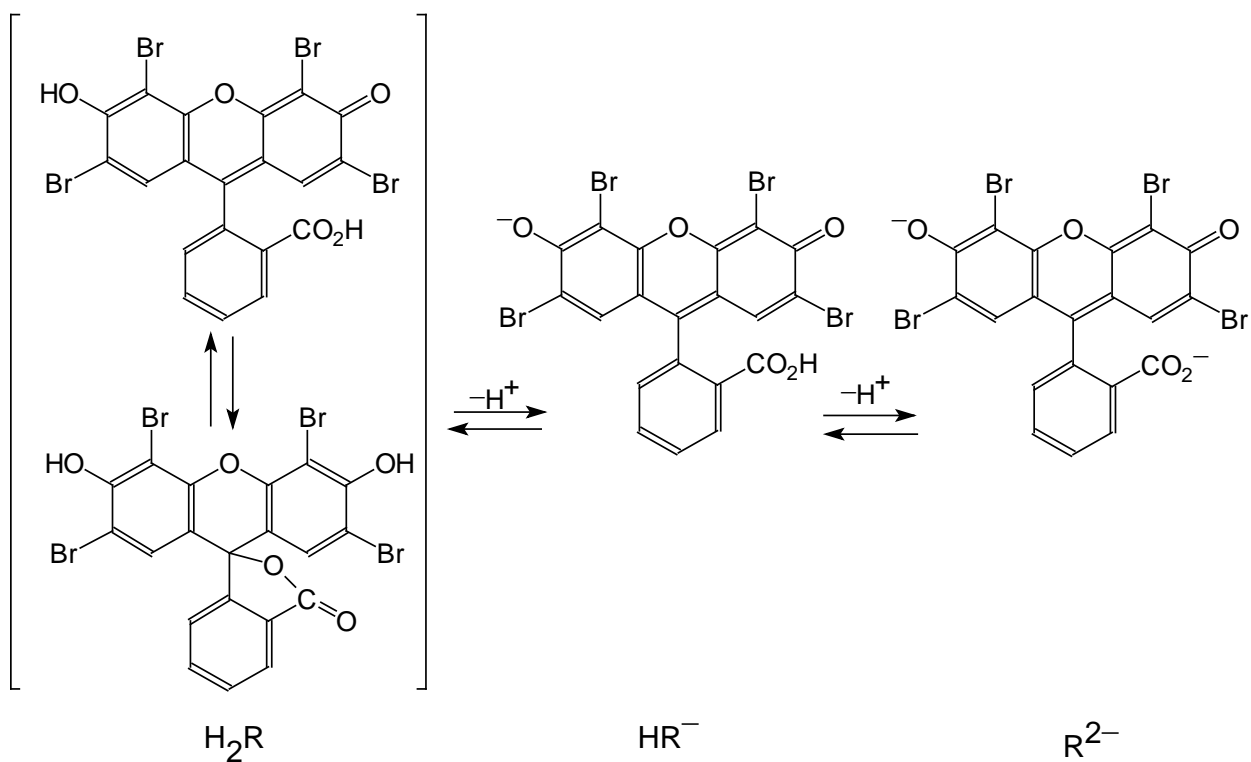


Рис. 3.8. Схема протолитических равновесий эозина.

Батохромный сдвиг полос поглощения на 10 нм ранее уже наблюдали для анионных форм эозина и этилэозина, иммобилизованных в желатиновом слое фотопластинок фирмы Agfa (Agfa Gevaert graphic gelatine film, 61101508) [138].

Изменение спектральных характеристик индикаторов при переходе из растворов в пленку является доказательством межмолекулярных взаимодействий красителей со средой желатинового геля. В то же время небольшие значения $\Delta\lambda_{\max}$ (10-20 нм) свидетельствуют о сходстве состояний реагентов в растворе и гидратированной желатиновой среде.

Таблица 3.3

Значения λ_{\max} сопряженных форм индикаторов в пленке и водно-спиртовых¹ растворах

Индикатор	Кислотная форма			Основная форма		
	$\lambda_{\max}^{\text{желатин}}$	$\lambda_{\max}^{H_2O}$	$\Delta\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}^{\text{желатин}}$	$\lambda_{\max}^{H_2O}$	$\Delta\lambda_{\max}$
ДФЛ (HR)	460	445	15	515	495	20
ДЭО (HR)	480	—	—	545	520	25
ЭЭО (HR)	482	492	-10	543	520	23
ЭО (HR ⁻)	~535	518	17	534	515	19
ЭО (H ₂ R)	бесцветная	—	—	~535	518	17

¹ 8% этанола

3.3.3. Влияние среды отвержденного желатинового геля на протолитические свойства иммобилизованных индикаторов

Оценку значений констант протолитических равновесий (рис. 3.8, 3.9) для иммобилизованных индикаторов проводили на основании зависимостей светопоглощения модифицированных пленок от pH растворов, в которые погружали пленки (рис. 3.10 – 3.13).

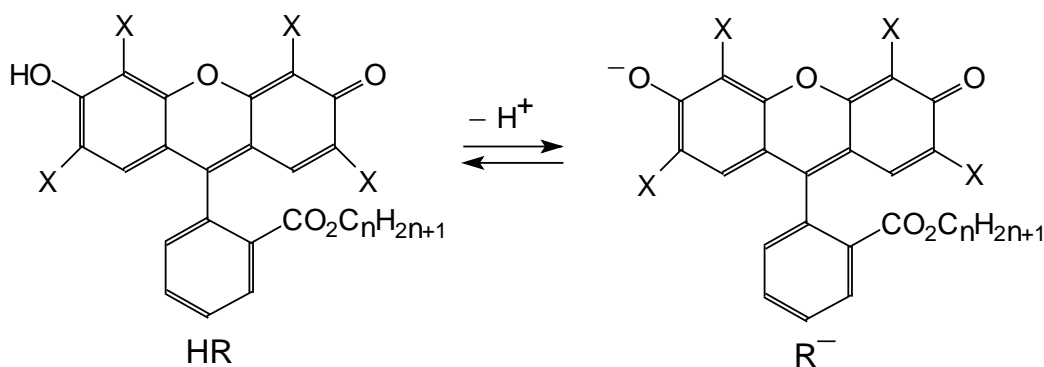


Рис. 3.9. Схема диссоциации этилэозина ($X = \text{Br}$, $n = 2$), н-децилэозина ($X = \text{Br}$, $n = 10$), н-децилфлуоресцеина ($X = \text{H}$, $n = 10$).

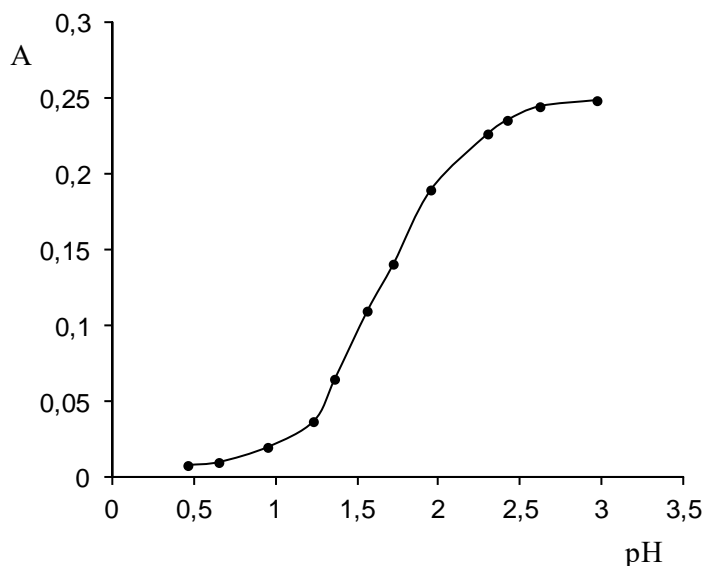


Рис. 3.10 Зависимость поглощения этилэозина, иммобилизованного в желатиновой пленке, от pH раствора при $\lambda = 543$ нм ($I = 0.05$ моль/л, NaCl).

Для эозина (рис. 3.11) наблюдали перекрывание двух ступеней диссоциации, поэтому расчет констант кислотности и проводили с использованием программы CLINP [196], обрабатывая данные трех экспериментальных серий. В каждой серии измерений готовили новый набор растворов и использовали новые образцы пленок с иммобилизованным индикатором. Для остальных индикаторов расчет pK_a^{ac} вели по уравнению (1.1), находя значения A_R и A_{HR} по ординатам горизонтальных

участков зависимости светопоглощения модифицированных пленок от pH растворов (рис. 3.10, 3.11, 3.12). Для каждого индикатора было получено 20-30 значений констант, которые усредняли [188, 195].

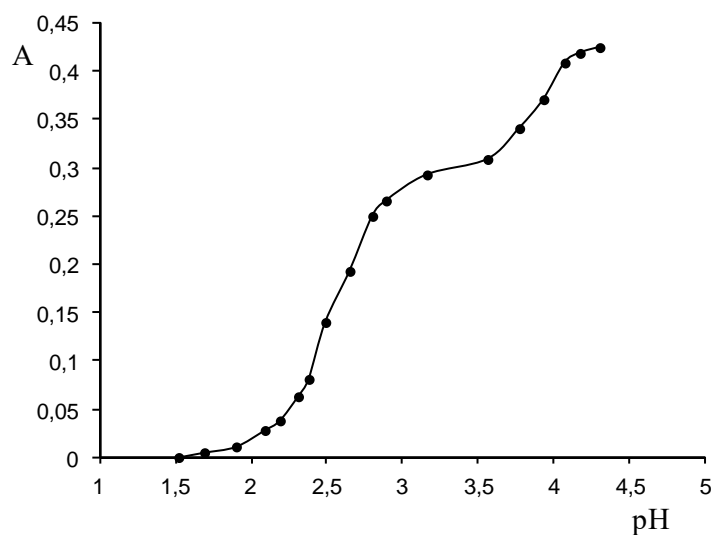


Рис. 3.11. Зависимость поглощения эозина, иммобилизованного в желатиновой пленке, от pH раствора при $\lambda = 534$ нм ($I=0.05$ моль/л).

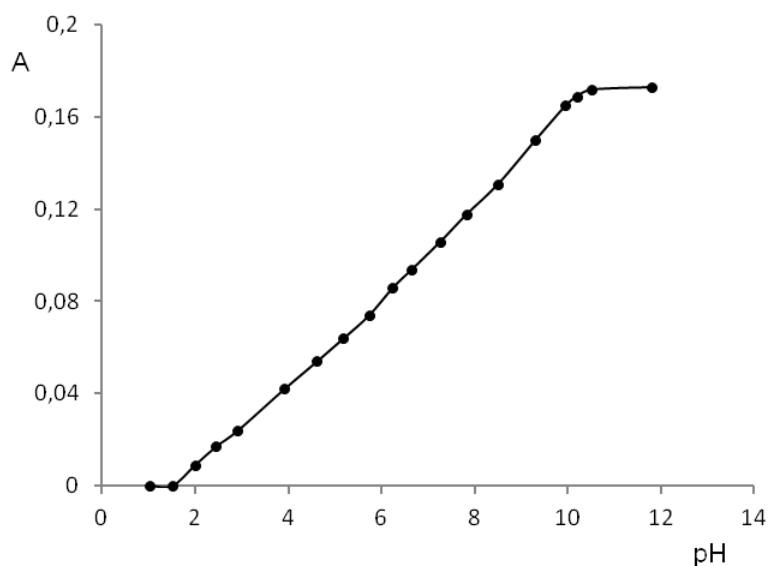


Рис. 3.12 Зависимость поглощения децилфлуоресцеина, иммобилизованного в желатиновой пленке, от pH раствора при $\lambda = 515$ нм ($I=0.05$ моль/л).

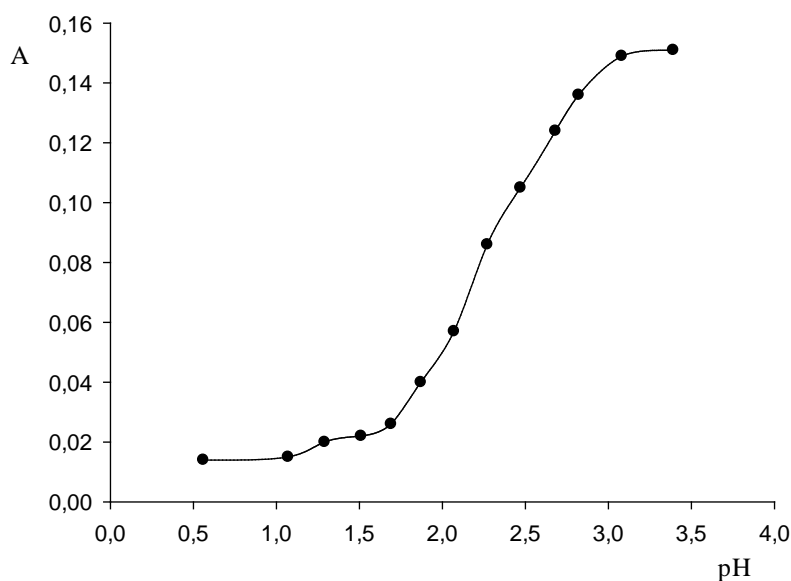


Рис. 3.13. Зависимость поглощения децилэозина, иммобилизованного в желатиновой пленке, от pH раствора при $\lambda = 545$ нм ($I=0.05$ моль/л).

В табл. 3.4 приведены значения кажущихся констант диссоциации индикаторов ЭО (0/-) и ЭЭО в двухфазной системе вода/желатиновая пленка и указаны значения эффектов среды (ΔpK_a). Под эффектом среды понимали разность значений pK_a индикаторов в пленке и в водном растворе. В водных растворах оба индикатора диссоциируют при $pH < pI$. При иммобилизации в желатиновой пленке показатели констант диссоциации уменьшились по сравнению с водными растворами, а константы при этом увеличились примерно в 2 раза. Наблюдаемый эффект согласуется с уравнением, которое используют при исследовании протолитических равновесий индикаторов в лиофильных гетерогенных системах [161]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} - \frac{\psi F}{2,302RT} \quad (3.1)$$

(γ_i – коэффициенты переноса из воды в псевдофазу).

Значение pK_a должно снижаться в случае положительного электрического потенциала поверхности желатина (ψ).

Обнаруженные изменения pK_a коррелируют с эффектами, которые наблюдались для тех же индикаторов в растворах КПАВ [161].

Таблица 3.4

Значения pK_a^{ac} эозина и этилэозина и эффекты

среды ($\Delta pK_a = pK_a^{ac} - pK_a^w$)

Индикатор	Тип заряда	pK_a^w	pK_a^{ac} (Желатиновый гель)	ΔpK_a	
				Желатиновый гель	Мицеллярный раствор ЦПХ [161]
ЭО	0/–	2.7 [161]	2.54±0.17	-0.23	-2.17
ЭО	–/2–	3.64 [161]	4.48±0.16	0.84	-0.82
ЭЭО	0/–	1.9 [161]	1.66±0.09	-0.24	-1.9

Увеличение значения показателя второй константы ионизации ЭО, вместо его ожидаемого уменьшения, можно объяснить близостью исследуемой области значений pH к изоэлектрической точке желатина. При pH ~ 4.5 суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы близок к нулю, и наблюдаемый эффект влияния желатина на pK_a индикатора аналогичен влиянию неионогенных ПАВ (в растворах НПАВ сила кислот снижается) [161].

Особенный интерес вызвало изучение кислотных свойств децилэозина и децилфлуоресцеина. Исследование протолитических равновесий данных красителей в водных растворах усложнено из-за их низкой растворимости. Поэтому значения pK_a^w индикаторов принимают равными соответствующим значениям для короткоцепочечных производных эозина и флуоресцеина – этилэозина ($pK_a^w = 1.9$) и этилфлуоресцеина ($pK_a^w = 6.31$) [161]. Благодаря наличию длинного гидрофобного радикала индикаторы ДЭО и ДФл

удерживались в желатиновой матрице на всем диапазоне рН. Ожидаемое влияние желатина при $pH < 4.5$ должно было проявляться аналогично влиянию мицеллярных растворов катионных ПАВ, а при $pH > 4.5$ – анионных ПАВ. Что мы и наблюдали в случае ДФл: значение pK_a уменьшалось при $pH < 4.5$ и увеличивалось при $pH > 4.5$. Изменение абсолютного значения ΔpK_a^a (рис. 3.14) связано с изменением суммарного заряда желатинового массива [188, 197]. При исследовании поведения ДФл в пленках Ленгмюра-Блоджетт было обнаружено аналогичное нетипичное для кислотно-основных индикаторов поведение ДФл [198, 199]. Подобные явления могут быть связаны как со множественностью мест локализации индикатора в пленке, так и с наличием островковых участков чистого красителя.

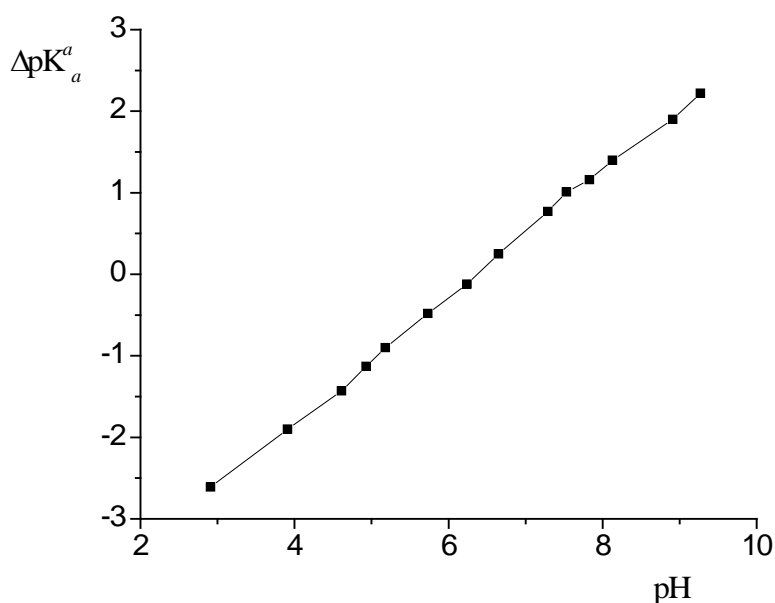


Рис. 3.14. Зависимость значений ΔpK_a^a децилфлуоресцеина от pH в двухфазной системе вода/желатиновая пленка ($I=0.05$ моль/л)

В случае ДЭО такой эффект не наблюдали (рис. 3.13) из-за того, что константа ионизации данного индикатора находится далеко от изоэлектрической точки желатина. Оцененное значение pK_a^{ac} красителя,

иммобилизованного в желатиновой матрице, составило 2.23 ± 0.08 . Сопоставление эффектов среды в данном случае некорректно из-за отсутствия точных значений pK_a^w индикатора.

Выводы к разделу 3

Изоэлектрическая точка отвержденного желатинового геля, входящего в состав фотографических пленок соответствует значению $pH 4.5 \pm 0.1$, что согласуется со значениями pH водных растворов щелочного желатина. В соответствии с представлениями об электростатическом характере процесса иммобилизации реагентов в желатиновой среде при pH выше установленного значения в желатиновый слой фотопленки могут быть внедрены катионные формы реагентов, а при pH ниже 4.5 – анионные. Данные представления были подтверждены экспериментально при иммобилизации гидроксиксантовых красителей в матрице полимера. Анионные формы эозина и этилэозина проникали в желатиновую матрицу только при $pH < 4.5$.

Индикаторы *n*-децилфлуоресцеин и *n*-децилэозин, содержащие длинный гидрофобный радикал, удерживаются в желатиновых пленках независимо от значения pH . Таким образом, при выборе условий иммобилизации реагентов следует учитывать не только электростатические, но и гидрофобные взаимодействия реагентов с желатиновым гелем.

При иммобилизации красители проникают только в желатиновый слой фотопленок, равномерно распределяясь в массиве полимера.

Спектральные характеристики красителей при иммобилизации в пленках изменяются несущественно, что свидетельствует о сходстве состояний реагентов в растворах и гидратированном желатиновом геле.

Модифицирующее действие, оказываемое средой отвержденного желатинового геля на кислотно-основные характеристики ксантовых красителей, аналогично эффектам среды в мицеллярных растворах ПАВ. При $pH < 4.5$ желатин ведет себя как КПАВ, усиливая кислотные свойства

индикаторов, при $\text{pH} > 4.5$ – подобно АПАВ усиливает основные характеристики реагентов. Вблизи изоэлектрической точки влияние желатиновой матрицы аналогично влиянию НПАВ.

Желатиновые пленки с иммобилизованными гидроксиксантоновыми красителями могут быть использованы для фотометрического контроля pH водных сред. При этом приоритет следует отдать индикаторным пленкам с иммобилизованным ДФл, индикаторное отношение которого меняется в необычно широком интервале pH – от 2 до 10, цвет пленок при этом постепенно меняется от желтого к малиновому.

РАЗДЕЛ 4

ЖЕЛАТИНОВЫЕ ПЛЕНКИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Контроль содержания ионов переходных металлов в объектах окружающей среды — одна из основных задач неорганического анализа. Подтверждением этого являются многочисленные исследования, направленные на разработку новых методик определения, в том числе с использованием твердофазных комплексообразующих реагентов [1]. Содержание большинства ионов металлов, в частности, Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , относится к показателям качества вод, подлежащим обязательному аналитическому контролю [166, 167].

Для создания металлоиндикаторных желатиновых пленок в данной работе были выбраны реагенты, хорошо зарекомендовавшие себя в классическом спектрофотометрическом анализе: нитрозо-R-соль, нитхромазо, эриохромцианин R, ализариновый красный S, пирокатехиновый фиолетовый.

4.1. Выбор оптимальных условий иммобилизации комплексообразующих реагентов и металлокомплексов в желатиновой пленке

Металлоиндикаторы эриохромцианин R, пирокатехиновый фиолетовый, ализариновый красный S, нитрозо-R-соль и нитхромазо — реагенты, в молекулы которых входят заместители, способные участвовать в протолитических равновесиях. В зависимости от кислотности среды индикаторы могут существовать в растворах в разных протонированных формах. На рис. 4.1-4.4 представлены схемы протолитических равновесий и долевые диаграммы распределения протонированных форм индикаторов, в

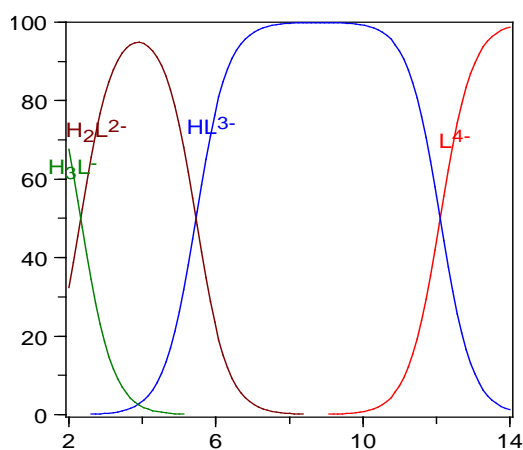
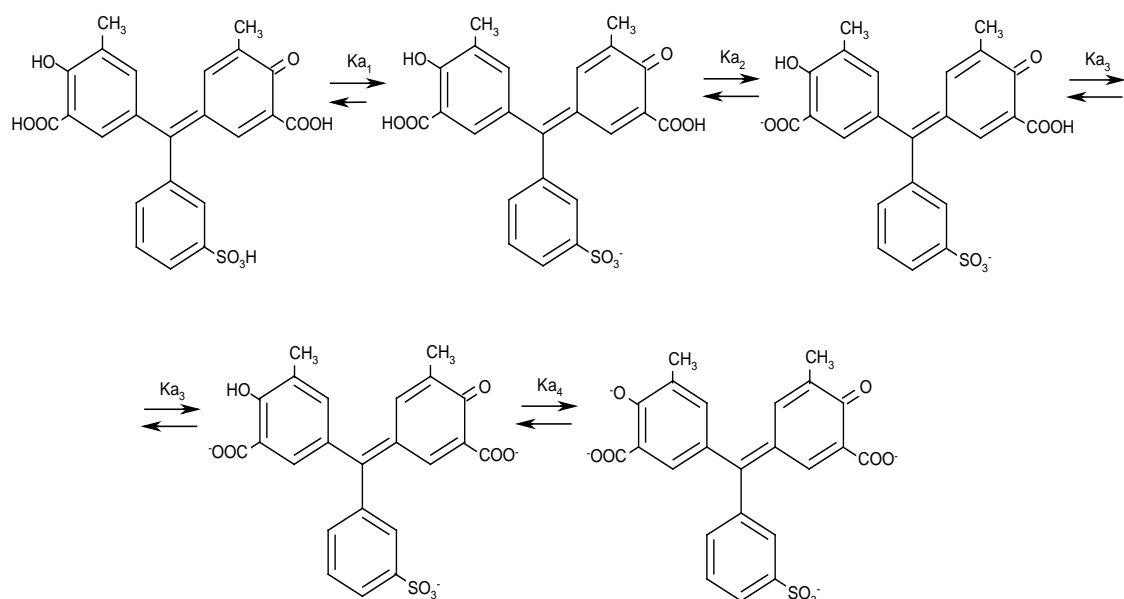


табл. 4.1 указаны диапазоны pH областей преобладания ионных форм реагентов и значения длины волны их максимального поглощения (λ_{\max}). Сведения о поведении индикаторов в растворах, в том числе условия образования комплексов с ионами металлов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , позволили выбрать условия иммобилизации реагентов в желатиновой пленке.



(a)

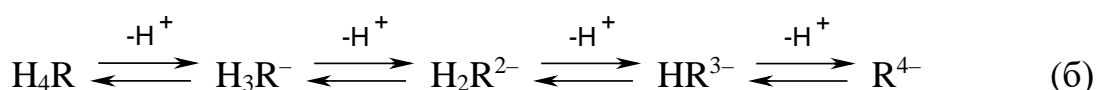


Рис. 4.1. Схемы протолитических равновесий (а, б [200]) и долевая диаграмма распределения протонированных форм эриохромцианина R в зависимости от pH раствора ($K_{a1} > 0.1$, $K_{a2} = 10^{-2.32}$, $K_{a3} = 10^{-5.45}$, $K_{a4} = 10^{-12.1}$ ($I = 0.1$ моль/л) [201]).

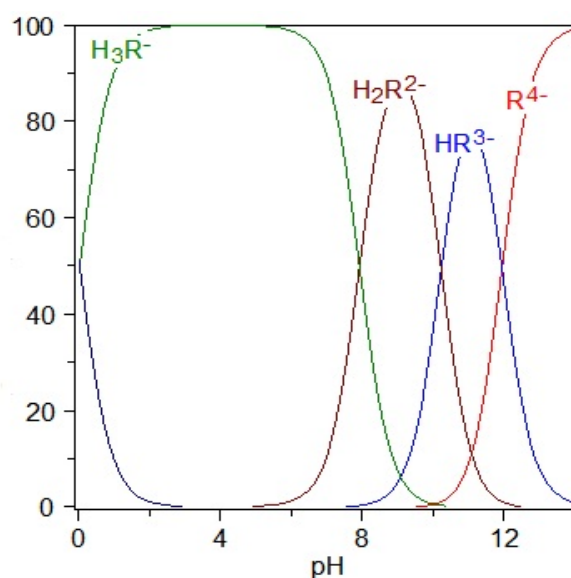
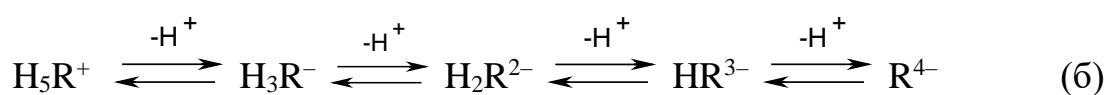
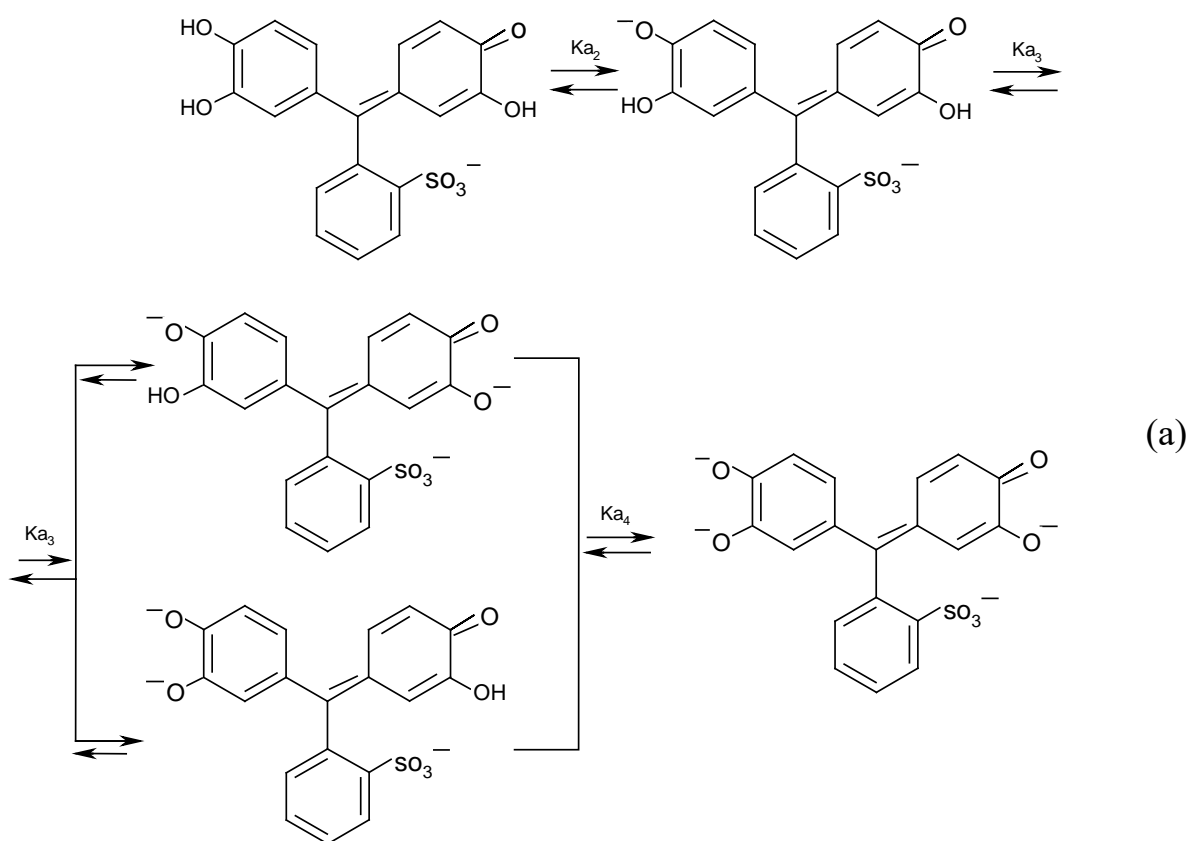


Рис. 4.2. Схемы протолитических равновесий (а, б [202]) и долевая диаграмма распределения протонированных форм пирокатехинового фиолетового в зависимости от рН раствора ($K_{a2}=10^{-7.82}$, $K_{a3}=10^{-9.76}$, $K_{a4}=10^{-11.73}$ [202]).

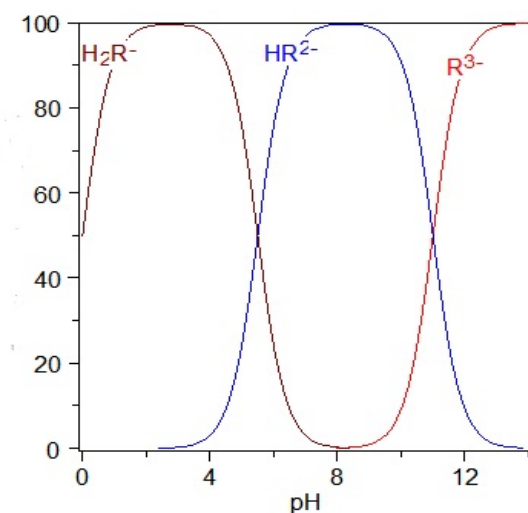
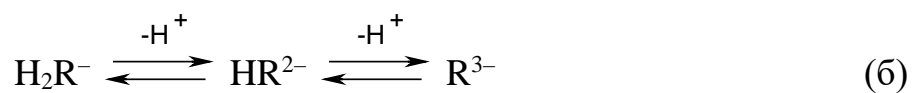
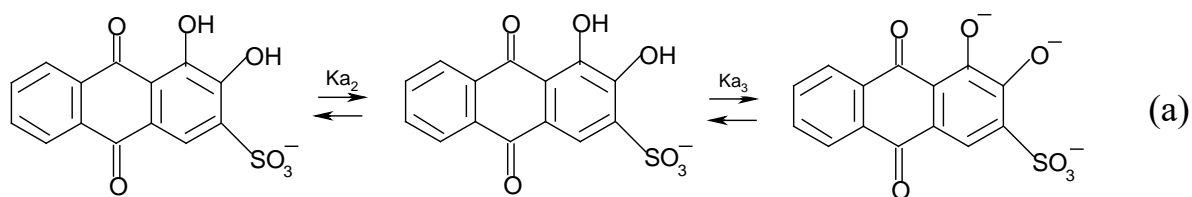


Рис. 4.3. Схемы протолитических равновесий (а, б) и долевая диаграмма распределения протонированных форм ализаринового красного S в зависимости от pH раствора ($K_{a2}=10^{-5.5}$, $K_{a3}=10^{-11.0}$ [203]).

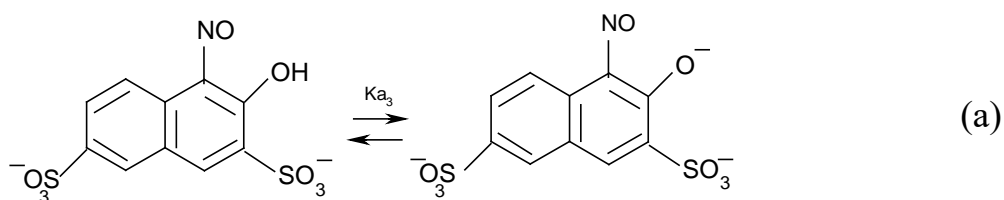


Рис. 4.4. Схемы диссоциации протонированной формы нитрозо-Р-соли ($K_{a1}>0.1$, $K_{a2}>0.1$, $K_{a3}=(10^{-7.89}-10^{-6.57})$ [204]).

Таблица 4.1

Условия преобладания ионных форм металлоиндикаторов в растворах и значения длины волны их максимального поглощения

Реагент	Форма реагента	pH	λ_{\max} , нм
ЭХЦ [201]	H_3R^-	1 – 2	480
	H_2R^{2-}	3 – 5	515
	HR^{3-}	6 – 11	430
	R^{4-}	>12	580
ПКФ [202]	H_3R^-	1 – 7	450
	H_2R^{2-}	8 – 9.5	600
	HR^{3-}	10.5 – 11.5	650
	R^{4-}	>13	690
АК S [203]	H_2R^-	<5	420
	HR^{2-}	6 – 10	525
	R^{3-}	>11.5	555
НРС [204, 205]	HR^{2-}	<6	370-380
	R^{3-}	>8	425

В ходе исследования установили, что анионные формы металлоиндикаторов извлекаются в пленку только в кислой среде при $pH < 4.5$ ($pH < pI$), окрашивая ее в соответствующий цвет (табл. 4.1); при $pH \geq 4.5$ пленки остаются бесцветными, т.к. индикаторы не проникают в желатиновый слой. Такое поведение металлоиндикаторов согласуется с электростатической природой взаимодействия заряженных частиц с желатиновой матрицей: анионные формы реагентов эффективно сорбируются только положительно заряженной желатиновой матрицей при $pH < pI$.

Оптимальные значения pH иммобилизации в пленке индикаторов НРС, АК, нитхромазо и их металлокомплексов выбрали на основании зависимостей, представленных на рис. 4.5–4.8.

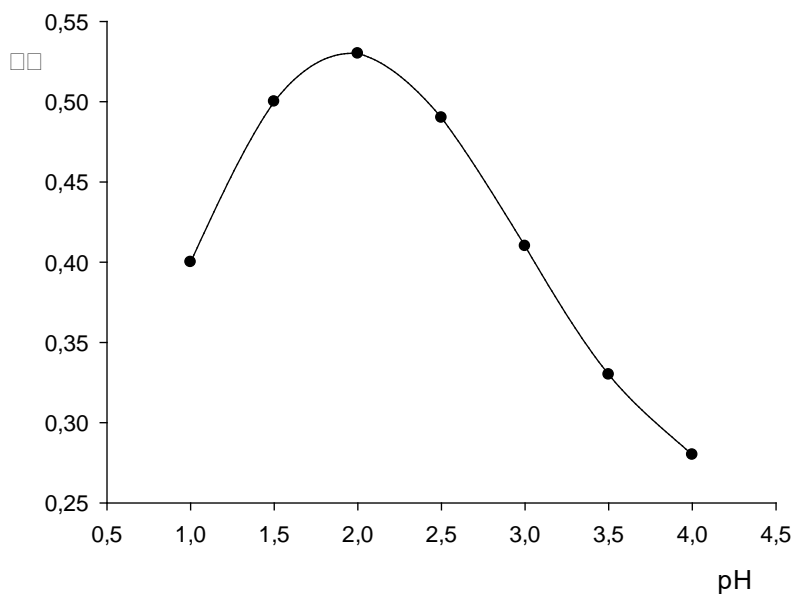


Рис. 4.5. Зависимость поглощения при $\lambda=370$ нм индикаторных пленок с иммобилизованной НРС от кислотности раствора реагента ($t=20$ мин, $c(\text{НРС})=1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

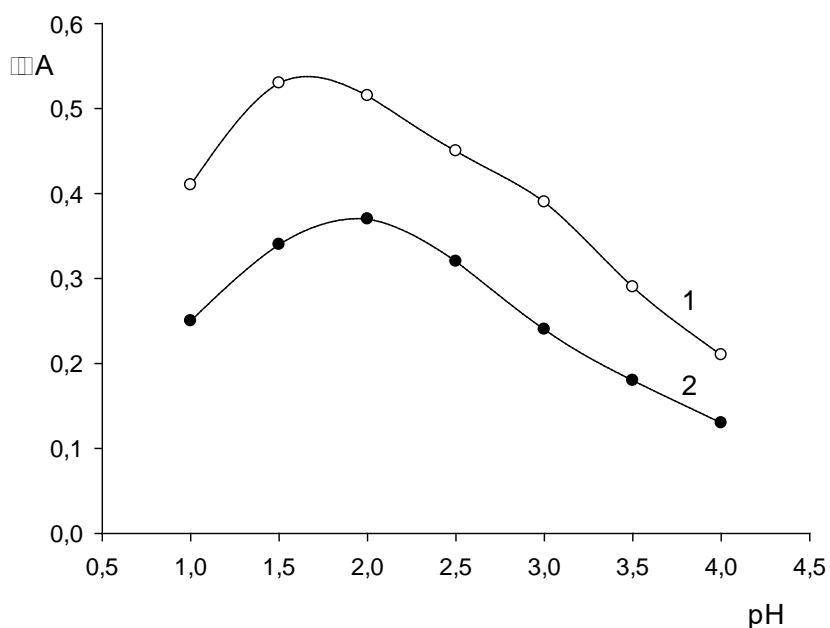


Рис. 4.6. Зависимость поглощения индикаторных пленок с иммобилизованными индикаторами нитхромазо (1) и АК (2) от кислотности растворов реагентов (1 — $\lambda=590$ нм, $c(\text{нитхромазо})=3.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t=20$ мин; 2 — $\lambda=435$ нм, $c(\text{АК})=5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t=20$ мин).

Из литературных данных известно, что преимущественное комплексообразование НРС с ионами металлов происходит при pH 5–8. Максимальный выход комплекса реагента с Co(II) соответствует pH 6, при этом Co(II) окисляется до Co(III). Образующийся комплекс состава 1 : 3 очень устойчив и кинетически инертен [178, 206]. Максимальный выход комплексов Cu(II) с НРС наблюдается при pH 6.5–7.9, Fe(III) — при pH 5.6–8.3, Ni(II) — при pH 7.2–8.5. В этих условиях ионы металлов могут образовывать комплексы различного состава: Ni^{2+} — 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3; Cu^{2+} — 1 : 1, 1 : 2; Fe^{3+} — 1 : 1 [207-209]. Указанная выше кислотность растворов не могла быть выбрана для проведения реакции комплексообразования металлов с реагентом в пленке, т.к. при pH 5–8 анионные формы реагента (HR^{2-} и R^{3-}) и отрицательно заряженные комплексы металлов не извлекаются в желатиновый гель. Было установлено, что при погружении пленок с иммобилизованным реагентом (НРС-пленки) в кислые растворы солей металлов (pH < 4.5) их цвет изменялся с желтого на красно-коричневый в случае взаимодействия НРС с ионами Co^{2+} , на зеленый при взаимодействии с ионами Fe^{3+} , на желто-коричневый — с ионами Ni^{2+} или Cu^{2+} . Максимальное развитие окраски продуктов индикаторной реакции наблюдали при pH 2-3 (рис. 4.7) [184, 185]. Этот диапазон pH был оптимальным для комплексообразования НРС с ионами металлов в желатиновом слое фотопленок марки Inford-FP4 Plus и на поверхности оксида алюминия [210, 211].

Ализариновый красный взаимодействует с ионами Al^{3+} в растворе при pH 2.5–4 [203], в желатиновом геле максимальный выход комплекса наблюдали в более узком диапазоне pH — 3.0–3.7 (рис. 4.8). При такой кислотности в растворах соли металла желтые пленки с АК (АК-пленки) становились красными вследствие образования комплекса [185, 212].

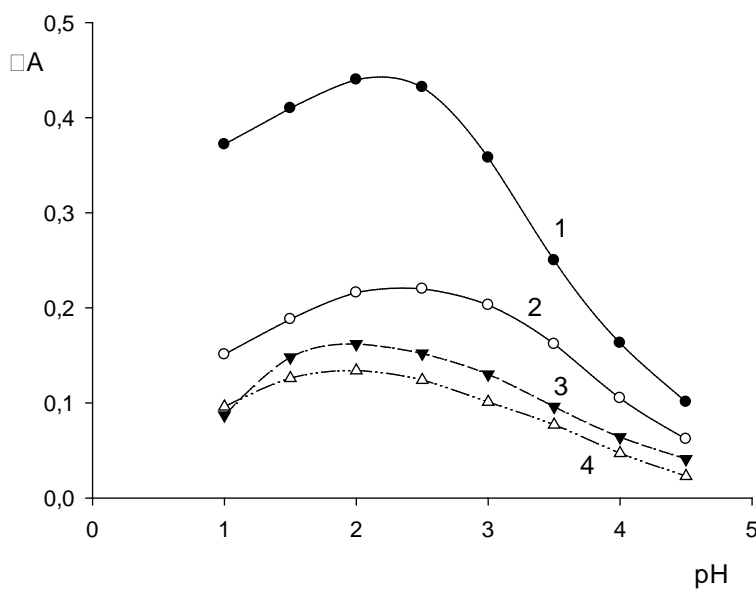


Рис. 4.7. Зависимость поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов НРС с Co(II) (1; $\lambda=430$ нм), Fe(III) (2; $\lambda=720$ нм), Cu(II) (3; $\lambda=495$ нм), Ni(II) (4; $\lambda=475$ нм) от кислотности растворов.

$$c(\text{Co}^{2+}) = c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

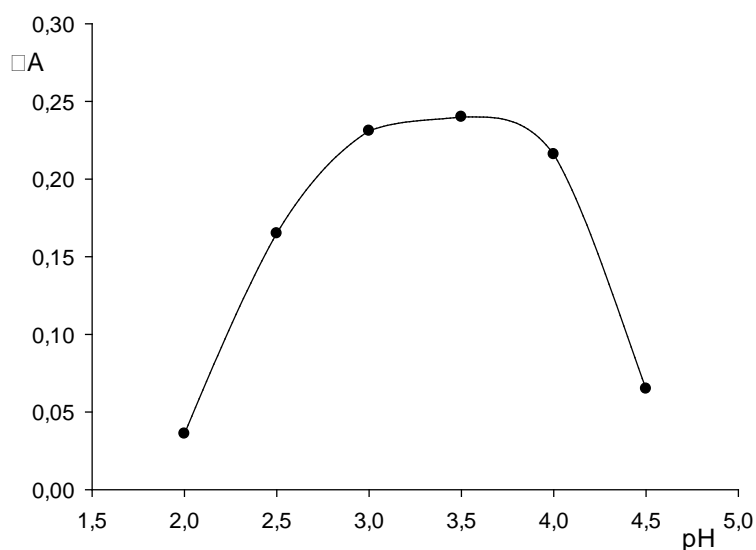


Рис. 4.8. Зависимость поглощения иммобилизованного в желатиновой пленке комплекса АК с Al(III) от кислотности раствора.

$$(c(\text{Al}^{3+}) = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } \lambda = 505 \text{ нм})$$

Нитхромазо извлекали в желатиновые пленки в кислой среде. Наиболее удачные, равномерно окрашенные в синий цвет пленки получали, если концентрация HCl в модифицирующем растворе была 0.03 моль/л (рН 1.5). Применение раствора реагента в 10%-ой уксусной кислоте (как это предлагалось авторами [142]) приводило к появлению разводов и пятен на пленках. Известно, что нитхромазо образует комплексы с ионами Ba^{2+} и Sr^{2+} в водно-ацетоновых растворах при рН водной фазы 2–3 [213, 214]. Водно-ацетоновые растворы металлов заменили на 5%-ые водно-этанольные с рН 1.5. Присутствие спирта улучшило качество окраски пленок.

Эриохромцианин R с ионами Al^{3+} образует в водных растворах преимущественно комплексы красно-фиолетового цвета состава 1:1. Фотометрическое определение Al(III) в водных объектах ведут при рН 6 и $\lambda_{\text{max}}=535$ нм [180] или при рН 5.4 и $\lambda_{\text{max}}=536\text{--}540$ нм [183]. Пирокатехиновый фиолетовый в слабощелочной среде при рН 6.5–7.2 образует комплекс с алюминием синего цвета ($\lambda_{\text{max}}=580$ нм) состава 1:2 [215].

При погружении окрашенных индикаторных пленок с иммобилизованными ЭХЦ и ПКФ (ЭХЦ- и ПКФ-пленки) в растворы $\text{Al(NO}_3)_3$ при рН 5–7 пленки обесцвечивались — анионы реагентов и отрицательно заряженные комплексы вымывались из желатиновой матрицы. Введение катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) в растворы $\text{Al(NO}_3)_3$, ЭХЦ и ПКФ привело к стабилизации реагентов и комплексов в желатиновой пленке в нужном диапазоне рН. Это произошло, с одной стороны, в результате гидрофобизации желатиновой матрицы — катионы ПАВ частично экранировали отрицательно заряженные функциональные группы макромолекул желатина, с другой стороны, в результате нейтрализации в пленке заряда реагентов и комплексов. При погружении в водно-мицеллярный раствор $\text{Al(NO}_3)_3$ оранжевые ЭХЦ-ЦПХ-пленки становились синими, светло-зеленые ПКФ-ЦПХ-пленки — сине-зелеными [212, 216–219].

Оптимальное время иммобилизации реагентов и комплексов в желатиновой пленке определяли на основании кинетических зависимостей – изменения поглощения индикаторных пленок от времени их выдерживания в растворах реагентов (рис. 4.9–4.11). Было установлено, что максимальное извлечение в пленку металлоиндикаторов происходит через 20–30 мин, ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} — через 3 мин, остальных ионов металлов — через 20 мин [185]. В табл. 4.2 указаны оптимальные условия получения равномерно окрашенных индикаторных пленок.

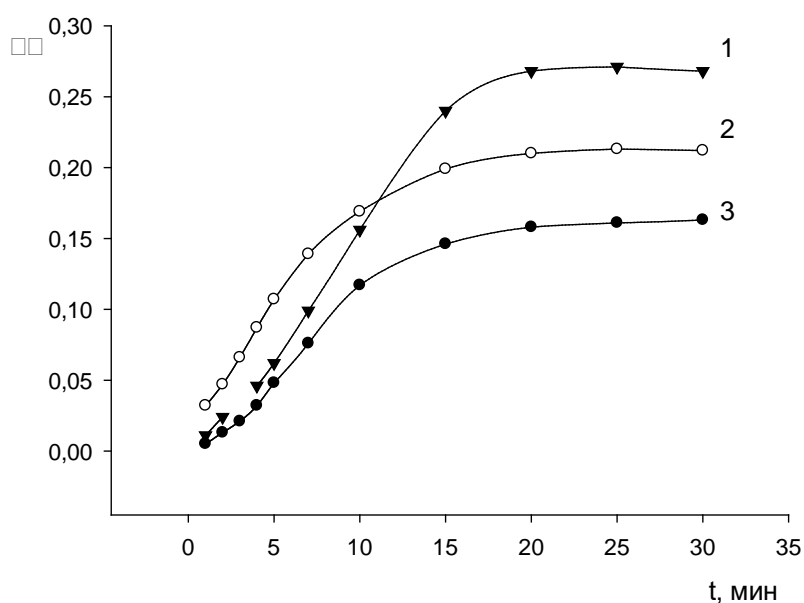


Рис. 4.9. Зависимость поглощения индикаторных пленок от времени их выдерживания в растворах реагентов НРС (1), ПКФ (2) ЭХЦ (3):

1 — $c(\text{НРС})=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda=410$ нм; 2 — $c(\text{ПКФ})=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda=450$ нм;
3 — $c(\text{ЭХЦ})=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda=510$ нм.

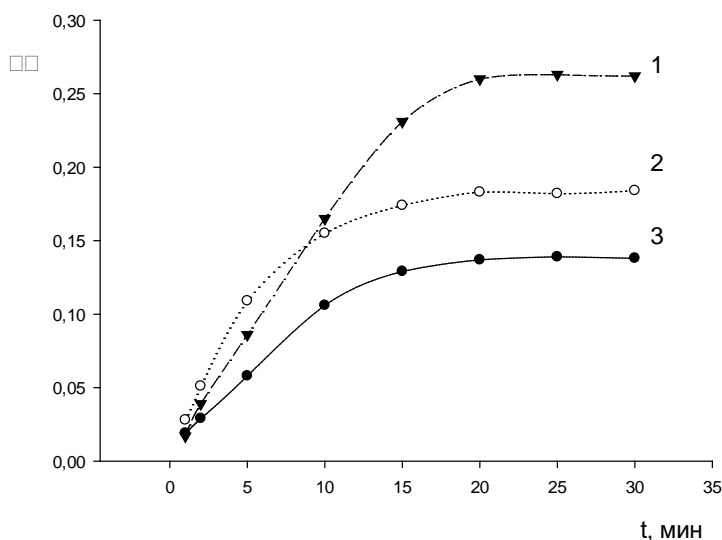


Рис. 4.10. Зависимость поглощения комплексов АК (1), ЭХЦ (2) и ПКФ (3) с Al(III) , иммобилизованных в пленке, от времени выдерживания модифицированных пленок в растворе $\text{Al(NO}_3)_3$:

1 — $\lambda=505$ нм, $c(\text{Al}^{3+})=4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — $\lambda=610$ нм, $c(\text{Al}^{3+})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — $\lambda=680$ нм, $c(\text{Al}^{3+})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

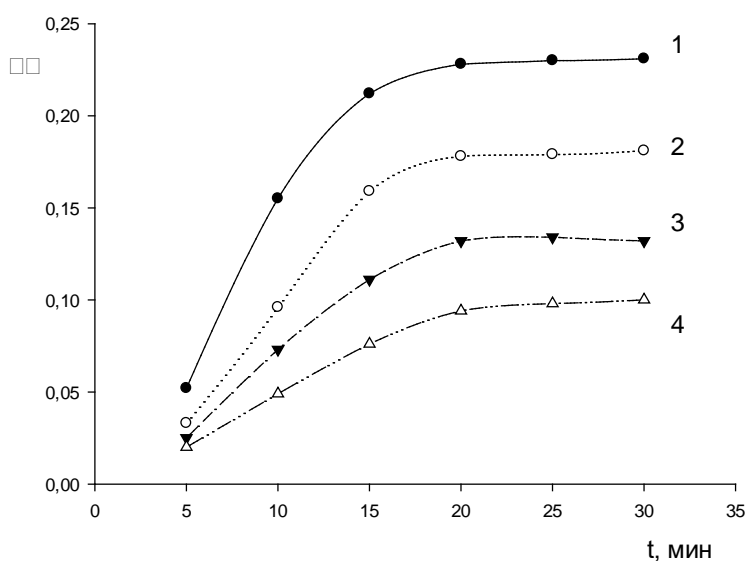


Рис. 4.11. Зависимость поглощения комплексов НРС с Co(II) (1), Fe(III) (2), Cu(II) (3) и Ni(II) (4), иммобилизованных в пленке, от времени выдерживания НРС-пленок в растворах CoCl_2 (1), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2), $\text{Cu(NO}_3)_2$ (3) и $\text{Ni(NO}_3)_2$ (4): 1 — $\lambda=430$ нм, $c(\text{Co}^{2+})=5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2 — $\lambda=720$ нм, $c(\text{Fe}^{3+})=8.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3 — $\lambda=495$ нм, $c(\text{Cu}^{2+})=8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 — $\lambda=470$ нм, $c(\text{Ni}^{2+})=8.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблица 4.2

Условия иммобилизации комплексообразующих реагентов и металлокомплексов в желатиновой пленке

Реагент	Иммобилизация реагента					Иммобилизация металлокомплекса			
	$c(R), 10^{-3}$ моль/л	pH	Преобладающая форма	t, мин	Цвет пленки	M	pH	t, мин	Цвет пленки
HPC	1.5	2.0	HR^{2-}	20	желтый	Co(II)	2.0	20	красно-коричневый
						Fe(III)	2.0	20	зеленый
						Cu(II)	2.0	20	желто-коричневый
						Ni(II)	2.0	20	желто-коричневый
¹ ЭХЦ (ЦПХ)	0.5	5.5	H_2R^{2-}, HR^{3-}	20	оранжевый	² Al(III)	5.5	20	синий
¹ ПКФ (ЦПХ)	0.5	6.0	H_3R^-	20	светло-зеленый	³ Al(III)	6.0	20	сине-зеленый
АК	0.5	2.0	H_2R^-	20	оранжевый	Al(III)	3.5	20	красный
Нитхромазо	0.3	1.5	H_2R^{4-}	30	синий	Ba(II), Sr(II)	3.5	3	бирюзовый

¹c(ЦПХ)=0.01 моль/л; ²c(ЦПХ)= $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ³c(ЦПХ)= $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

4.2. Исследование комплексообразующих и оптических свойств твердофазных реагентов

4.2.1. Оптические характеристики иммобилизованных реагентов и металлокомплексов

Спектры поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке металлоиндикаторов и комплексов приведены на рис. 4.12–4.19. При переходе из водного раствора в пленку оптические характеристики индикаторов и металлокомплексов изменились незначительно: смещение максимумов поглощения для них либо отсутствовало, либо не превышало 10 нм (табл. 4.3).

Известно, что введение катионного ПАВ в растворы фенолкарбоновых кислот, в частности в растворы эриохромцианина, всегда приводит к сдвигу максимумов поглощения протонированных форм ($\Delta\lambda$) и к небольшому росту интенсивности их поглощения. Эти изменения в спектрах обусловлены образованием ионных ассоциатов анионных форм ЭХЦ с катионом ПАВ, например, цитилпиридиний-ионом ЦП⁺ [200]:

$\text{H}_3\text{R}^- : \text{ЦП}^+ = 1 : 1$	$\lambda_{\text{max}}=466 \text{ нм}$	$\Delta\lambda=-(8-14) \text{ нм}$
$\text{H}_2\text{R}^{2-} : \text{ЦП}^+ = 1 : 2$	$\lambda_{\text{max}}=505 \text{ нм}$	$\Delta\lambda=-(9-10) \text{ нм}$
$\text{HR}^{3-} : \text{ЦП}^+ = 1 : 3$	$\lambda_{\text{max}}=429 \text{ нм}$	$\Delta\lambda=-(1-5) \text{ нм}$
$\text{R}^{4-} : \text{ЦП}^+ = 1 : 4$	$\lambda_{\text{max}}=586 \text{ нм}$	$\Delta\lambda=+(0-6) \text{ нм}$

В растворе ЭХЦ при pH 5.5 преобладают и находятся примерно в равных молярных соотношениях две протонированные формы — ионы HR^{3-} и H_2R^{2-} (рис. 4.1). Спектры поглощения этих форм перекрываются и дают суммарный спектр с размытым максимумом вблизи $\lambda=450 \text{ нм}$. Присутствие ЦПХ в растворе ЭХЦ привело к батохромному сдвигу суммарной полосы поглощения ассоциатов с 450 нм до 510 нм, т.е. на 60 нм (рис. 4.19, спектры 1, 2). После извлечения ЭХЦ в желатиновую пленку при pH 5.5 из раствора, содержащего ЦПХ, вид спектра поглощения и значение его максимума не изменились — $\lambda_{\text{max}}=510 \text{ нм}$ (рис. 4.16, спектр 1) [216].

В случае ПКФ, образование ассоциата индикатора с катионами ЦП⁺ в растворе при рН 6 вызвало незначительный гипсохромный сдвиг полосы поглощения с 450 до 430 нм. Имобилизованный в таких же условиях в пленке ПКФ имеет максимум поглощения при $\lambda=440$ нм (рис. 4.17, спектр 2).

Присутствие ЦПХ повлияло и на оптические характеристики комплексов ионов Al^{3+} с ЭХЦ и ПКФ как в растворах, так и в отвержденном желатиновом геле при рН 5.5-6. Максимум спектра поглощения комплекса $Al(III)$ с ЭХЦ в растворе сместился на 80 нм в длинноволновую область (от 535 до 610 нм), комплекса $Al(III)$ с ПКФ — на 100 нм (от 580 до 680 нм). Значения λ_{max} имобилизованных в пленке комплексов соответствовали 610 и 680 нм, т.е. не изменились по сравнению с растворами. После введения ЦПХ интенсивность поглощения комплексов в растворе увеличилась в 1.5 раза (рис. 4.19, спектры 3 и 4), контрастность реакций повысилась от 85 до 100 нм в случае ЭХЦ и от 130 до 240 нм в случае ПКФ [212].

Изменение спектральных характеристик комплексов в присутствии КПАВ наблюдали при изучении комплексообразования $Fe(III)$ и $Cu(II)$ с хромазуолом, имобилизованным в ксерогеле. Максимум спектра поглощения комплекса $Fe(III)$ с реагентом в присутствии ЦПХ в растворе сместился на 55 нм (от 580 до 635 нм), в ксерогеле — на 65 нм (от 610 до 675 нм); для комплекса $Cu(II)$ при добавлении ЦПХ спектр поглощения сместился в растворе на 35 нм (от 580 до 615 нм), в ксерогеле — на 55 нм (от 580 до 635 нм) [1, с. 186-187].

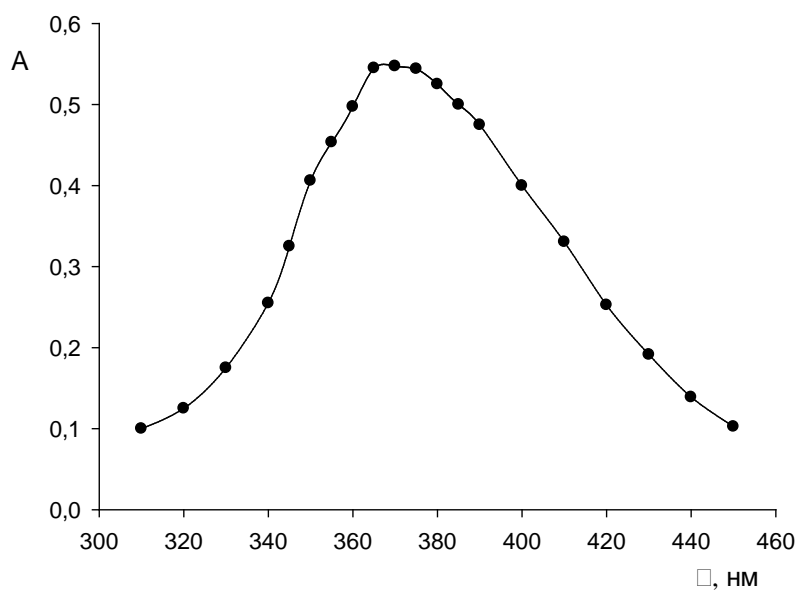


Рис. 4.12. Спектр поглощения при рН 2 нитрозо-Р-соли, иммобилизованной в желатиновой пленке (в растворе $c(\text{HPC})=1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

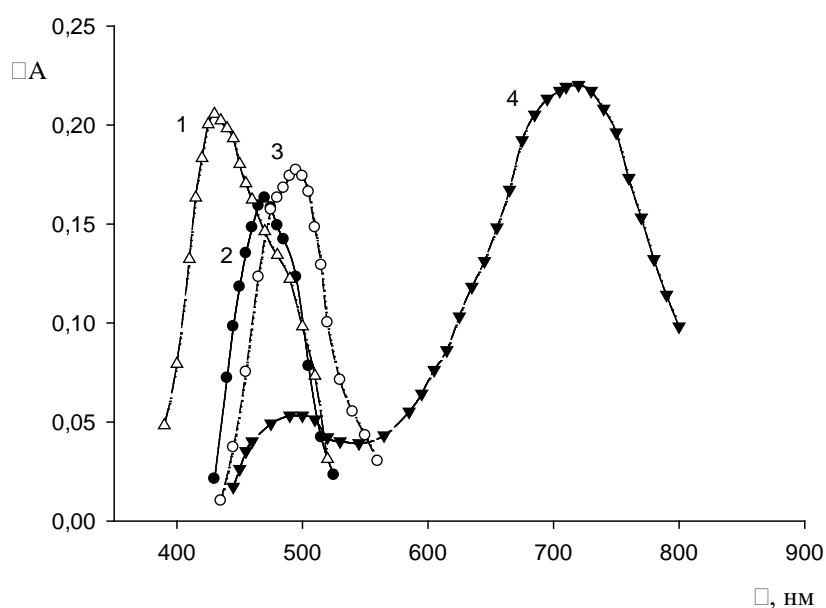


Рис. 4.13. Спектры поглощения при рН 2 комплексов ионов металлов с НРС, иммобилизованных в желатиновой пленке: 1 – Co(II), 2 – Ni(II), 3 – Cu(II), 4 – Fe(III) (в растворах: $c(\text{Co}^{2+})=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{Cu}^{2+})=c(\text{Ni}^{2+})=c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

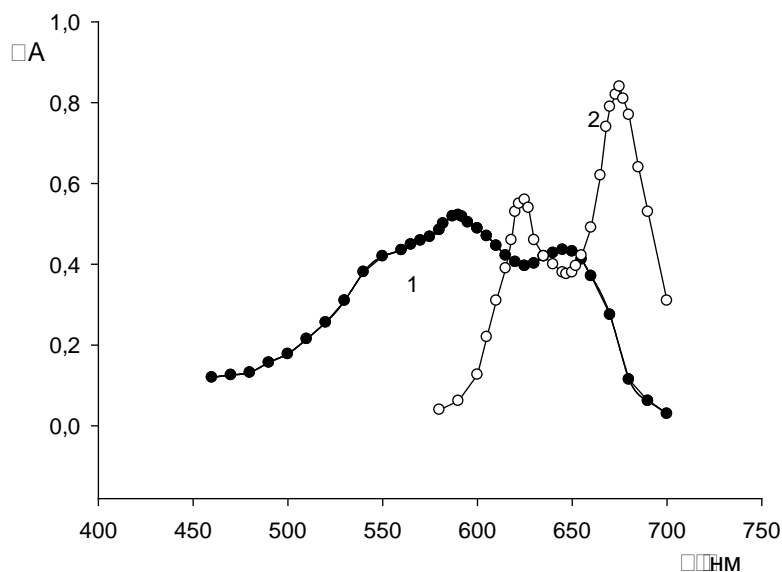


Рис. 4.14. Спектры поглощения нитхромазо (1) и его комплекса с ионами Ba^{2+} (2), иммобилизованных в желатиновой пленке (в растворах: 1 – $c(\text{нитхромазо}) = 0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH 1.5; 2 – $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.05$ моль/л, pH 3.5).

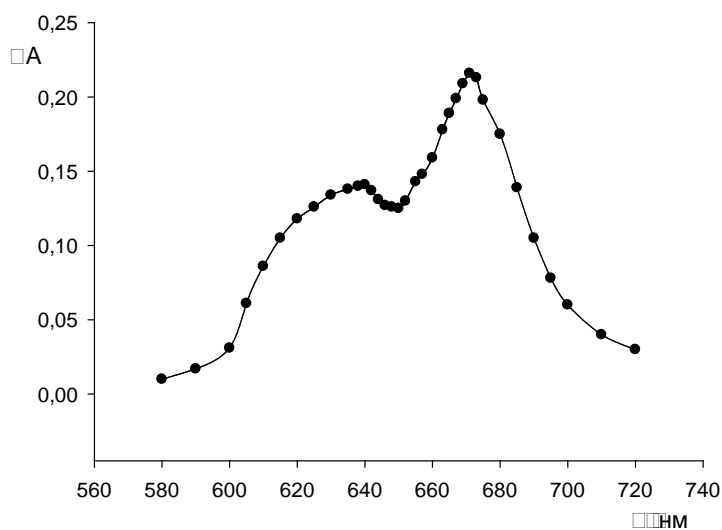


Рис. 4.15. Спектр поглощения при pH 3.5 комплекса нитхромазо с ионами Sr^{2+} , иммобилизованного в желатиновой пленке (в растворе $c(\text{Sr}^{2+}) = 0.05$ моль/л).

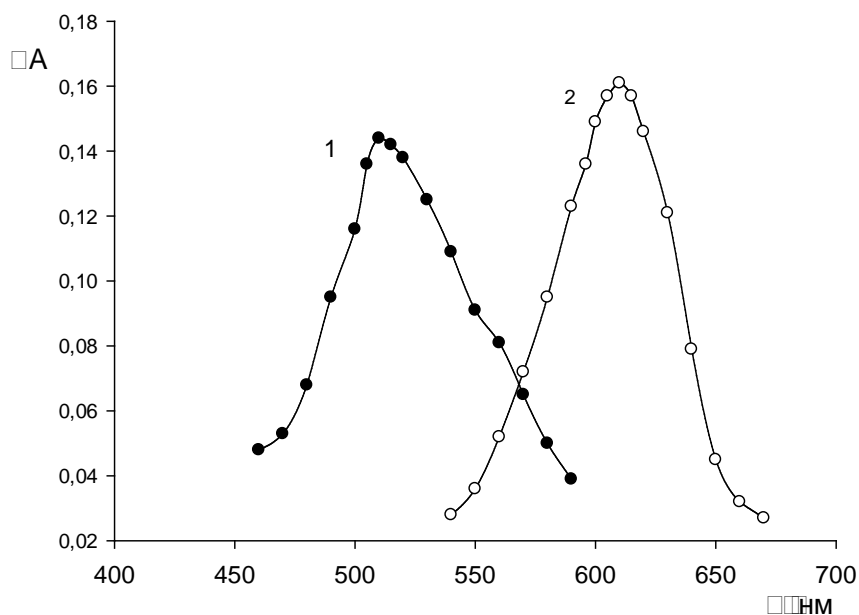


Рис. 4.16. Спектры поглощения при pH 5.5 ЭХЦ (1) и комплекса ЭХЦ с ионами Al^{3+} (2), иммобилизованных в желатиновой пленке (в растворах:

1 – $c(\text{ЭХЦ})=5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{ЦПХ})=0.01$ моль/л;

2 – $c(Al^{3+})=1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{ЦПХ})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

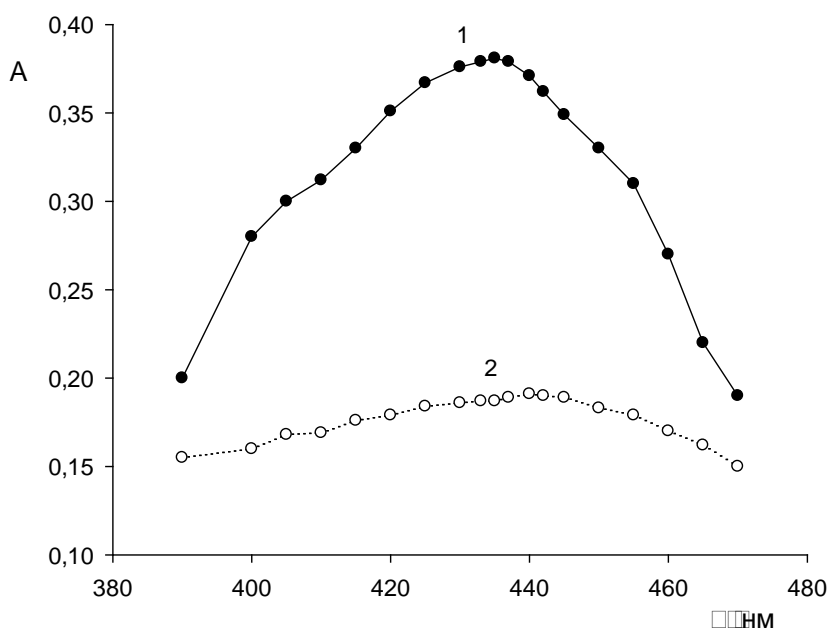


Рис. 4.17. Спектры поглощения АК (1) и ПКФ (2), иммобилизованных в желатиновой пленке (в растворах: 1 – $c(\text{АК})=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 2;

2 – $c(\text{ПКФ})=3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 6.0, $c(\text{ЦПХ})=0.01$ моль/л).

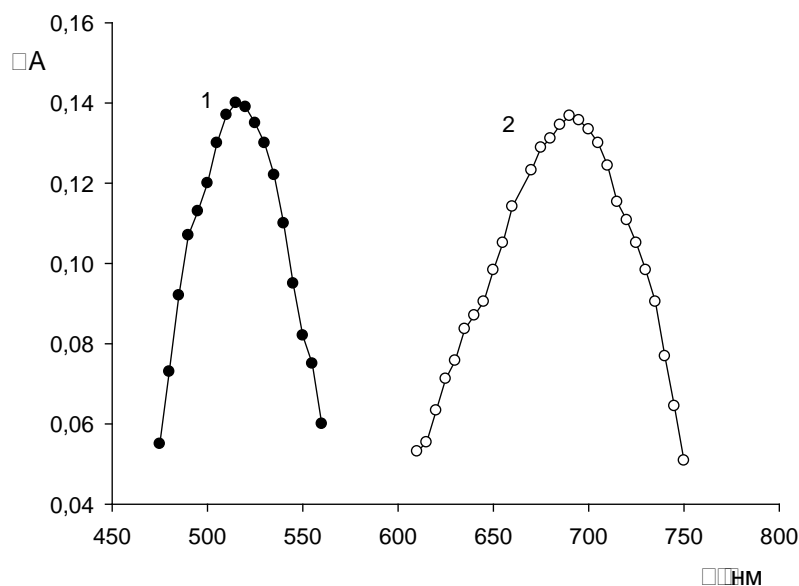


Рис. 4.18. Спектры поглощения иммобилизованных комплексов ионов Al^{3+} с АК (1) и ПКФ (2), иммобилизованных в желатиновой пленке (в растворах: 1 – $c(Al^{3+})=2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 3.5; 2 – $c(Al^{3+})=1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 6, $c(ЦПХ)=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

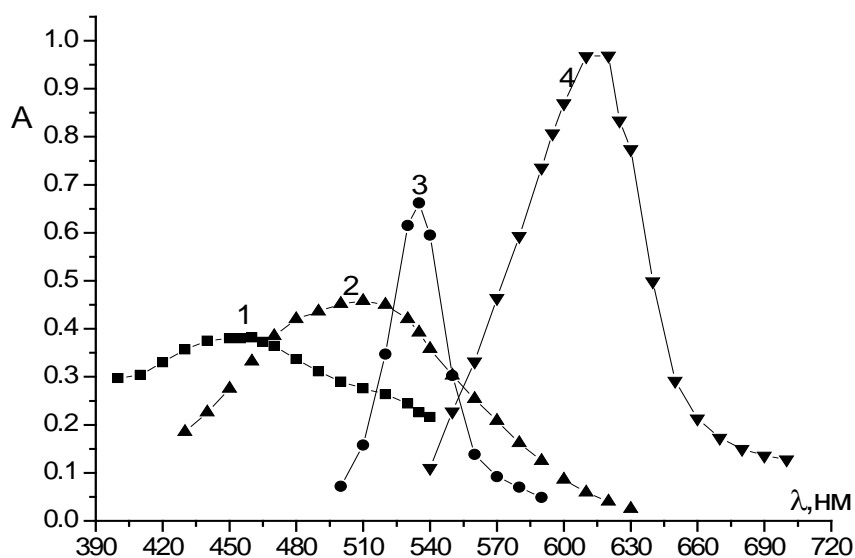


Рис 4.19. Спектры поглощения в растворах при pH 5.5 ЭХЦ (1, 2) и комплекса ЭХЦ с ионами Al^{3+} (3, 4) без ЦПХ (1, 3) и в присутствии ЦПХ (2, 4) (в растворах: $c(Al^{3+})=8.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $c(ЭХЦ)=6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c(ЦПХ)=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Таблица 4.3

Значения λ_{\max} реагентов и металлокомплексов в водных растворах и в желатиновой пленке

Реагент	λ_{\max} , нм		Комплекс	λ_{\max} , нм	
	раствор	пленка		Раствор (pH)	Пленка (pH)
HPC	370	370	Co(II) — HPC	430 (6.0)	430 (2.0)
			Fe(III) — HPC	720 [207] (6.3)	720 (2.0)
			Cu(II) — HPC	490 [209] (7.2)	492 (2.0)
			Ni(II) — HPC	490 [208] (7.5)	470 (2.0)
Нитхромазо	570 ¹	590	Ba(II) — нитхромазо	640 ¹ (2.5)	675 (3.5)
			Sr(II) — нитхромазо	640 ¹ (2.5)	670 (3.5)
АК	430	435	Al(III) — АК	510 (3.5)	505 (3.5)
ЭХЦ (ЦПХ)	510	510	Al(III) — ЭХЦ (ЦПХ)	610 (5.5)	610 (5.5)
ПКФ (ЦПХ)	430	440	Al(III) — ПКФ (ЦПХ)	680 (6.0)	680 (6.0)

¹φ_{ацетона}=60%

4.2.2. Комплексообразующие свойства твердофазных реагентов

4.2.2.1. Результаты определения состава иммобилизованных в желатиновом геле металлокомплексов

На рис. 4.20-4.23 представлены кривые насыщения, построенные на основании данных фотометрических и потенциометрических измерений. Общую концентрацию металла в пленке $\overline{c(M)}$ рассчитывали по формуле (2.6),

а общую концентрацию иммобилизованного реагента $\overline{c(R)}$ – по формуле (2.5). Для каждой системы металл – реагент были получены три кривые насыщения, для каждой серии измерений готовили новые растворы и новые индикаторные образцы.

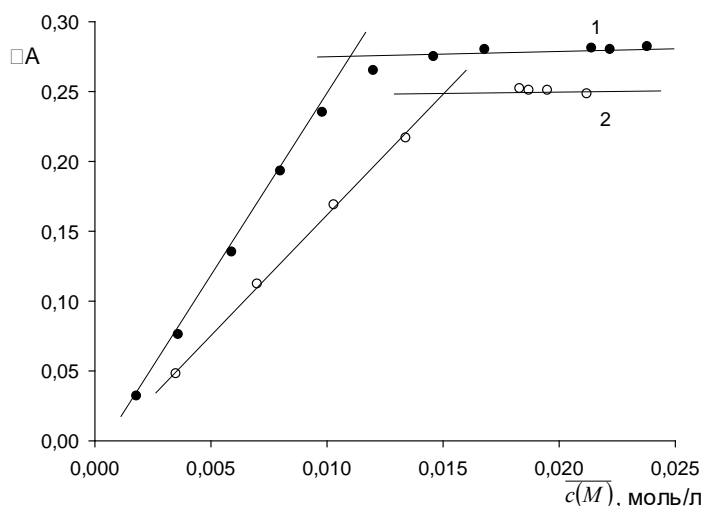


Рис. 4.20. Зависимость поглощения иммобилизованных комплексов НРС с Fe(III) (1) при $\lambda=720$ нм и Cu(II) (2) при $\lambda=495$ нм от общей концентрации металлов в желатиновой пленке; $\overline{c(R)}=0.03$ моль/л.

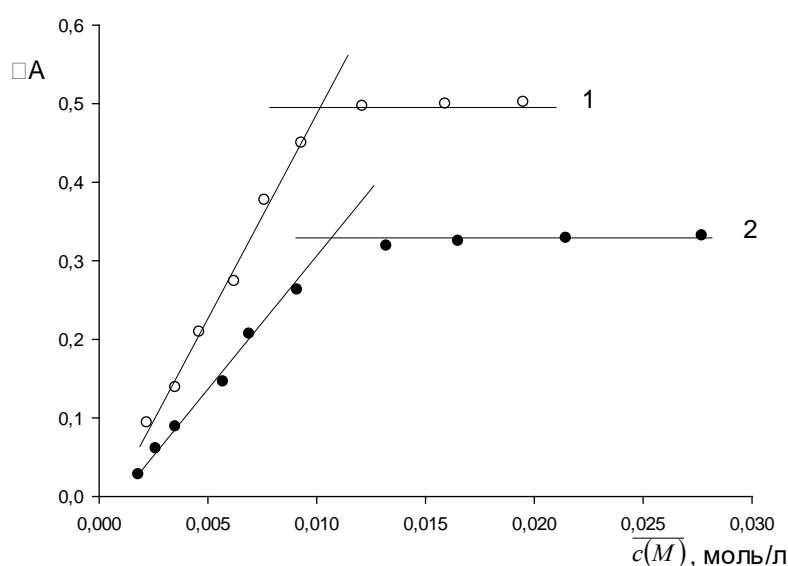


Рис. 4.21. Зависимость поглощения иммобилизованных комплексов НРС с Co(II) (1) при $\lambda=430$ нм и Ni(II) при $\lambda=470$ нм (2) от общей концентрации металлов в желатиновой пленке; $\overline{c(R)}=0.03$ моль/л.

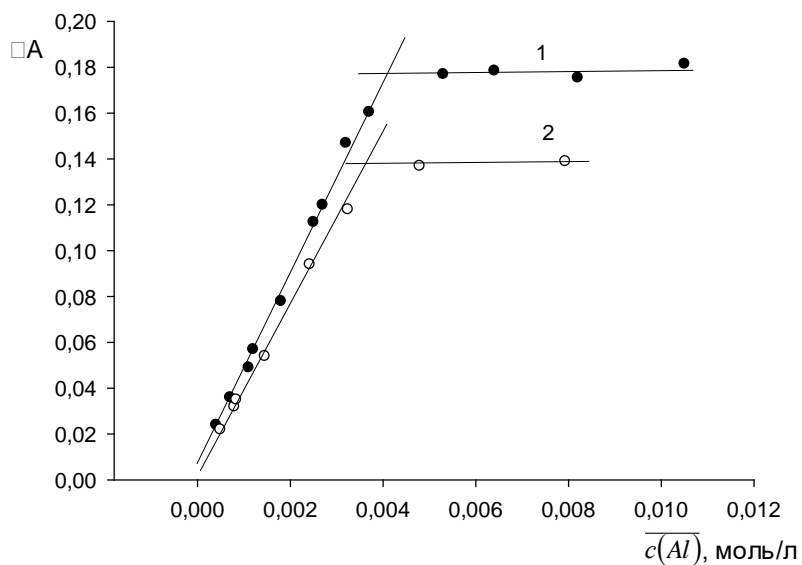


Рис. 4.22. Зависимость поглощения иммобилизованных комплексов ЭХЦ (1) и ПКФ (2) с Al(III) от общей концентрации металла в желатиновой пленке (1 – $\lambda=610$ нм, $\overline{c(R)}=8.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $\lambda=680$ нм, $\overline{c(R)}=7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

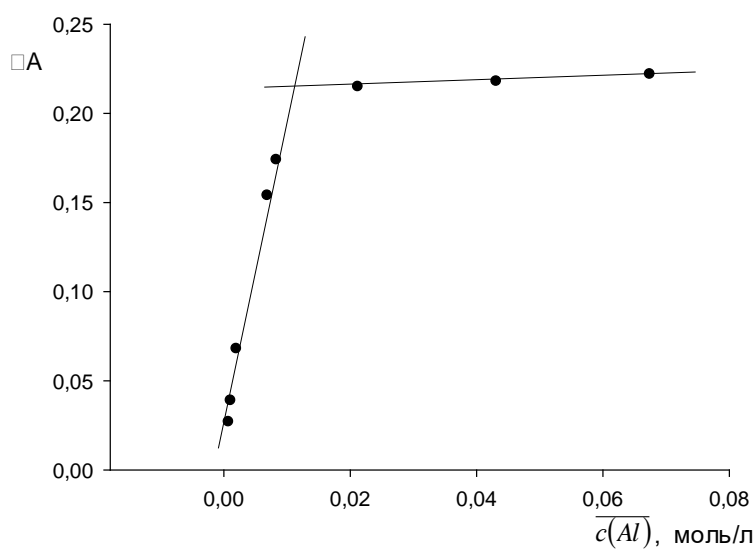


Рис. 4.23. Зависимость поглощения иммобилизованных комплексов АК с Al(III) при $\lambda=515$ нм от общей концентрации металла в желатиновой пленке; $\overline{c(R)}=0.023$ моль/л.

На основании кривых насыщения сделали заключение о соотношении металл : реагент в составе наиболее устойчивых комплексов в среде

желатинового геля (табл. 4.4, рис. 4.24). В водных растворах исследуемые реагенты могут образовывать с ионами металлов комплексы двух-трех видов, однако в желатиновом геле стабилизируется один вид комплекса с максимальным числом лигандов.

Аналогичные результаты были получены при исследовании комплексообразования Cd(II) , Co(II) и Cu(II) с иммобилизованным в желатиновой пленке 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) — в среде желатинового геля стабилизировался высший комплекс состава 1 : 2 [134]. В составе иммобилизованного на поверхности силикагеля комплекса Co(II) с НРС соотношение металл : реагент соответствовало 1 : 3 [220], в составе комплекса Cu(II) с НРС, иммобилизованного на поверхности оксида алюминия — 1 : 2 [211].

Увеличение числа лигандов в иммобилизованных в порах целлюлозной матрицы (бязь, вискоза) комплексов Al(III) , Fe(III) и Cu(II) с хромазурилом S наблюдали в работе [174]. В растворах ионы металлов образуют с реагентом комплексы состава 1 : 1, соотношение металл : реагент в составе иммобилизованных комплексов соответствовало 1 : 3. Данное явление авторы объясняют разрушением гидратной оболочки хромазурила S в интермицеллярном пространстве целлюлозной матрицы (гидрофобная гидратация), приводящему к ослаблению взаимодействия иона металла с водой и, как следствие, к увеличению числа координированных лигандов.

Соотношение $\text{Al} : \text{R}$ в составе всех трех иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов в присутствии ЦПХ составило 1 : 2 (табл. 4.4). Такое же соотношение $\text{Al} : \text{R}$ было установлено в составе ассоциатов, образующихся в домицеллярных растворах ЦПХ — $\text{Al} : \text{ЭХЦ} : \text{ЦП} = 1 : 2 : 2$ и $\text{Al} : \text{ПКФ} : \text{ЦП} = 1 : 2 : 5$ [200, 216]. Таким образом, число координируемых частиц реагента ионами алюминия в присутствии ПАВ увеличилось как в растворе, так и в пленке.

Таблица 4.4

Соотношение металл : реагент в составе комплексов в растворе и в среде желатинового геля [184, 212, 216]

Реагент	M^{n+}	Соотношение $M : R$	
		Раствор	Пленка
HPC	Co^{2+}	1 : 2, 1 : 3 [206]	1 : 3
	Fe^{3+}	1 : 1 [207]	1 : 3
	Cu^{2+}	1 : 1, 1 : 2 [209]	1 : 2
	Ni^{2+}	1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 [206]	1 : 3
ЭХЦ (ЦПХ)	Al^{3+}	1 : 1, 1 : 2 [201]	1 : 2
ПКФ (ЦПХ)		1 : 1, 1 : 2 [215]	1 : 2
АК		1 : 1, 1 : 2 [201]	1 : 2

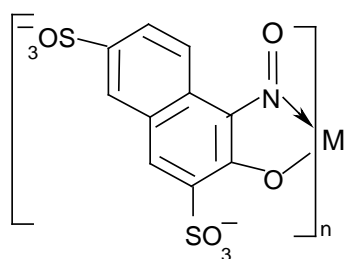
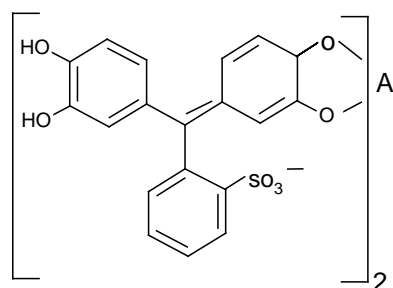
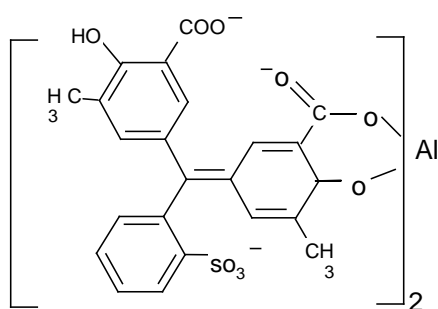
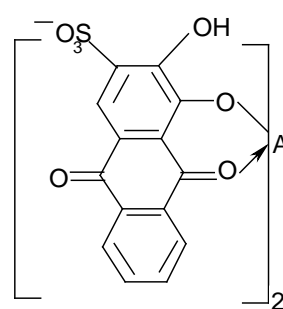
 $M(HPC)_n$  $Al(ПКФ)_2$  $Al(ЭХЦ)_2$  $Al(АК)_2$

Рис. 4.24. Предполагаемая структура металлокомплексов, устойчивых в отвержденном желатиновом геле.

4.2.2.2. Результаты определения «условных» констант устойчивости металлокомплексов в фазе желатинового геля

Количественную оценку устойчивости металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, проводили согласно методике 2.2.5. Для расчета констант по уравнениям 2.5–2.9 использовали 4–7 точек на наклонной части кривых насыщения (рис. 4.21–4.23). Для каждого металла эксперимент трижды повторяли. В табл. 4.5–4.8 приведены примеры экспериментальной оценки «условных» констант устойчивости комплексов, в табл. 4.9 — средние значения вычисленных логарифмов констант.

Таблица 4.5

Пример экспериментальной оценки «условной» константы устойчивости комплекса Ni(II) с НРС в желатиновой пленке (k=8)

№	$\overline{c(R)}$, моль/л	$c(Ni^{2+}), 10^{-5}$ моль/л	$[Ni^{2+}]$, 10^{-5} моль/л	$\overline{c(Ni^{2+})} = \overline{c(NiR_3)}$, 10^{-3} моль/л	$\overline{c^*(R)}$, 10^{-2} моль/л	$\lg \beta'$
1	0.03	2.0	1.57	0.717	2.78	6.32
2	0.03	4.0	3.02	1.63	2.51	6.53
3	0.03	6.0	4.85	1.92	2.42	6.45
4	0.03	8.0	6.69	2.18	2.38	6.41
5	0.03	10.0	8.12	3.13	2.06	6.64

Таблица 4.6

Пример экспериментальной оценки «условной» константы устойчивости комплекса Al(III) с ЭХЦ в желатиновой пленке (k=10)

№	$\overline{c(R)}, 10^{-3}$ моль/л	$c(Al^{3+}), 10^{-5}$ моль/л	$[Al^{3+}]$, 10^{-5} моль/л	$\overline{c(Al^{3+})} = \overline{c(AlR_2)}$, 10^{-3} моль/л	$\overline{c^*(R)}$, 10^{-3} моль/л	$\lg \beta'$
1	8.10	1.0	0.364	1.14	5.82	6.97
2	8.10	1.5	0.523	1.74	4.62	7.19
3	8.10	2.0	0.631	2.45	3.20	7.58
4	8.10	2.5	1.02	2.65	2.80	7.52
5	8.10	3.0	1.47	2.74	2.62	7.43

Таблица 4.7

**Пример экспериментальной оценки «условной» константы
устойчивости комплекса Al(III) с ПКФ в желатиновой пленке (k=10)**

№	$\overline{c(R)}, 10^{-3}$ моль/л	$c(Al^{3+}), 10^{-5}$ моль/л	$[Al^{3+}],$ 10^{-5} моль/л	$\overline{c(Al^{3+})} = \overline{c(AlR_2)},$ 10^{-3} моль/л	$\overline{c^*(R)},$ 10^{-3} моль/л	$\lg \beta'$
1	7.49	2.0	1.50	0.836	5.82	6.09
2	7.49	3.0	2.27	1.22	5.05	6.20
3	7.49	4.0	3.15	1.42	4.65	6.32
4	7.49	6.0	4.99	1.68	4.13	6.30
5	7.49	8.0	6.91	1.82	3.85	6.25

Таблица 4.8

**Пример экспериментальной оценки «условной» константы
устойчивости комплекса Al(III) с АК в желатиновой пленке (k=10)**

№	$\overline{c(R)}, 10^{-2}$ моль/л	$c(Al^{3+}), 10^{-5}$ моль/л	$[Al^{3+}],$ 10^{-5} моль/л	$\overline{c(Al^{3+})} = \overline{c(AlR_2)},$ 10^{-3} моль/л	$\overline{c^*(R)},$ 10^{-2} моль/л	$\lg \beta'$
1	2.27	2.0	1.65	0.583	2.15	4.88
2	2.27	4.0	3.44	0.933	2.08	4.79
3	2.27	8.0	7.26	1.23	2.02	4.62
4	2.27	10.0	8.63	2.28	1.81	4.90
5	2.27	15.0	13.65	2.25	1.82	4.70

Таблица 4.9

**Логарифмы «условных» констант устойчивости металлокомплексов,
иммобилизованных в желатиновой пленке**

Реагент (R)	M ⁿ⁺	$\lg\beta'_{(\text{пленка})}$ (n=8–14, P=0.95) [184, 212, 216]	* $\lg\beta^c_{(\text{раствор})}$ [202, 207]
НРС	Co ²⁺	6.7 ± 0.3	13.3
	Fe ³⁺	8.6 ± 0.3	–
	Cu ²⁺	8.0 ± 0.2	15.0
	Ni ²⁺	6.4 ± 0.3	17.3
ЭХЦ (ЦПХ)	Al ³⁺	7.3 ± 0.3	–
ПКФ (ЦПХ)		6.2 ± 0.2	19.4
АК		4.7 ± 0.4	7.5

* β^c – концентрационная константа устойчивости комплекса

При иммобилизации реагентов в отвержденном желатиновом геле устойчивость комплексов по сравнению с растворами существенно понижается, что согласуется с результатами, полученными разными авторами, исследовавшими равновесия комплексообразования на различных сорбентах [35, 37, 40-43]. Снижение устойчивости комплекса ионов Pb²⁺ с ПАР наблюдали при его иммобилизации в ксерогеле [42]; комплексов ионов тяжелых металлов с ПАР – в желатиновой пленке [134]; комплексов ионов тяжелых металлов с ксиленоловым оранжевым, метилтимоловым синим, хромазуолом S, ПКФ – при иммобилизации на поверхности анионита АВ-17×8 [35]; комплекса Hg(II) с синтезированным органическим реагентом (производным оксима) – в ПВХ-мембране [37]; комплекса Fe(II) с 1,10-фенеантролином в полиметилметакрилатной матрице [123].

Следует отметить, что прямое сравнение «условных» констант равновесия, полученных для гетерогенных систем при фиксированном значении рН, с концентрационными константами устойчивости комплексов в

водных растворах является не совсем корректным. Так, например, учет протолитических равновесий для реакции НРС в растворе при pH 2–3 должен причести к снижению констант устойчивости металлокомплексов минимум на 4–5 порядков.

Полученные нами результаты показали, что, несмотря на «кажущееся» снижение устойчивости комплексов при переходе из раствора в пленку, значения констант остаются достаточно высокими, т.е. желатиновые пленки с иммобилизованными комплексообразующими реагентами способны эффективно извлекать и удерживать ионы металлов, что свидетельствует о перспективности их использования в качестве оптически прозрачных твердофазных реагентов.

Желатиновые пленки относятся к высококонцентрирующим сорбентам, однако концентрация ионов металлов в желатиновой матрице в десятки раз увеличивается по сравнению с водными растворами (табл. 4.5–4.8). На основании этих данных были оценены количественные характеристики извлечения ионов металлов из растворов твердофазными реагентами: коэффициент распределения (D) в двухфазной системе вода/желатиновая пленка и степени извлечения (R) из 25 мл раствора одним образцом твердофазного реагента размером 2.5×3.5 см (площадью ~ 9 см²) с объемом ортвержденного желатина $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ дм³ (табл. 4.10). Значения D и R оценивали как:

$$D = \frac{\overline{c(M)}}{c(M)}, \quad (4.1)$$

$$R = \frac{D}{D + 1/r}, \quad (4.2)$$

где $\overline{c(M)}$ – общая концентрация металла в фазе желатинового геля, моль/л; $c(M)$ — остаточная концентрация металла в растворе после извлечения одной пленки с реагентом, моль/л; $r = V_{ж} / V_{p-pa}$.

Полученные значения коэффициента распределения и степени извлечения коррелируют с устойчивостью иммобилизованных комплексов, так

устойчивость иммобилизованных комплексов $Al(III)$ с индикаторами изменяется в ряду $AK < ПКФ < ЭХЦ$, при этом доля $Al(III)$, извлекаемого из 25 мл раствора одним образцом ЭХЦ-пленки составляет 8% [218], ПКФ-пленки – 3%. АК-пленки – 2%. Аналогичная закономерность наблюдается для комплексов нитрозо-Р-соли с металлами: $Ni(II) < Co(II) < Fe(III)$.

Таблица 4.10

Количественные характеристики извлечения ионов металлов из растворов твердофазными реагентами ($V_{p-pa}=25$ мл)

Реагент (R)	M^{n+}	pH	Коэффициент распределения, D (n=8–14, P=0.95)	Степень извлечения, R, % ($S \approx 9 \text{ см}^2$) (n=8–14, P=0.95)
НРС	Co^{2+}	2	65 ± 8	4.4 ± 0.5
	Fe^{3+}		117 ± 15	7.1 ± 0.9
	Cu^{2+}		126 ± 14	8.3 ± 0.9
	Ni^{2+}		37 ± 5	2.6 ± 0.3
ЭХЦ (ЦПХ)	Al^{3+}	5.5	128 ± 13	8.4 ± 0.8
ПКФ (ЦПХ)		6.0	41 ± 4	2.8 ± 0.3
АК		2.0	26 ± 3	1.8 ± 0.2

Выводы к разделу 4

Путем физической иммобилизации в отвержденном желатиновом геле реагентов эриохромцианина R, пирокатехинового фиолетового, ализаринового красного S, нитрозо-Р-соли и нитхромазо получены оптически прозрачные твердофазные комплексообразующие реагенты.

Условия иммобилизации индикаторов и металлокомплексов в желатиновом слое фотопленок были выбраны с учетом полученных представлений о свойствах желатиновой среды (см. раздел 3). Анионные формы реагентов эффективно сорбировались желатиновой матрицей при

$pH < pI$. Введение катионного ПАВ (ЦПХ) в растворы при иммобилизации анионных форм ЭХЦ, ПКФ и их комплексов с $Al(III)$ позволило соллюбилизовать частицы в отрицательно заряженном желатиновом массиве при pH 5.5-6 (произошло экранирование катионами ПАВ отрицательно заряженных функциональных групп полимера, а также нейтрализация заряда реагентов и комплексов).

Оптические характеристики реагентов и металлокомплексов, иммобилизованных в отвержденном желатиновом геле, подобны их характеристикам в водных и в водно-мицеллярных растворах.

В результате взаимодействия ионов металлов с иммобилизованными комплексообразующими реагентами в желатиновом геле стабилизируются комплексы с максимально возможным числом лигандов.

Установленные значения условных констант устойчивости иммобилизованных в желатиновом геле металлокомплексов, коэффициентов распределения ионов металлов в двухфазной системе вода/желатиновая пленка и степени извлечения свидетельствуют о способности твердофазных комплексообразующих реагентов эффективно извлекать и удерживать ионы металлов.

РАЗДЕЛ 5

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТВЕРЖДЕННОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ

Было установлено, что интенсивность цвета всех изученных индикаторных пленок, обусловленная иммобилизованными в них металлокомплексами, увеличивалась пропорционально росту концентрации ионов металлов в растворах, с которыми контактировали пленки. Это позволило использовать оптически прозрачные твердофазные реагенты для фотометрического и визуально-тестового определения металлов в водных средах.

5.1. Применение индикаторных пленок для определения алюминия(III)

Погружение индикаторных ЭХЦ-, ПКФ- и АК-пленок в растворы, содержащие ионы Al^{3+} , сопровождалось изменением их цвета и нарастанием интенсивности синего, сине-зеленого и красного цвета соответственно (рис. 5.1–5.3). Уравнения градуировочных зависимостей для фотометрического определения $Al(III)$, границы диапазонов линейности, значения пределов определения (c_{lim}) и обнаружения (c_{min}) приведены в табл. 5.1. Значения пределов вычисляли как:

$$c_{min} = \frac{3s_0}{k}, \quad (5.1)$$

$$c_{lim} = [t_{P,f} \cdot s_0 / k] \cdot [1 - (t_{P,f} \cdot s_k / k)^2]^{1/2} \quad [221], \quad (5.2)$$

где k – коэффициент чувствительности градуировочной зависимости, s_0 – остаточное стандартное отклонение, s_k – стандартное отклонение коэффициента чувствительности.

Наличие четкого цветового перехода в процессе реакции позволило использовать индикаторные пленки для визуально-тестового определения $Al(III)$ [195, 212, 218, 219]. Построение цветовых шкал сравнения с использованием индикаторных ЭХЦ-пленок начинали с концентрации ионов Al^{3+} $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, с использованием ПКФ- и АК-пленок — с $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 5.3). Концентрацию на шкале увеличивали вдвое.

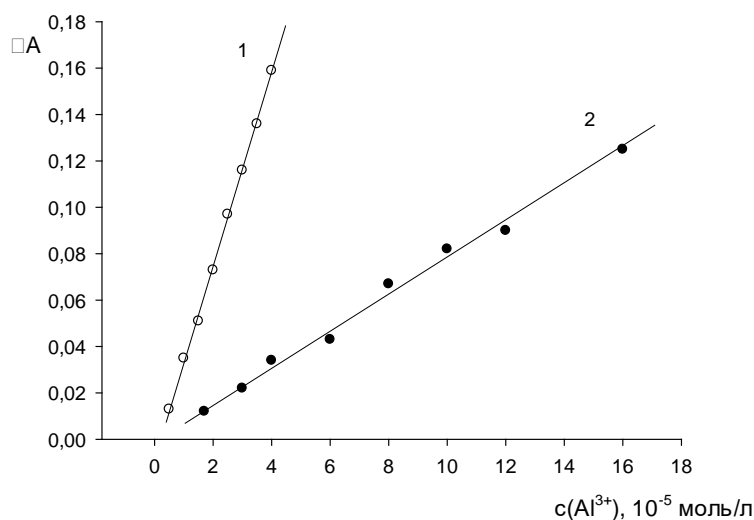


Рис. 5.1. Зависимость поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов $Al(III)$ с ЭХЦ (1) и ПКФ (2) от концентрации ионов Al^{3+} в растворе (1 — pH 5.5, $\lambda=610$ нм; 2 — pH 6, $\lambda=680$ нм).

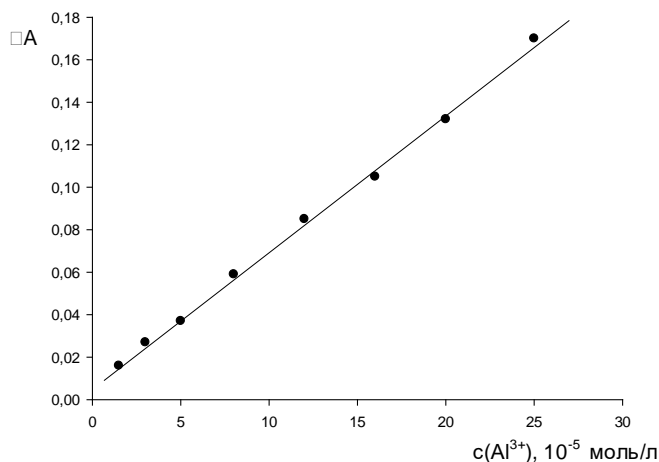


Рис. 5.2. Зависимость поглощения при pH 3.5 и $\lambda=505$ нм иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов Al(III) с АК от концентрации ионов Al^{3+} в растворе.

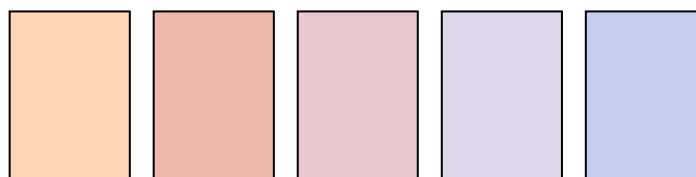
Значения пределов визуального определения и обнаружения оценивали по цветовой шкале согласно методиком, описанным в разделах 2.2.7 и 2.2.8.. Так, например, для тест-обнаружения Al(III) с использованием ЭХЦ-пленок интервал ненадежности охватывал диапазон концентраций $(1.2-3.5) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для оценки предела визуального определения Al(III) приготовили цветовую шкалу сравнения, соответствующую концентрациям ионов Al^{3+} в растворе: 0, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и тест-образец, отвечающий раствору с концентрацией $6.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. По цветовой шкале 50 наблюдателей оценили концентрацию ионов Al^{3+} в растворе. Из результатов определений вычислили стандартное отклонение искомой концентрации $s_c = 1.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л и значение предела определения, равное утроенному стандартному отклонению: $s_{\text{lim}} = 3s_c = 4.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Таблица 5.1

**Метрологические характеристики фотометрического определения
Al(III) с использованием индикаторных пленок [185, 212, 216]**

Реагент	λ_{max} , нм	Уравнение градуировочной зависимости	r	Диапазон линейности, 10^{-5} моль/л	$c_{\text{lim}}, 10^{-5}$ моль/л (мг/л)	$c_{\text{min}}, 10^{-5}$ моль/л (мг/л)
ЭХЦ (ЦПХ)	610	$\Delta A = (3.69 \pm 0.13) \cdot 10^3 c$	0.998	0.5 – 4.0	0.33 (0.09)	0.18 (0.05)
ПКФ (ЦПХ)	680	$\Delta A = (0.78 \pm 0.03) \cdot 10^3 c$	0.993	1.7 – 16.0	1.5 (0.41)	0.7 (0.19)
АК	505	$\Delta A = (0.64 \pm 0.02) \cdot 10^3 c + (0.006 \pm 0.002)$	0.997	1.5 – 32.0	1.3 (0.35)	0.6 (0.16)

Эриохромцианин R



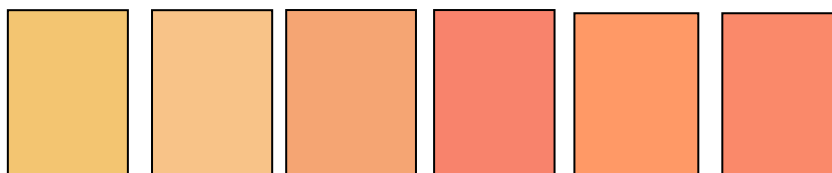
$c(\text{Al}^{3+}), 10^{-5} \text{ M:}$ 0 0.5 1.0 2.0 4.0

Пирокатехиновый
фиолетовый



$c(\text{Al}^{3+}), 10^{-5} \text{ M:}$ 0 2.0 4.0 8.0 16

Ализариновый
красный



$c(\text{Al}^{3+}), 10^{-5} \text{ M:}$ 0 2.0 4.0 8.0 16 32

Рис. 5.3. Цветовые шкалы для тест-определения Al(III) с использованием индикаторных ЭХЦ-, ПКФ- и АК-пленок.

Для оценки предела обнаружения Al(III) с использованием ЭХЦ-пленок выявленный интервал ненадежности разбили на 10 уровней концентрации ионов Al^{3+} с шагом $\Delta c = 0.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для каждого значения концентрации получили 50 результатов трех серий наблюдений.. Вычислили частоты обнаружения Al(III) в каждой серии, их средние значения и стандартные отклонения частот. Проверили соответствие зависимости $\overline{P(c_k)}$ функциям известных распределений, используя статистические критерии, и установили, что экспериментальную зависимость одинаково хорошо описали функция нормального распределения и функция распределения Вейбулла. При $P(c) = 0.95$ были получены близкие значения c_{\min} ; пополнение эксперимента до 80 результатов наблюдений не изменило вычисленное значение c_{\min} , его и приняли за окончательную оценку предела обнаружения алюминия — $c_{\min} = 3.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Значения c_{\lim} и c_{\min} тестовых определений Al^{3+} с использованием ПКФ- и АК-пленок (табл. 5.2) оценили аналогичным образом.

На основании данных, приведенных в табл. 5.1-5.3, можно судить, что значения c_{\lim} фотометрических и тестовых определений с использованием индикаторных пленок близки между собой и сопоставимы с предельными характеристиками методик определения Al(III) с использованием других твердофазных аналитических реагентов (если в методике не предусмотрено специальное предварительное концентрирование анализируемого раствора на сорбенте) (табл. 5.3).

Правильность тест-определений Al(III) по цветовой шкале была доказана на модельных растворах методом «введено-найдено» (табл. 5.4).

Результаты исследования селективности определения Al(III) с применением индикаторных пленок представлены в табл. 5.5. Для исследования были выбраны ионы, обычно присутствующие в природных водах.

Таблица 5.2

**Метрологические характеристики визуально-тестового определения
Al(III) с использованием индикаторных пленок**

Реагент	Интервал ненадежности Δc , 10^{-5} моль/л	Диапазон определяемого содержания, 10^{-5} моль/л	c_{lim} , 10^{-5} моль/л (мг/л)	c_{min} , 10^{-5} моль/л (мг/л)
ЭХЦ (ЦПХ)	0.12 – 0.30	0.5 – 4.0	0.42 (0.11)	0.32 (0.09)
ПКФ (ЦПХ)	0.5 – 2.0	2.0 – 16.0	2.2 (0.59)	1.8 (0.49)
АК	0.45 – 0.93	2.0 – 32.0	1.1 (0.30)	0.88 (0.24)

Таблица 5.3

**Метрологические характеристики методик определения Al(III)
с использованием твердофазных реагентов**

Реагент	Сорбент	Метод определения	Диапазон опреде- ляемого содержа- ния (c_{lim}), мг/л	Ссылка
Хромазурол S	Тканевые тест-полосы	Визуальное тестирование	0.1 – 100	[165]
	Хромато- графическая бумага	Визуальное тестирование; СДО	0.05 – 0.6	[173]
	Ксерогели из опоки	Визуальное тестирование	0.3 – 300	[175]
Люмогаллион	Силикагель	ТСФ	0.05 – 2.0 (0.03)	[176]
		СДО	0.08 – 0.54 (0.07)	[176]
Алюминон	Реагентная индикаторная бумага	Визуальное тестирование (концентрирование)	0.010 – 0.160 ($3.7 \cdot 10^{-3}$)	[64]
Тиазолилазо- пирокатехин	Бумага	Визуальное тестирование (концентрирование)	0.01 – 0.5	[222]

Таблица 5.4

Результаты визуально-тестового определения ионов Al^{3+} в модельных растворах с использованием индикаторных пленок (n=10)

Иммобилизованный Реагент	$c(Al^{3+}), 10^{-5}$ моль/л		
	Введено	Найдено	Интервал разброса результатов
ЭХЦ	0.55	0.6	0.5 — 1.0
	1.2	1.8	1.0 – 2.0
	3.5	2.7	2.0 – 4.0
ПКФ	2.2	2.7	2.0 – 4.0
	6.5	7.2	4.0 – 8.0
	14.5	13	8 – 16
АК	2.5	3.3	2.0 – 4.0
	6.5	5.8	4.0 – 8.0
	10.5	9.2	8.0 – 16
	26.0	23	16 – 32

Таблица 5.5

Влияние неорганических ионов на определение $Al(III)$ с использованием индикаторных пленок

Мешающий ион	$c(\text{мешающий ион}):c(Al(III))$
Fe^{3+}	1
Cu^{2+}	10
Mn^{2+}	30
$K^+, Na^+, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$	1500–2000
NH_4^+, Mg^{2+}	600–800
$Ca^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+},$	200-300
$Zn^{2+}, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}$	400-500

Индикаторные пленки применили для определения алюминия(III) в реальных объектах. В пробах водопроводной и подземной попутно-пластовой воды контролировали содержание металла с использованием ЭХЦ-пленок, в уксуснокислых водных вытяжках ($c_{\text{HAc}} = 0.7$ моль/л), контактировавших сутки с алюминиевой посудой — с использованием ПКФ- и АК-пленок (табл. 5.6). Существенное мешающее влияние на аналитический сигнал оказывали ионы Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , поэтому в анализируемые растворы вводили маскирующие компоненты: аскорбиновую кислоту, NaF , тиомочевину или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

С помощью персульфата аммония разрушали остатки нефтепродуктов в пробах подземной воды и устраняли мешающее влияние фторидов [64, 180]. В термостойкие стаканы наливали по 500 мл исследуемой воды и добавляли 5 мл свежеприготовленного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; растворы выпаривали до белых густых паров (почти досуха), стаканы охлаждали, стенки смывали дистиллированной водой (20 мл) и повторяли выпаривание. К влажным охлажденным остаткам приливали порциями по 30 мл подкисленной дистиллированной воды (0.3 мл 0.1 моль/л HCl на 100 мл воды), растворы нейтрализовали щелочью и добавляли по 0.1 г аскорбиновой кислоты. Полученные растворы количественно переносили из стаканов в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляли ЦПХ и доводили общий объем растворов до метки буферным раствором с pH 5.5. В подготовленные растворы погружали пленки с иммобилизованным ЭХЦ.

С целью определения массовой концентрации алюминия в уксуснокислых водных вытяжках, контактировавших с пищевой посудой, образец алюминиевой посуды наполняли раствором уксусной кислоты и оставляли на сутки [223]. Растворы сливали, упаривали в 10-20 раз, нейтрализовали щелочью, 5-10 мл полученных растворов вносили в мерные колбы вместимостью 25 мл, буфером или кислотой устанавливали нужное значение pH , добавляли аскорбиновую кислоту и доводили дистиллированной водой до метки. Пробы водопроводной воды готовили к анализу аналогичным способом.

Во всех случаях готовили три параллельных пробы. Для каждой пробы использовали две желатиновые пленки с иммобилизованным реагентом. Тестовое определение проводили 3 наблюдателя. Из 18 результатов тестирования получали средний результат. Отсутствие систематической погрешности в результатах определения подтвердили независимым фотометрическим методом с алюминоном [224] и методом добавок.

Таблица 5.6

Результаты определения Al(III) в водных средах

Объект анализа	с(Al(III)), мг/л				
	Введено	Найдено			
		Индикаторные пленки			Контрольный метод [209] (n=3, P=0.95)
		Тест-метод (интервальное значение, n=18)	ТСФ (n=6, P=0.95)	s _r , % (ТСФ)	
Водопродная вода		ЭХЦ			
	—	0.075 (0.055–0.110)	0.077 ± 0.019	9.6	0.068 ± 0.008
	0.060	0.128 (0.11–0.22)	0.142 ± 0.018	5.0	—
Подземная вода	—	0.013 (0.009–0.018)	0.012 ± 0.004	13	0.0128 ± 0.0015
	0.01	0.029 (0.020–0.040)	0.024 ± 0.005	8.1	—
Уксуснокислые вытяжки		АК			
	—	0.54 (0.43–0.86)	0.48 ± 0.09	7.3	0.58 ± 0.07
	0.5	1.2 (1.1–2.2)	1.06 ± 0.12	4.4	—
		ПКФ			
	—	0.62 (0.43–0.86)	0.55 ± 0.11	7.8	0.58 ± 0.07
	0.5	1.3 (1.1–2.2)	1.13 ± 0.15	5.2	—

5.2. Применение индикаторных пленок с иммобилизованной нирозо-Р-солью для определения Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и их суммы

В спектре поглощения комплекса Fe(III) с НРС наблюдаются два максимума – первый при 720 нм и второй при 490 нм (рис. 4.13), причем второй максимум становится заметным по мере роста концентрации ионов Fe^{3+} в растворе. В области первого максимума спектр поглощения Fe(III) не перекрывается со спектрами поглощения комплексов Co(II), Cu(II) и Ni(II) (рис. 4.13). Это позволяет определять Fe(III) в присутствии всех остальных металлов, не применяя дополнительных приемов маскирования и разделения и фотометрируя пленки с иммобилизованными комплексами четырех металлов при 720 нм. Однако при 490 нм нельзя пренебречь вкладом светопоглощения комплекса Fe(III) в суммарный сигнал иммобилизованных металлокомплексов, что дает возможность использовать НРС-пленки для оценки суммарного содержания металлов в водных средах, фотометрируя пленки при 490 нм.

Полуколичественный контроль содержания металлов Co(II), Cu(II), Ni(II) или Fe(III) с использованием цветowych шкал (рис. 5.4) возможен только в их индивидуальных растворах. Визуально оценить содержание Fe(III) на фоне остальных присутствующих металлов не представляется возможным. Для определения суммарной концентрации металлов готовили цветовую шкалу, тест-образцы которой отвечали увеличивающейся в 2 раза общей концентрации в диапазоне $(0.8-15) \cdot 10^{-5}$ моль/л, при этом молярные концентрации четырех металлов в каждой смеси были равными.

На рис. 5.5–5.7 представлены графики градуировочных зависимостей для твердофазно-спектрофотометрического определения Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и их суммы с использованием индикаторных НРС-пленок.

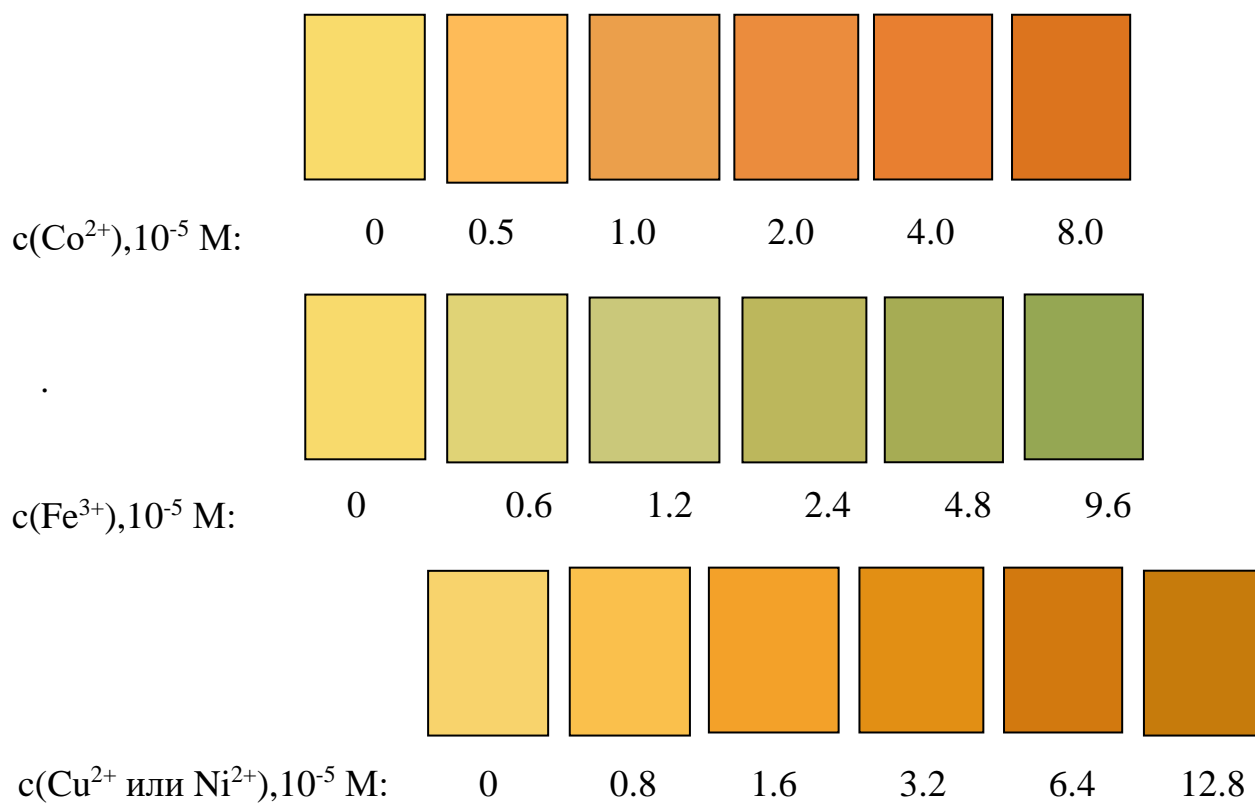


Рис. 5.4. Цветовые шкалы для тест-определения Co(II) , Fe(III) , Cu(II) и Ni(II) с использованием индикаторных НРС-пленок.

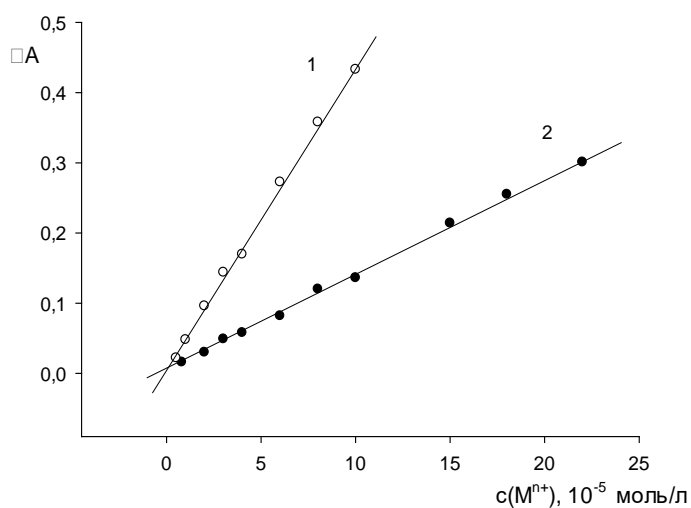


Рис. 5.5. Зависимость поглощения при pH 2 иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов НРС с Co(II) (1) и Ni(II) (2) от концентрации ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в растворе (1 – $\lambda=430 \text{ nm}$, 2 – $\lambda=470 \text{ nm}$).

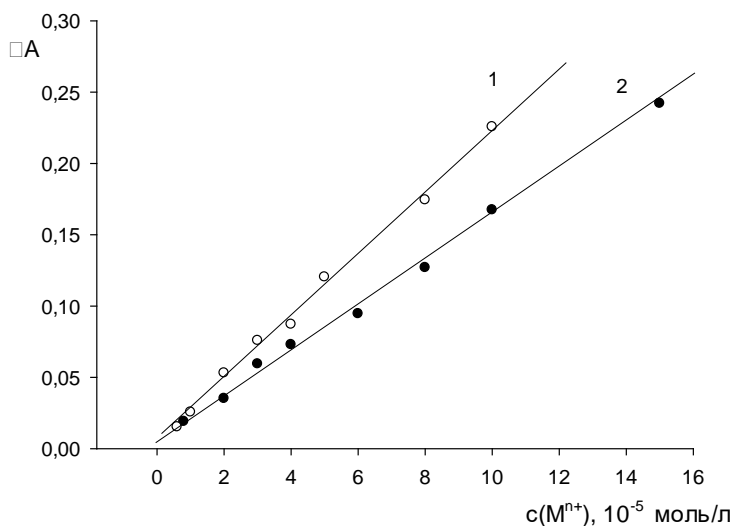


Рис. 5.6. Зависимость поглощения при рН 2 иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов НРС с Fe(III) (1) и Cu(II) (2) от концентрации ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в растворе (1 – $\lambda=720$ нм, 2 – $\lambda=495$ нм).

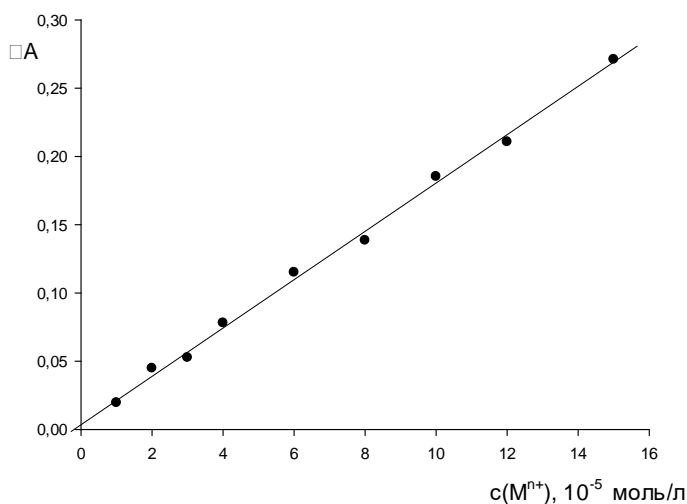


Рис. 5.7. Зависимость суммарного поглощения при рН 2 и $\lambda=490$ нм иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов НРС с Co(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) от суммарной концентрации ионов Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} в растворе ($c(\sum M^{n+}) = \sum c(M^{n+})$, $c(\text{Co}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Ni}^{2+}) = c(\text{Fe}^{3+})$).

В табл. 5.7-5.8 приведены метрологические характеристики определений металлов двумя методами с использованием индикаторных НРС-пленок. Найденные значения пределов определения и диапазоны определяемого

содержания металлов сопоставимы с метрологическими характеристиками известных твердофазно-спектроскопических и тестовых методик анализа с использованием модифицированных сорбентов (если в методике не предусмотрено предварительное концентрирование анализируемого раствора на сорбенте) (табл. 5.9).

Таблица 5.7

**Метрологические характеристики фотометрического
определения Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и их суммы с
использованием индикаторных НРС-пленок**

Аналит	λ_{\max} , нм	Уравнение градуировочной зависимости	R	Диапазон линейности, 10^{-5} моль/л	c_{\lim} , 10^{-5} моль/л (мг/л)	c_{\min} , 10^{-5} моль/л (мг/л)
Co(II)	430	$\Delta A = (4.35 \pm 0.08) \cdot 10^3 c$	0.998	0.5 – 10	0.45 (0.26)	0.21 (0.13)
Fe(III)	720	$\Delta A = (2.20 \pm 0.05) \cdot 10^3 c$	0.996	0.6 – 10	0.50 (0.28)	0.23 (0.13)
Cu(II)	495	$\Delta A = (1.59 \pm 0.04) \cdot 10^3 c$	0.997	0.8 – 15	0.67 (0.42)	0.27 (0.17)
Ni(II)	470	$\Delta A = (1.34 \pm 0.02) \cdot 10^3 c$	0.998	0.8 – 25	0.75 (0.44)	0.33 (0.19)
ΣM	490	$\Delta A = (1.32 \pm 0.04) \cdot 10^3 c$	0.997	0.8 – 15	0.72	0.31

Таблица 5.8

**Метрологические характеристики визуально-тестового определения
Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и их суммы с использованием индикаторных
НРС-пленок**

Аналит	Интервал ненадежности Δc , 10^{-5} моль/л	Диапазон определяемого содержания, 10^{-5} моль/л	c_{lim} , 10^{-5} моль/л (мг/л)	c_{min} , 10^{-5} моль/л (мг/л)
Co(II)	0.16 – 0.38	0.5 – 10	0.40 (0.24)	0.32 (0.19)
Fe(III)	0.26 – 0.50	0.6 – 10	0.54 (0.30)	0.41 (0.23)
Cu(II)	0.10 – 0.47	0.8 – 13	0.59 (0.37)	0.38 (0.21)
Ni(II)	0.20 – 0.64	0.8 – 25	0.68 (0.40)	0.52 (0.31)
ΣM	0.28 – 0.51	0.8 – 13	0.63	0.45

Таблица 5.9

**Метрологические характеристики методик определения Co(II),
Fe(III), Cu(II) и Ni(II) с использованием твердофазных реагентов**

Аналит	Реагент	Сорбент	Метод опреде- ления	Диапазон определяемого содержания (c_{lim}), 10^{-5} моль/л	Ссылка
Co(II)	1-нитрозо-2- нафтол	Кремнезем (золь-гель)	ТСФ	0.1 – 1.0	[168]
	НРС	Силикагель	СДО	(17)	[219]
	ПАН	Диатомит Celite 545	ТСФ	0.1 – 1.0	[170]
	ПАН	Ацетилцел- люлозные пленки	ТСФ	0.17 – 3.3	[169]
	Пирогаллоло- вый красный			0.17 – 15.2	[100]

Продолж. таблицы 5.9

Ион металла	Реагент	Сорбент	Метод определения	Диапазон определяемого содержания (c_{lim}), 10^{-5} моль/л	Ссылка
Fe(III)	1,10-фенантролин	Кремнезем	ТСФ	0.1 – 10	[168]
		Полиметакрилатные	ТСФ	(0.1)	[123]
	Хромазуrol S	Кремнезем	ТСФ	0.13 – 8.3	[172]
Cu(II)	ПАН	Диатомит Celite 545	ТСФ	0.2 – 1.0	[170]
	ПКФ	ПВХ-мембрана	ТСФ	0.1 – 10	[119]
	1-фенил-1,2-пропандион-2-оксим тио-семикарбазон	Триацетил-целлюлозные мембраны	ТСФ	0.75 – 20	[177]
Ni(II)	Диметил-глиоксим	ППУ	СДО	0.07 – 7	[171]
	ПАН	Кремнезем	ТСФ	0.17 – 3.3	[40]
			Визуальное тестирование	0.3 – 50	[40]

Раздельное определение Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) при их совместном присутствии [184]

Как было сказано выше, Fe(III) можно определить в присутствии Co(II), Cu(II) и Ni(II) без дополнительного разделения, для этого пленки после погружения в исследуемый раствор фотометрируют при 720 нм. Содержание Co(II), Cu(II) и Ni(II) в том же объекте может быть оценено с использованием следующего алгоритма:

— пленки с иммобилизованными комплексами металлов фотометрируют при длине волны 490 нм, соответствующей максимальному суммарному поглощению комплексов:

$$A_{\Sigma}^{490} = A_{Cu}^{490} + A_{Co}^{490} + A_{Ni}^{490} + A_{Fe}^{490} = k_{Cu}^{490} c_{Cu} + k_{Co}^{490} c_{Co} + k_{Ni}^{490} c_{Ni} + k_{Fe}^{490} c_{Fe} \quad , \quad (5.3)$$

где k_{Cu}^{490} , k_{Co}^{490} , k_{Ni}^{490} , k_{Fe}^{490} – коэффициенты чувствительности градуировочных зависимостей, полученных для Cu(II), Co(II), Ni(II) и Fe(III) при $\lambda=490$ нм (табл. 5.10);

— в отдельной порции анализируемого раствора маскируют Fe(III) и Cu(II), вводя NaF и тиомочевину. Затем в раствор при pH 2 погружают индикаторные НРС-пленки (на 20 мин), пленки сушат, фотометрируют при двух длинах волн, соответствующих максимальному поглощению комплексов кобальта и никеля — 430 и 470 нм, и вычисляют концентрацию металлов, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} A_{\Sigma}^{430} = k_{Co}^{430} c_{Co} + k_{Ni}^{430} c_{Ni} \\ A_{\Sigma}^{470} = k_{Co}^{470} c_{Co} + k_{Ni}^{470} c_{Ni} \end{cases} \quad (5.4)$$

где k_{Co}^{430} , k_{Ni}^{430} , k_{Co}^{470} , k_{Ni}^{470} – коэффициенты чувствительности градуировочных зависимостей, полученных для Co(II) и Ni(II) при $\lambda=430$ нм и $\lambda=470$ нм соответственно (табл 5.10);

— содержание Cu(II) вычисляют по формуле:

$$c_{Cu} = \frac{A_{\Sigma}^{490} - A_{Co}^{490} - A_{Ni}^{490} - A_{Fe}^{490}}{k_{Cu}^{490}} \quad (5.5)$$

Результаты анализа модельной смеси ионов металлов с применением разработанного алгоритма представлены в табл. 5.10. Стандартное отклонение вычисленной концентрации меди(II) самое большое по величине, поскольку зависит от неопределенности оценок концентрации других металлов.

Таблица 5.10

**Результаты фотометрического определения ионов
Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в модельном растворе с использованием
индикаторных НРС-пленок (n=6, P=0.95)**

Ион металла	Значения коэффициентов чувствительности при разных λ	с(M ⁿ⁺), 10 ⁻⁵ моль/л		S _r , %
		Введено	Найдено	
*Co(II)	$k_{Co}^{490}=2300, k_{Co}^{430}=4350, k_{Co}^{470}=2840$	2.0	2.2 ± 0.4	7.0
*Ni(II)	$k_{Ni}^{490}=990, k_{Ni}^{430}=540, k_{Ni}^{470}=1340$	2.0	1.8 ± 0.4	8.5
Cu(II)	$k_{Cu}^{490}=1590$	2.0	1.8 ± 0.7	15
Fe(III)	$k_{Fe}^{490}=420, k_{Fe}^{720}=2200$	5.0	5.2 ± 0.4	3.1

*с(NaF)= $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, с(тиомочевина)= $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Результаты исследования мешающего влияния неорганических ионов, наиболее часто присутствующих в природных водах, на определение Co(II) с использованием индикаторных НРС-пленок представлены в табл. 5.11.

Таблица 5.11

**Влияние неорганических ионов на определение Co(II) с использованием
НРС-пленок**

Мешающий ион	с(мешающий ион):с(Co(II))
K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	1500–2000
Mg ²⁺ , Ca ²⁺	200-400
Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺	200-300
HPO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻	400-500
HPO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻	400-500

Индикаторные НРС-пленки были применены для фотометрического и визуально-тестового определений Fe(III) в водопроводной воде. Найденная

массовая концентрация железа в воде при ТСФ-определении составила 0.32 ± 0.07 мг/л ($N=6$, $P=0.95$), при визуально-тестовом – 0.34 мг/л с интервальным значением $(0.17 - 0.51)$ мг/л ($N=18$). В качестве методики сравнения применили фотометрическое определение Fe(III) с фенантролином [182] и получили $c(\text{Fe})=0.28 \pm 0.03$ мг/л ($N=3$, $P=0.95$). Согласованность полученных результатов свидетельствует об отсутствии систематической погрешности в исследуемых способах определения и о возможности применения твердофазного реагента для контроля Fe(III) в водных средах.

Индикаторные НРС-пленки были использованы для определения массовой концентрации металлов в уксуснокислом растворе, контактировавшем длительное время с пищевой посудой [223, 225]. Образцы эмалированной посуды и посуды, изготовленной из синего стекла, наполняли раствором уксусной кислоты ($c_{\text{HAc}} = 0.7$ моль/л) и оставляли на сутки. Растворы сливали, упаривали в 20 раз, добавляли соляную кислоту для установления pH 2 и анализировали двумя методами — ТСФ и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Результаты анализа приведены в табл. 5.12.

Таблица 5.12

**Результаты определения Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в
уксуснокислых растворах, контактировавших сутки со стеклянной и
эмалированной посудой**

Аналит	с(М ⁿ⁺), мг/л				ПДК, мг/л [226]
	ТСФ (n=6, P=0.95)		ААС (n=3, P=0.95)		
	эмаль	стекло	эмаль	стекло	
Fe(III)	0.23 ± 0.04	< 0.03	0.22 ± 0.02	0.023 ± 0.004	0.30
Ni(II)	< 0.06	< 0.04	< 0.005	0.026 ± 0.005	0.10
Cu(II)	< 0.05	< 0.04	0.0025± 0.0006	0.0064 ± 0.0011	1.00
Co(II)	< 0.03	< 0.03	< 0.005	< 0.005	0.10

Содержание Co(II), Cu(II) и Ni(II) в исследуемых растворах, даже после их 20-кратного концентрирования, не удалось оценить с использованием индикаторных пленок – оно было ниже пределов определения металлов. Значения концентрации Fe(III), полученные двумя методами, статистически не различались.

5.3. Аналитические возможности индикаторных пленок с иммобилизованным металлоиндикатором нитхромазо

При погружении желатиновых нитхромазо-пленок в растворы, содержащие ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} при pH 3.5, цвет пленок менялся с синего на бирюзовый в результате комплексообразования. Светопоглощение индикаторных пленок линейно зависело от концентрации Sr(II), Ba(II) и их суммы (рис. 5.8).

Потребность в разработке комплексообразующего твердофазного реагента на Sr(II) и Ba(II) возникла в связи с необходимостью экспресс-контроля содержания этих металлов в подземных попутно-пластовых водах высокой минерализации. Концентрация Sr(II) и Ba(II) в этих водах может достигать 1-2 г/л.

Было установлено, что при длительном выдерживании (более 5 мин) индикаторных пленок в растворах с высоким значением ионной силы (~1 моль/л) реагенты и комплексы вымывались из желатиновой матрицы. Возникновение устойчивого аналитического сигнала, достаточного для фотометрического определения Ba^{2+} и Sr^{2+} на уровне их концентраций 0.5-2 г/л, наблюдали после 3-х минутного контакта нитхромазо-пленок с растворами металлов. Твердофазный реагент использовали только для ТСФ-определения металлов, т.к. контрастность цветового перехода (от синего цвета к бирюзовому) оказалась недостаточной для визуально-тестового определения металлов по цветовой шкале [185, 227].

В табл. 5.13 приведены уравнения, описывающие градуировочные зависимости, границы диапазонов линейности и соответствующие значения пределов фотометрического определения и обнаружения металлов.

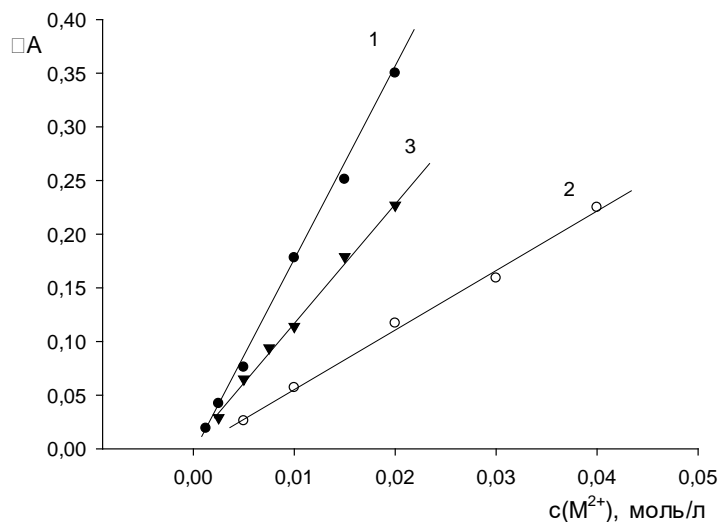


Рис. 5.8. Зависимость поглощения при pH 3.5 иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов нитхромазо с Ba(II) (1), Sr(II) (2) и их суммарного поглощения (3) от концентрации в растворе ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и их суммы (1, 3 – $\lambda=675$ нм; 2 – $\lambda=670$ нм; 3 – $c(M^{2+})=c(Ba^{2+})+c(Sr^{2+})$, $c(Ba^{2+})=c(Sr^{2+})$).

Таблица 5.13

**Метрологические характеристики фотометрического
определения Ba(II), Sr(II) и их суммы с использованием
индикаторных нитхромазо-пленок**

M^{n+}	λ_{\max} , нм	Уравнение градуировочной зависимости	R	Диапазон линейности, 10^{-3} моль/л	$c_{\lim}, 10^{-3}$ моль/л (мг/л)	$c_{\min}, 10^{-3}$ моль/л (мг/л)
Ba^{2+}	675	$\Delta A=(17.60 \pm 0.48) \cdot c$	0.997	1.0 – 20	0.87 (119)	0.48 (66)
Sr^{2+}	670	$\Delta A=(5.14 \pm 0.25) \cdot c$	0.993	5.0– 40	4.11 (359)	2.36 (207)
$Ba^{2+}+Sr^{2+}$	675	$\Delta A=(11.4 \pm 0.41) \cdot c$	0.995	2.5 – 20	2.40	1.43

Спектры поглощения иммобилизованных в пленке комплексов ионов Ba(II) и Sr(II) с нитхромазо перекрываются, максимумы поглощения соответствуют 670-675 нм (рис 4.15-4.16), поэтому индивидуальное фотометрическое определение металлов без их предварительного разделения невозможно. Однако попытки отделения бария от стронция путем осаждения его в виде BaCrO₄ не привели к желаемому результату из-за неполного осаждения ионов Ba²⁺ и соосаждения ионов Sr²⁺.

Было установлено, что на индикаторную реакцию Ba(II) и Sr(II) с нитхромазо влияние ионов Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ появляется при их 10-15-кратном избытке, ионов K⁺, Na⁺, H₂PO₄⁻ при 150-200-кратном избытке.

Результаты фотометрического определения суммарного содержания Ba(II) и Sr(II) в пробах попутно-пластовых подземных вод нефтегазовых месторождений Полтавской области, отобранных с глубины 3700-4200 м, представлены в табл. 5.14. Пробы фильтровали, при необходимости разбавляли. Правильность определений доказали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и методом добавок.

Таблица 5.14

**Результаты фотометрического определения суммарного содержания
Ba(II) и Sr(II) в пробах подземных попутно-пластовых вод**

Проба	M(II)	Введено	с(M(II)), ммоль/л		s _r , % (ТСФ)
			Найдено		
			АЭС	ТСФ-метод	
№1 *	Ba(II)	—	21 ± 3	—	
	Sr(II)	—	29 ± 3	—	
	(Ba(II)+Sr(II))	—	50 ± 6	51 ± 9	6.9
		50	—	96 ± 13	5.3

Продолж. таблицы 5.14

Проба	M(II)	Введено	с(M(II)), ммоль/л		s _r , % (ТСФ)
			Найдено		
			АЭС	ТСФ-метод	
№2*	Ba(II)	—	17.5 ± 2	—	
	Sr(II)	—	5.7 ± 0.8	—	
	(Ba(II)+Sr(II))	—	23 ± 3	20 ± 4	7.8
		20	—	46 ± 9	7.6

*№1 — Бельская скважина, №2 — Яблуневская скважина.

Косвенное фотометрическое определение SO_4^{2-} -ионов [184, 197, 227]

Стандартный для фотометрии прием определения сульфатов по разрушению окрашенного комплекса бария с реагентом в отвержденном желатиновом геле осуществить не удалось, т.к. цвет пленок менялся из бирюзового в синий практически мгновенно.

Предложенный в работе прием определения сульфатов основан на образовании $BaSO_4$ в условиях избыточной концентрации ионов Ba^{2+} и определении избыточного бария по реакции с нитхромазо, иммобилизованным в пленке.

Синие желатиновые нитхромазо-пленки погружали в водно-этанольные растворы (5% C_2H_5OH) с постоянной (и избыточной) концентрацией бария и переменной концентрацией сульфатов. Добавление спирта улучшило качество окраски пленок. Растворы, полученные после смешивания, выдерживали час. Факт образования комплекса в пленке можно было доказать только фотометрически, зрительно изменение окраски не наблюдали. При больших концентрациях SO_4^{2-} в растворе появлялась взвесь, которая оседала на поверхности пленок. Варьируя концентрации бария и сульфата в растворе, было найдено оптимальное соотношение: $c(Ba^{2+}) = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (33 мг/л), $c(SO_4^{2-}) = (1.5-9)$ мг/л или $(1.6-9.4) \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 1.5.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили 7.5 мл раствора 0.1 моль/л HCl, 1.3 мл этанола, 6.0 мл раствора $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л BaCl₂ и необходимые объемы рабочего раствора Na₂SO₄ для создания указанных выше концентраций SO₄²⁻. Параллельно готовили раствор сравнения, не содержащий сульфат-ионов. Растворы выдерживали час, затем в них погружали на 15 мин индикаторные нитхромазо-пленки, пленки подсушивали на воздухе и фотометрировали при $\lambda=675$ нм относительно бесцветной пленки. Находили разности светопоглощений, вычитая из величины максимального поглощения комплекса в пленке, выдержанной в растворе сравнения, поглощения комплекса в пленках, выдержанных в градуировочных растворах:

$$\Delta A_i = A_{\text{BaR, max}} - A_{\text{BaR, i}} \quad (5.6)$$

График градуировочной зависимости приведен на рис. 5.9. ($\Delta A = (5.4 \pm 0.6) \cdot 10^2$ с, $R^2=0.990$). Значение предела определения сульфатов составило $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л или 0.97 мг/л.

Подобный прием косвенного определения сульфатов был реализован с использованием полиакрилонитрильного волокна, наполненного полиамфолитом АНКБ-50: избыток бария сорбировали на диске с нанесенным арсеназо III, окраска диска изменялась от фиолетово-синей к фиолетовой, после чего детектировали диффузное отражение [228]. Для снижения растворимости BaSO₄ и улучшения сорбции ионов Ba²⁺ все операции проводили в 5 %-ном водно-ацетоновом растворе. Для стабилизации суспензии растворы, полученные после смешивания с хлоридом бария, выдерживали час.

Данные рекомендации были учтены при разработке способа определения сульфат-ионов, но водно-ацетоновые растворы были заменены на 5%-ные водно-этанольные.

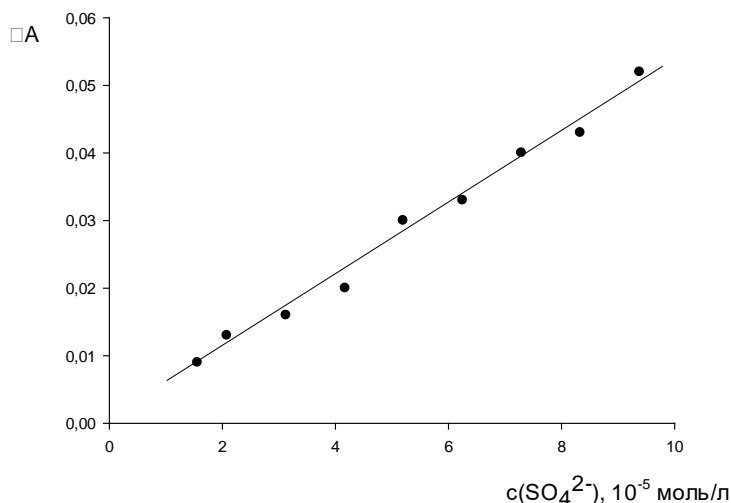


Рис. 5.9 Зависимость поглощения комплекса Ва(II) с нитхромазо в отвержденном желатиновом геле при $\lambda = 675$ нм от концентрации SO_4^{2-} в водно-этанольном растворе при pH 1.5.

В работе [142] была предложена методика фотометрического определения SO_4^{2-} , которая предусматривала погружение в водно-этанольные растворы ($\phi_{\text{спирта}}=50\%$) чувствительных элементов на основе фотопленки с иммобилизованным комплексом нитхромазо с Ва(II). Раствор объемом 0.6 мл наливали в кювету с толщиной поглощающего слоя 0.1 см, туда же помещали образец пленки и через 10 мин, не вынимая образец, измеряли уменьшение поглощения при $\lambda = 660$ нм. Однако авторы не привели спектров поглощения, не указали, менялся ли цвет пленки и цвет раствора в процессе реакции, не уточнили условий пробоподготовки.

Предложенный способ определения сульфат-ионов с индикаторными нитхромазо-пленками имеет ряд преимуществ по сравнению со стандартной методикой фотометрического определения SO_4^{2-} с использованием раствора нитхромазо. Диапазон определяемого содержания SO_4^{2-} в четыре раза шире, чем у стандартной методики, а пределы определения отличаются всего в 1.5 раза (0.7-2.3 мг/л, $c_{\text{lim}}=0.64$ мг/л [229]). Замена водно-ацетоновых и водно-спиртовых растворов с объемной долей растворителя 50-60% на 5%-ные

водно-этанольные растворы выгодно отличает предлагаемый способ с точки зрения экологической безопасности.

Индикаторные пленки применили для определения сульфат-ионов в пробах подземных попутно-пластовых вод нефтегазовых месторождений, отобранных с глубины 4000-4500 м. Воду фильтровали, разбавляли, отбирали аликвоту в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли спирт, растворы HCl, BaCl₂, 1 мл раствора 1 моль/л NaF (для устранения мешающего влияния Fe(III)) и доводили дистиллированной водой до метки. Далее поступали согласно выше описанной методики.

Результаты определения сульфатов в анализируемых пробах воды двумя методами – твердофазно-спектрофотометрическим и стандартным фотометрическим методом с нитхромазо [229] – представлены в табл. 5.15. Относительная погрешность результатов определения с применением модифицированных пленок не превысила 15%, систематической погрешности не обнаружено.

Таблица 5.15

Результаты фотометрического определения сульфатов в пробах подземных попутно-пластовых вод

Проба*	с(SO ₄ ²⁻), ммоль/л			s _r , % (ТСФ)
	Найдено			
	Введено	Контрольный метод (P = 0.95, n = 3) [229]	ТСФ (n=6, P=0.95)	
№1	—	2.2 ± 0.3	2.4 ± 0.6	9.7
	2.0	—	4.3± 0.8	7.2
№2	—	0.88 ± 0.04	0.83 ± 0.18	8.4
	1.0	—	2.0 ± 0.3	5.8
№3	—	14.4 ± 0.8	14.3 ± 1.8	4.9
	10	—	23 ± 4	6.8

*Газонефтяные скважины Харьковской (№1 — Березовская) и Полтавской обл. (№2 — Богатойская, №3 — Вишневская).

Выводы к разделу 5

Отклик желатиновых пленок с иммобилизованными комплексообразующими реагентами линейно зависит от концентрации металлов в водных растворах.

Показана возможность использования индикаторных пленок с иммобилизованной нитрозо-Р-солью для твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определений кобальта(II), железа(III), никеля(II) и меди(II) и их суммы в водных средах; индикаторных пленок с эриохромцианином R, пирокатехиновым фиолетовым, ализариновым красным S – для спектрофотометрического и визуально-тестового определения алюминия(III); пленок с нитхромазо – для спектрофотометрического определения суммарной концентрации бария(II) и стронция(II) в природных водах с высоким содержанием металлов и косвенного определения сульфат-ионов.

Правильность спектрофотометрических и тестовых определений с использованием предложенных индикаторных пленок испытана при анализе модельных растворов. Правильность результатов анализа реальных объектов доказана с использованием референтных методик и методом добавок.

Применение индикаторных пленок способствует снижению трудоемкости и повышению экспрессности анализа, позволяет проводить испытания вне лаборатории. Оптические характеристики индикаторных пленок с иммобилизованными реагентами и металлокомплексами сохраняются в течение длительного времени. Образцы пленок, соответствующие градуировочным растворам, могут многократно использоваться для построения цветowych шкал сравнения и получения градуировочных зависимостей, что упрощает процедуру анализа, исключает стадию повторного приготовления градуировочных растворов, т.е. уменьшает расход реактивов; результаты анализа могут быть проверены или подтверждены.

По метрологическим характеристикам твердофазно-спектрофотометрических и визуально-тестовых определений индикаторные пленки не уступают известным твердофазным реагентам, которые используют в статическом режиме.

ВЫВОДЫ

В работе решена актуальная задача расширения ассортимента оптически прозрачных твердофазных аналитических реагентов за счет использования отвержденного желатинового геля коммерческой фотографической пленки для иммобилизации гидроксиксантовых красителей (ЭО, ЭЭО, ДЭО, ДФл) и комплексообразующих реагентов (ЭХЦ, ПКФ, АК, НРС и нитхромазо), что дало возможность сформулировать принципы получения новых индикаторных пленок; оценены возможности использования индикаторных пленок с иммобилизованными комплексообразующими реагентами для твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) и SO_4^{2-} в водных средах.

1. На основании зондирования желатинового слоя фотопленки гидроксиксантовыми красителями (ЭО, ЭЭО, ДФл) при рН до и после изоэлектрической точки ($\text{pI}=4.5$) выявили такие же по знаку эффекты среды, как и в ультрамикрорегетерогенных растворах ПАВ соответствующего зарядного типа. Переход окраски иммобилизованного индикатора ДФл происходит в интервале рН – от 2 до 10, что делает ДФл-пленки перспективным средством фотометрического контроля рН в водных средах.

2. Сформулированы принципы получения индикаторных пленок на основе реагентов, иммобилизованных в отвержденном желатиновом геле: а) анионные формы ЭО, ЭЭО, ДЭО, НРС, АК, нитхромазо и нейтральную форму ДФл следует вводить в отвержденный желатиновый гель при $\text{pH} < 4.5$; б) анионные формы металлоиндикаторов ЭХЦ, ПКФ и их комплексов с Al(III) – при $\text{pH} > 4.5$ в присутствии катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида.

3. Иммобилизованные в желатиновой пленке окрашенные комплексы Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) с НРС при рН 2; Al(III) с ЭХЦ и ПКФ при рН 5.5-6; Al(III) с АК при рН 3.5 характеризуются высокими значениями «условных» констант устойчивости (от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^8 \text{ л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$, где n – число лигандов в комплексе), что свидетельствует о значительной реакционной способности

твёрдофазных комплексообразующих реагентов в выбранных условиях и позволяет использовать индикаторные пленки для спектрофотометрического и визуально-тестового определения Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) в водных средах.

4. Индикаторные пленки с иммобилизованными ЭХЦ, ПКФ и АК пригодны для твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения в питьевых и природных водах Al(III) ($c_{\text{lim}}=0.1$ мг/л (ЭХЦ), 2 мг/л (ПКФ), 1 мг/л (АК)), способ определения Al(III) с иммобилизованным ЭХЦ защищено патентом Украины на полезную модель. Индикаторные пленки с НРС пригодны для определения Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) и их суммы ($c_{\text{lim}}=0.4-0.8$ мг/л) в водных средах. Индикаторные пленки, содержащие нитхромazo, можно использовать для фотометрического определения суммарного содержания Ba(II) и Sr(II) ($c_{\text{lim}}=2.4$ ммоль/л) и косвенного фотометрического определения SO_4^{2-} ($c_{\text{lim}}=1$ мг/л) в природных водах.

5. Использование оптически прозрачных индикаторных пленок для твердофазно-спектрофотометрического определения Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) , SO_4^{2-} в водных средах с регистрацией спектров поглощения обеспечивает правильные и достаточно прецизионные результаты ($s_r \leq 15\%$). По метрологическим характеристикам твердофазно-спектрофотометрических и визуально-тестовых определений индикаторные пленки не уступают известным твердофазным реагентам, которые используют в статическом режиме с регистрацией спектров диффузного отражения или для тест-определений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / [Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.]. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
2. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
3. Moliner-Martinez Y. Improved detection limit for ammonium/ammonia achieved by Berthelot's reaction by use of solid-phase extraction coupled to diffuse reflectance spectroscopy / Y. Moliner-Martinez, R. Herraez-Hernandez, P. Campins-Falco // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 534, №2. – P. 327-334.
4. Zaporozhets O.A. Xylenol orange absorbed on silica surface as solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy / O.A. Zaporozhets, L.Ye. Tsykalo // *Talanta.* – 2005. – Vol. 58, №5 – P. 861-868.
5. Ngeontaea W. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extracnion and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) / W. Ngeontaea, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulania // *Talanta.* – 2007. – Vol. 71, №3 – P. 1075-1082.
6. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В.Н. Зайцев. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
7. Концентрирование ионов металлов на оксиде алюминия, модифицированным тайроном / Т.И. Тихомирова, С.С. Куйбышева, Н.М. Сорокина, В.А. Головизин // *Журн. аналит. хим.* – 2011. – Т. 66, №1. – С. 4-7.
8. Дмитриенко С.Г. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С.Г. Дмитриенко, А.В. Апяри. – М.: Красанд, 2010. – 264 с.

9. Polymer matrices effects on the sensitivity and the selectivity of optical chemical sensors / F. Dini, E. Martinelli, R. Paolesse [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Vol. 154, № 2. – P. 220-225.
10. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors / H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40, №1 – P. 79-93.
11. Твердофазно-флуориметрическое определение Al(III), Be(II) и Ga(II) с использованием динамического концентрирования на реагентных целлюлозных матрицах / В.Г. Амелин, Н.С. Алешин, О.И. Абраменкова [и др.] // *Журн. аналит. хим.* – 2011. – Т. 66, №6 – С. 824-828.
12. “Turn-on” fluorescent polymeric microparticle sensors for the determination of ammonia and amines in the vapor state / Y. Takagai, Y. Nojiri, T. Takase [et al.] // *Analyst*. – 2010. – Vol. 135 – P. 1417-1425
13. Multiwell plates loaded with fluorescent hydrogel sensors for measuring pH and glucose concentration / B. Vilozy, A. Schiller, R.A. Wessling, B. Singaram // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, №21. – P. 7589-7595
14. Boling Ma. Reusable polymer film chemosensor for ratiometric fluorescence sensing in aqueous media / Ma Boling, Wu Shuizhu, Zeng Fang // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2010. – Vol. 145, №1. – P. 451-456.
15. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей) / С.Б. Саввин, В.В. Кузнецов, С.В. Шереметьев, А.В. Михайлова // *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2008. – Т. 52, №2. – С. 7-16.
16. Дедкова В.П. Комплексообразование щелочноземельных элементов с бисазозамещенными хромотроповой кислоты на волокнистых ионообменниках / В.П. Дедкова, О.П. Швоева, С.Б. Савин // *Журн. аналит. хим.* – 2011. – Т. 66, №1. – С. 18-24.
17. An optical reflected device using a molecularly imprinted polymer film sensor / Wu Nan, Feng Liang, Tan Yiyong, Jiming Hu // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 653, №1. – P. 103-108.

18. Hybrid functionalised mesoporous silica-polymer composites for enhanced analyte monitoring using optical sensor / M. Comes, M.D. Marcos, R. Martinez-Manez [et al.] // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18, №47. – P. 5815-5823.
19. Optical sensor based on prussian blue films / R. Koncki, T. Lenarczuk, A. Radomska, S. Glab // Analyst. – 2001. – Vol. 126, №7 – P. 1080-1085.
20. Reversible chemical reactions as the basis for optical sensors used to detect amines, alcohols and humidity / G.J. Mohr, D. Citterio, C. Demuth [et al.] // J. Mater. Chem. – 1999. – Vol. 9, № 9. – P. 2259-2264.
21. Mesoporous silica materials with covalently anchored phenoazinone dyes as fluorescent materials for vapor sensing / A.B. Descalzo, M.D. Marcos, C. Monte [et al.] // J. Mater. Chem. – 2007. – №17. – P. 4716-4723.
22. Advanced selective optical sensors based on periodically organized mesoporous hybrid silica thin films / L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso [et al.] // Chem. Commun. – 2004 – №20 – P. 2312-2313
23. Амелин В.Г. Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для экспрессного тест-определения нитритов, нитратов и ароматических аминов / В.Г. Амелин, И.С. Колодкин // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, №2. – С. 206-212.
24. An optical glucose biosensor with eggshell membrane as an enzyme immobilisation platform / M.M.F. Choi, W.S.H. Pang, D. Xiao, X. Wu // Analyst. – 2001. – Vol. 126. – P. 1558-1563
25. Hashemi P. A wide range pH optical sensor with mixture of Neutral Red and Thionin immobilized on an agarose film coated glass slide. / P. Hashemi, R.A. Zarjani // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008 – Vol. 135, №1 – P. 112-115.
26. Solid phase preconcentration and determination of mercury and uranyl ions using an itaconic acid functionalized adsorptive membrane / Y. Kalyan, Sadananda Das, A.K. Pandey [et al.] // Analyst. – 2011. – Vol. 3, №9. – P. 2017-2024

27. Polymer fluoride sensors synthesized by RAFT polymerization / P. Zhao, J. Jiang, B. Leng, H. Tian // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – Vol. 30, №20. – P. 1715-1718.
28. Reversible colorimetric ion sensors based on surface initiated polymerization of photochromic polymers / K. Fries, S. S. Samanta, S. Orski, J. Locklin // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 6288-6290.
29. Дедкова В.П. Сорбция и определение висмута 4-(2-пиридилазо)резорцином на волокнистом ионообменнике / В.П. Дедкова, О.П. Швоева, С.Б. Саввин // *Журн. аналит. химии.* – 2010. – Т. 65, №6. – С. 591-595.
30. Амелин В.Г. Модифицированные аналитическими реагентами ткани и бумаги для тест-определения селена(IV) и теллура(IV) / В.Г. Амелин, О.В. Королева // *Журн. аналит. хим.* – 2009. – Т. 64, №12. – С. 1304-1308.
31. A visual testpaper for extremely strong concentrated acidity with a new synthesized isoindole reagent / C.M. Li, Y.F. Li, C.Z. Huang, Y.F. Long // *Talanta.* – 2009. – Vol. 78, №3. – P. 1173-1176.
32. Hori T. Ammonium detection by formation of colored zebra-bands in a detecting tube / T. Hori, K. Niki, Y. Kiso [et al.] // *Talanta.* – 2010. – Vol. 81, №4-5. – P. 1467-1471.
33. Nuriman. Selective chemosensor for Hg(II) ions based on tris[2-(4-phenyldiazenyl)phenylaminoethoxy]cyclotriveratrylene in aqueous samples / Nuriman, B. Kuswandi, W. Verboom // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 655, №1-2. – P. 75-79.
34. An optical fibre reflectance sensor for p-aminophenol determination based on tetrahydroxycalix[4]arene as sensing reagent. / H. Filik, D. Aksu, R. Apak [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2009 – Vol. 136, №1 – P. 105-112.
35. Костенко Є.Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів / Є.Є. Костенко // *Методы и объекты химического анализа.* – 2011. – Т. 6, №1. – С. 56-70.

36. Морозко С.А. Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизация 4-2-(пиридилазо)-резорцина (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на целлюлозах и кремнеземах / С.А. Морозко, В.М. Иванов // Журн. аналит. хим. – 1996. – Т. 51, №2. – С. 631-637.
37. Yari A. Ultra trace mercury(II) detection by highly selective new optical sensor / A. Yari, F. Papi // Sensors and Actuators B: Chem. – 2011. – Vol. 160. – P. 698-704.
38. Martin M.F. Choi. Fluorimetric optode membrane for sulfide detection / Martin M.F. Choi // Analyst. – 1998. – Vol. 123. – P. 1631-1634.
39. Евгеньев М.И. Тест-пленки для определения ароматических аминов и гидразинов в водных средах / М.И. Евгеньев, С.Ю. Гармонов, И.И. Евгеньева // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, №2. – С. 187-191.
40. Azarova Zh.M. Xerogels modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and dimethylglyoxime: indicator tubes for determining nickel / Zh.M. Azarova, E.I. Morosanova, Yu.A. Zolotov // J. Anal. Chem. – 2000. – V. 55, №7. – P. 641-644.
41. Velikorodnyi A.A. Silica-based xerogels modified with cobalt(III): determination of naphthols in solutions by solid-phase spectrophotometry / A.A. Velikorodnyi, E.I. Morosanova // J. Anal. Chem. – 2000. – V. 55, №8. – P. 724-731.
42. Моросанова Е.И. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения органических и неорганических соединений: автореф. дис. на соискание ученой степени доктора хим. наук: спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» / Е.И Моросанова. – Москва, 2001. – 48 с.
43. Запорожець О.А. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня доктора хім. наук: спец. 02.00.02 «Аналітична хімія» / О.А. Запорожець. – Київ, 2003. – 34 с.

44. Zaporozhets O.A. Solid-phase spectrophotometric and test determination of silicate in natural water / O.A. Zaporozhets, J.P. Bas, I.A. Kachan [et al.] // *Talanta*. – 2012. – Vol. 90. – P. 85-90.
45. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические модели и их приложения / Холин Ю.В. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
46. Reversible solid optical sensor based on acyclic-type receptor immobilized SBA-15 for highly selective detection and separation of Hg(II) ion in aqueous media / E. Kim, H.E. Kim, S.J. Lee [et al.] // *Chem. Commun.* – 2008. – № 33. – P. 3921-3923.
47. Ismail A.A.. A selective optical sensor for antimony based on hexagonal mesoporous structures / A. A. Ismail // *J. Col. Interf. Sci.* – 2008. – Vol. 317, №1. – P. 288-297.
48. Balaji T. Optical sensor for the visual detection of mercury using mesoporous silica anchoring porphyrin moiety / T. Balaji, M. Sasidharan, H. Matsunaga // *Analyst*. – 2005. – Vol. 130, №8 – P. 1162-1167.
49. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма: монография / Н.А. Шабанова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
50. Амелин В.Г. 2,3,7-Триоксифлуорны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов / В.Г. Амелин, О.И. Абраменкова // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, №11. – С. 1217-1226.
51. Экспрессное определение ионов меди(I, II) с помощью реактивной индикаторной бумаги / О.В. Гайдук, Р.П. Панталер, Н.Н. Гребенюк, В.М. Островская // *Журн. аналит. химии*. – 2009. – Т. 64, №2. – С. 216-220.
52. Вода. Индикаторные системы / [Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.]. – М. : ФГУП ВТИИ, 2002. – 266 с.

53. Beklemishev M.K. Sorption catalytic testing of copper on a paper based sorbent with attached alkylamino groups / M.K. Beklemishev, I.F. Dolmanova, Y.Yu. Petrova // *Analyst.* – 1999. – Vol. 124, №10. – P. 1523-1527.
54. Твердофазные реагенты с формазановыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды / И.Н. Липунов, Г.И. Сигейкин, И.Г. Первова, Г.Н. Липунова // *Рос. хим. журн.* 2006. – Т. L, №5. – С. 64-69.
55. Yanaz Z. Development of an optical fibre reflectance sensor for lead detection based on immobilised arsenazo III / Z. Yanaz, H. Filik, R. Apak // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2010. – Vol. 147, №1, P. 15-22.
56. Гавриленко Н.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина // *Журн. аналит. хим.* – 2010. – Т. 65, №2. – С. 153-157.
57. Bunkoed O. Sol-gel based sensor for selective formaldehyde determination / O. Bunkoed, F. Davis, P. Kanatharana, P. Thavarungkul, S.P.J. Higson // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 659, №1-2. – P. 251-257
58. Чмиленко Ф.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-поредление осмия в сплавах и концентратах / Ф.А. Чмиленко, С.Н. Худякова // *Журн. аналит. хим.* – 2010. – Т. 65, №9. – С. 928-923.
59. Апяри В.В. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий, определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана / В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2011. – Т. 52, №1. – С. 36-42.
60. Иванов В.М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2001. – Т. 42, №1. – С. 17-19.
61. Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская, Е.А. Решетняк,

- Н.А. Никитина [и др.] // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, №10. – С. 1101-1108.
62. Решетняк Е.А. О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа / Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Ю.В. Холин // Вісник Харківського національного університету. Сер. «Хімія». – 2003. – № 596, вип. 10(33). – С. 90-98.
63. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией / Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Л.П. Логинова, В.М. Островская // Журн. аналит. хим. – 2005. – Т. 60, №10. – С. 1102-1109.
64. Определение алюминия в природных водах тест-полосами на основе алюминона / В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.Н. Немец, В.Н. Шевченко // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 85-91.
65. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом / З.А. Темердашев, Дж.Н. Коншина, Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин // Журн. аналит. хим. – 2011. – Т. 66, №10. – С. 1048-1054
66. Возможности использования термолинзовой спектроскопии для полиметакрилатных оптических чувствительных элементов / Н.В. Саранчина, А.В. Суханов, Д.А. Недосекин [и др.] // Журн. аналит. хим. – 2011. – Т. 66, №6. – С. 640-646.
67. Иванов В.М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. Т. 42, №2. – С. 103-105.
68. Organic-inorganic hybrid from ionomer via sol-gel reaction / G. Yan, N.R. Ghoudhury, N. Dutta [et al.] // Chem. Mater. – 2001. –Vol. 13. – P. 3644-3652.
69. Корнєєв С.В. Гібридні кремнезем-органічні матеріали з іммобілізованими комплексоутворюючими барвниками трифенілметанового ряду: добування, фізико-хімічні та комплексоутворюючі властивості: автореф. дис. на

- здобуття наукового ступеня кандидата хім. наук: спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / С.В. Корнєєв. – Харків, 2010. – 19 с.
70. A novel dye-doped sol-gel silica sorbent for the removal of cobalt / A. Khan, S. Ahmed, F. Mahmood, M.Y. Khokhar // *Ads. Sci. and Technol.* – 2005. – Vol. 21, №3. – P. 205-215.
 71. Fast and long term optical sensors for pH based on sol-gels / E. Wang, K.F. Chow, V. Kwan [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 495, №1–2. – P. 45-50.
 72. Co-immobilization of chelesterol oxidase and horseradish peroxidase in sol-gel film / A. Kuman, R. Malhotra, B.D. Malhotra, S.K. Grover // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 414, №1–2. – P. 43-50.
 73. Pavan F.A. Adsorption of CoCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method / F. A. Pavan, T.M.H. Costa, E.V. Bentutti // *Col. and Surf. A.: Phys. – Chem. fnd Eng. Aspects.* – 2003. – Vol. 226. – P. 95-100.
 74. Colorimetric bismuth determination in pharmaceuticals using a xylenol orange sol-gel sensor coupled to a multicommutated flow system / P.C.A. Jerónimo, A.N. Araújo, M. Conceição [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 504, №2. – P. 235-241.
 75. Yusof N.A. Optical test strip for trace Hg(II) based on sol-gel film / N.A. Yusof, W.A. Rahman, W.A. Kadir // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and biomolecular Specroscopy.* – Vol. 72, №1. – 2009. – P. 32-35.
 76. Моросанова Е.И. Индикаторный порошок для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения хлорированных фенолов в водах / Е. И. Моросанова, С. В. Фомина, Ю. А. Золотов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2004. – Т. 70, №9. – С. 3-7.
 77. Liu Z. Phenol red immobilized PVA membrane for an optical pH sensor with two determination ranges and long term stability / Z. Liu, J. Liu, T. Chen // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2005. – Vol. 107. – P. 311-316.

78. Kazemzadeh A. Optical oxalate detector based on chemical modification of a polymer film / A. Kazemzadeh, F. Moztarzadeh // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2005. – Vol. 106, №2. – P. 832-836.
79. Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples / Y.M. Scindia, A.K.Pandey, V.R. Reddy, S.B. Manohar // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 515, №2. – P. 311-321.
80. Optode for uranium(VI) determination in aqueous medium / J.M Joshi, P.N. Pathak, A.K. Pandey, V.K. Manchanda // *Talanta.* – 2008. – Vol. 76, №1. – P. 60-65.
81. Евгеньев М.И. Тест-пленки для определения ароматических аминов и гидразинов в водных средах / М.И. Евгеньев, С.Ю. Гармонов, И.И. Евгеньева // *Журн. аналит. хим.* – 2002. – Т. 57, №2. – С. 187-191.
82. High sensitive optode for selective determination of Ni^{2+} based on covalently immobilized thionine in agarose membrane / P. Hashemi, M. Hosseini, K. Zargoosh, K. Alizadeh // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2011. – Vol. 153, №1. – P. 24-28.
83. Yari A. Ultra trace mercury(II) detection by highly selective new optical sensor / A. Yari, F. Papi // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2011. – Vol. 160, №1. – P. 698-704.
84. McMurray H.N. Novel optical sensor for detection of carbon dioxide / H.N. McMurray // *J. Mater. Chem.* – 1992. – Vol. 2. – P. 401-406.
85. Ganjali M.R. Design and construction of novel optical sensor for determination of trace amounts of dysprosium ion / M.R. Ganjali, R. Zare-Dorabei, P. Norouzi // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2009. – Vol. 143, №1. – P. 233-238.
86. Afkhami A. Design and characteristics of a sulfide and sulfite optode based on immobilization of methyl violet on a triacetylcellulose membrane / A. Afkhami, N. Sarlak // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2007. – Vol. 124, №2. – P. 285-289.

87. Rastegarzadeh S. An optical redox chemical sensor for determination of iodine / S. Rastegarzadeh, N. Pourreza, I. Saeedi // *Talanta*. – 2009. – Vol. 77, №3. – P. 1032-1036.
88. Костенко Е.Е. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах / Е.Е. Костенко, М.Й. Штокало // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – Т. 59, №12. – С. 1276-1282.
89. Костенко Е.Е. Твердофазно-спектрофотометрическое определение Zr(IV) с помощью арсеназо III / Е.Е. Костенко // *Методы и объекты химического анализа*. – 2007. – Т. 2, №2. – С. 177-181.
90. Костенко Є.Є. Сорбційно-спектрофотометричне визначення Fe(III) з хромазуолом S / Є.Є. Костенко // *Укр. хим. журн.* – 2009. – Т. 75, №4. – С. 107-112.
91. Костенко Є.Є. Полімерні іоніти з іммобілізованими барвниками у гібридних методах аналізу: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук: спец. 02.00.02 «Аналітична хімія» / Є.Є. Костенко. – Харків, 2012. – 32 с.
92. Rastegarzadeh S. Optical sensor for silver based on 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine immobilized on a triacetylcellulose membrane / S. Rastegarzadeh, V. Rezaei // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, №9. – С. 985-989.
93. Diphenylthiocarbazone immobilized on the triacetyl cellulose membrane as an optical silver sensor / M. Noroozifar, M.K. Matlach, A. Taheri, R.Z. Dorabei // *Turk. J. Chem.* – 2008. – Vol. 32. – P. 249-257.
94. Ensafi A.A. Design and characteristics of molybdenum optode based on immobilization of Pyrogallol red on a triacetyl cellulose membrane / A.A. Ensafi // *J. Spectosc. Dyn.* – 2011. – 1:8.
95. Rouhani S. Optical pH sensor based on Quinizarin for alkaline pH regions / S. Rouhani, S. Salimi // *Prog. Color Colorants Coat.* – 2008. – Vol.1 – P. 11-17.

96. Ensafi A.A. A Simple optical sensor for cadmium ions assay in water samples using spectrophotometry / A.A. Ensafi, Z. N. Isfahani // Журн. аналит. хим. – 2011. – Т. 66, №2. – С. 155-161.
97. Li D. Cellulose acetate polymer film modified microstructured polymer optical fiber towards a nitrite optical probe / D. Li, L. Wang // Optics Commun. – 2010. – Vol. 283. – P. 2841-2844.
98. Ensafi A.A. New stable optical film sensor based on immibilization of 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxilic acid on acetylcellulose membrane for Ni(II) determination / A.A. Ensafi, M. Bakhshi / Sensors and Actuators B: Chem. – 2003. – Vol. 96, №1-2. – P. 435-440.
99. Ensafi A.A. Determination of lead ions by an optical sensor based on 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxilic acid / A.A. Ensafi, Z.N. Isfahani / IEEE Sensors Journal. – 2007. – Vol. 7, №8. – P. 1112-1117.
100. Ensafi A.A. A versatile stable cobalt optical sensor based on pyrogallol red immobilization on cellulose acetate film / A.A. Ensafi, A. Aboutalebi // Sensors and Actuators B: Chem. – 2005. – Vol. 105, №2. – P. 479-483.
101. Ensafi A.A. A highly selective optical sensor for catalytic determination of ultra-trace amounts of nitrite in water and foods based on brilliant cresyl blue as a sensing reagent / A.A. Ensafi, M. Amini // Sensors and Actuators B: Chem. – 2010. – Vol. 147, №1. – P. 61-66.
102. Ensafi A.A. Highly selective optical nitrite sensor for food analysis based on Lauth's violet – triacetyl cellulose membrane film / A.A. Ensafi, M. Amini // Food Chem. – 2012. – Vol. 132, №3. – P. 1600-1606.
103. Ensafi A.A. Selective lanthanum ions optical sensor based on covalent immobilization of 4-hydroxysalophen on hydrolyzed triacetylcellulose membrane / A.A. Ensafi, S. Meghdadi, E. Fooladgar / Журн. аналит. хим. – 2011. – Т. 66, №9. – С. 981-986.
104. Safavi A. Catalitic determination of traces of oxalic acid in vegetables and water samples using a novel optode / A. Safavi, A.R. Banazadeh // Food Chem. – 2007. – Vol. 105, №3. – P. 1106-1111.

105. Liu Z. Phenolphthalein immobilized membrane for an optical pH sensor / Z. Liu, F. Luo, T. Chen / *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 510, №2. – P. 189-194.
106. Safavi A. Development of an optode for high pH values / A. Safavi, M. Sadeghi // *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2007. – Vol. 66, №3. – P. 575-577.
107. A novel optical membrane with extended detection range of pH / M. Noroozifar, M.K. Matlach, S. Bahmanzadeh [et al.] // *Turk. J. Chem.* – 2010. – Vol. 34. – P. 719-730.
108. Safavi A. Novel optical sensor for high and low pH values / A. Safavi, M. Bagheri // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2003. – Vol. 90, №1-3. – P. 143-150.
109. Chan W.H. Development of mercury ion-selective optical sensor based on fluorescence quenching of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin / W.H. Chan, R.H. Yang, K.M. Wang // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 444, №2. – P. 261-269.
110. Capitán-Vallvey L.F. Optical test strip for calcium determination based on a neutral ionophore / L.F. Capitán-Vallvey, M.D. Fernández Ramos, P. Alvarez de Cienfuegos-Gálvez // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – Vol. 451, №2. – P. 231-241.
111. Optical sensor for sulfur dioxide determination in wines / R.B. Karime, I.M. Raimundo, Jr., I.F. Gimenez, O.L. Alves / *J. Agric. Food. Chem.* – 2006. – Vol. 54, №23. – P. 8697-8701.
112. Novel selective optode membrane for terbium ion based on fluorescence quenching of the 2-(5-(dimethylamino) naphthalen-1-ylsulfonyl)-N-henylhydrazinecarbothioamid / M. Hosseini, M.R. Ganjali, B. Veismohammadi [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2010. – Vol. 143, №1 – P. 23-30.
113. A novel PVC-membrane optical sensor for highly sensitive and selective determination of UO_2^{2+} ion based on a recently synthesized benzo-substituted

- macrocyclic diamide and dibenzoylmethane / M Shamsipur, K. Zargoosh, F. Mizani [et al.] // *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 77, №1. – P. 319-323.
114. Development of a disposable mercury ion-selective optode based on trityl-picolinamide as ionophore / B. Kuswandi, Nuriman, H.H. Dam [et al.] / *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 591, №2. – P. 208-213.
 115. Novel flow-through bulk optode for spectrophotometric determination of lithium in pharmaceuticals and saliva / M.I. Albero, J.A. Ortuño, M.S. García [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2010. – Vol. 143, №1 – P. 133-138.
 116. Yari A. Development and characterization of a new nickel(II) ion selective optode based on 2-amino-1-cyclopentene-dithiocarboxylic acid / A. Yari, M.B. Gholivand, F. Rahhedayat // *Measurement*. – 2011. – Vol. 44, №9. – P. 1691-1696
 117. Ensafi A.A. A sensitive and selective bulk optode for determination of Hg(II) based on hexathiacyclooctadecane and chromoionophore V / A.A. Ensafi, M. Fouladgar // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2009. – Vol. 136, №2 – P. 326-331.
 118. Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters // R. Güell C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 594, №2. – P. 162-168.
 119. Steinberg I.M. Characterisation of an optical sensor membrane based on the metal ion indicator Pyrocatechol Violet / I.M. Steinberg, A. Lobnik, O.S. Wolfbeis // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2003. – Vol. 136, №2 – P. 230-235.
 120. Beiraghi A. A selective optical sensor for beryllium determination based on incorporating of 1,8-dihydroxyanthrone in a poly (vinyl chloride) membrane / A. Beiraghi, S. Babaei, M. Roshdi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 190, №1-3. – P. 962-968.

121. Fouladgar M. A novel optical chemical sensor for thallium(III) determination using 4-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol / M. Fouladgar, A. A. Ensafi // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2010. – Vol. 143, №2 – P. 590-594.
122. Safavi A. A PVC-membrane bulk optode for gallium(III) ion determination / A. Safavi, M. Sadeghi // *Talanta.* – 2007. – Vol. 71, №1. – P. 339–34.
123. Nedosekin D.A. Sensitive solid-state optical sensitive materials for photothermal determination of trace metals / D.A. Nedosekin, N.V. Saranchina, O.V. Mokova, E.V. Ageeva, N.A. Gavrilenko, M.A. Proskurin, G.V. Mokrousov // *European Physical Journal – Special Topics.* – 2008. – Vol. 153, №1. – P. 25-28.
124. Гавриленко Н.А. Окислительно-восстановительные и кислотнo-основные свойства 2,6-дихлорфенолиндофенола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.А. Гавриленко, А.В. Суханов, О.В. Мохова // *Журн. аналит. хим.* – 2010. – Т. 65, №1. – С. 20-24.
125. Wang L. Polymethacrylate polymers with appended aluminum(III)-tetraphenylporphyrins: synthesis, characterization and evaluation as macromolecular ionophores for electrochemical and optical fluoride sensors / L. Wang, M.E. Meyerhoff // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 611, № 1. – P. 97-102.
126. Кузнецов В.В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами / В.В. Кузнецов, С.В. Шереметьев // *Журн. аналит. хим.* – 2007. – Т. 62, №3. – С. 303-311.
127. Шереметьев С.В. Ковалентная и электростатическая иммобилизация органических реагентов к полимерной и твердой матрицам и чувствительные элементы на их основе: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата хим. наук: спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» / С.В. Шереметьев. – Москва, 2006. – 16 с.

128. Чепелев С.В. Концентрирование ионов металлов полимерными комплексообразующими сорбентами в присутствии монодентатных лигандов: извлечение и определение Pb(II), Cd(II), Ni(II) в природных объектах: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата хим. наук: спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» / С.В. Чепелев. – Москва, 2011. – 25 с.
129. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
130. Измайлова В.Н. Структурообразование в белковых системах / В.Н. Измайлова, П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1974. – 268 с.
131. Кузнецов В.В. Аналитические реакции комплексообразования органических реагентов с ионами металлов в отвержденном желатиновом геле / В.В. Кузнецов, С.В. Шереметьев // Журн. аналит. хим. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 910-919.
132. Фомин А.В. Общий курс фотографии / А.В. Фомин. – М.: Легкая индустрия, 1978. – 312 с.
133. Михайлов О.В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. – М.: Научный Мир, 2004. – 236 с.
134. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Л.П. Логинова [и др.] // Вісник Харківського національного університету. Сер. «Хімія». – 2005. – № 669, вип. 13(36). – С. 67-82.
135. Коновалова О.Ю. Особенности протекания индикаторной реакции на первичные ароматические амины в желатиновой пленке / О.Ю. Коновалова, Л.П. Логинова // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 147-156.
136. Коновалова О.Ю. Індикаторні плівки на основі желатинового гелю для виявлення та визначення лікарських органічних речовин: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата хім. наук: спец. 02.00.02 «Аналітична хімія» / Харків, 2009. – 19 с.

137. Loginova L.P. Test films for test determinations on the base of reagents, immobilized in gelatinous gel / L.P. Loginova, O.Yu. Nesterenko // *Talanta*. – 2008. – Vol. 77, № 2. – P. 915-923.
138. Birkedal-Hansen H. Eosin staining of Gelatin / H. Birkedal-Hansen // *Histochemie*. – 1973. – Vol. 36. – P. 73-87.
139. Нікітіна Н.О. Тест-методи хімічного аналізу з візуальною індикацією: метрологічне забезпечення, нові тест-системи: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата хім. наук: спец. 02.00.02 «Аналітична хімія» / Н.О. Нікітіна. – Харків, 2006. – 18 с.
140. Vachoud L. Sorption and desorption studies on chitin gel / L. Vachoud, N. Zidowicz, A. Domard // *Int. J. Boil. Macromol.* – 2001. – Vol. 28. – P. 93-101.
141. Santhanalakshmi J. Binding studies of crystal violet on proteins / J. Santhanalakshmi, S. Balaji // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 186. – P. 173-177.
142. Кузнецов В.В. Определение сульфатов в водах с использованием чувствительных элементов на основе желатинового геля / В.В. Кузнецов, С.Б. Саввин, С.В. Шереметьев // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73, №10. – С. 11-13.
143. Шереметьев С.В. Реакции синтеза азокрасителей в отвержденном желатиновом геле и их аналитическое применение при определении нитритов / С.В. Шереметьев, В.В. Кузнецов // *Журн. аналит. хим.* – 2007. – Т. 62, №4. – С. 357-363.
144. Чувствительные элементы с иммобилизованным арсеназо III для определения кальция в водах и пищевых продуктах / В.В. Кузнецов, Ю.В. Ермоленко, И.Ю. Черникова, С.В. Шереметьев // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. – 2008. – Т. 74, №5. – С. 18-20.
145. Логинова Л.П. Метрологические характеристики обнаружения восстановителей с реагентами, иммобилизованными в желатиновой

- пленке / Л.П. Логинова, О.Ю. Коновалова // Вісник Харківського національного університету. – 2007. – № 770, вип. 15(38). – С. 90-98.
146. Михайлов О.В. Новый метод подготовки образцов для измерения электронных спектров поглощения труднорастворимых соединений / О.В. Михайлов, В.К. Половняк // Заводск. лаборатория. – 1989. – Т. 53. №12. – С. 34-38.
 147. Логинова Л.П. Идентификация нитроксолина с использованием гексацианоферратов кобальта (II) и меди(II), иммобилизованных в желатиновой матрице / Л.П. Логинова, О.Ю. Нестеренко, И.В. Кудрис // Вісник Харківського національного університету. – 2005. – № 669, вип. 13(36). – С. 93-99.
 148. Reagentless biosensor for phenolic compounds based on tyrosinase entrapped within gelatin film / N. Li, M.-H. Xue, H. Yao, J.-J. Zhu // Anal. Bioanal. Chem. – 2005. – Vol. 383, № 7-8 – P. 1127-1132.
 149. Development of dip-strip sucrose sensors: Application of plant invertase immobilized in chitosan-guar gum, gelatin and polyacrylamide films / D. Bagal-Kestwal, R. M. Kestwal, B. H. Chiang, M. S. Karve // Sensors and Actuators B: Chem. – 2011. – Vol. 160, №1 – P. 1026-1033.
 150. Choi M.M.F.. Fluorescent optode membrane based on organogel for humidity sensing / M.M.F. Choi, S. Shuang // Analyst. – 2000. – Vol. 125. – P. 301-305.
 151. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 432 с.
 152. Kuznetsov V.V. Peculiarities of thermodynamic behavior of immobilized acid-base indicators in membrane opt(r)odes / V.V. Kuznetsov, I.V. Yakunina // Sensors and Actuators B: Chem. – 1997. – Vol. 42, №2 – P. 85-88.
 153. Морозко С.А. Цветовые измерения при определении констант диссоциации аналитических реагентов / С.А. Морозко, О.В. Кузнецова, В.М. Иванов // Журн. аналит. хим. – 1997. – Т. 52, №11. – С. 1146-1151.

154. A mathematical simulation of H^+ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels / Yu. Khoroshevskiy, S. Korneev, S. Myerniy [et al.] // J. Col. Interf. Sci. – 2005. – V. 284. – P. 424-431.
155. Холин Ю.В. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов / Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев. – Харьков: Фолио, 1997. – 136 с.
156. Bacci M. Spectrophotometric investigations on immobilized acid-base indicators / M. Bacci, F. Baldini, A.M. Scheggi // Anal. Chim. Acta. – 1988. – Vol. 207. – P. 343-348.
157. Narayanaswamy R. Reflectometric study of acid-base equilibria of indicators immobilized on a styrene/divinylbenzene copolymer / R. Narayanaswamy, F. Sevilla III. // Anal. Chim. Acta. – 1986. – Vol. 189. – P. 365-369.
158. Nakashima K. Photophysical processes on a latex surface: electronic energy transfer from rhodamine dyes to malachite green / K. Nakashima, J. Duhamel, M.A. Winnik // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 10702-10707.
159. Munkholm Ch. Polimer Modification of fiber optic chemical sensor as a Method of Enhancing Fluorescence Signal of pH Measurement / Ch. Munkholm, D.R.Walt, F.P. Milanovich, S.M. Klainer // Anal. Chem. – 1986. – Vol. 58, №7. – P. 1427-1430.
160. Fiber Optic pH for physiological use / J.I. Peterson, S.R. Goldestein, R.V. Fitzgerald, D.K. Buckhold // Anal. Chem. – 1980. – Vol. 52, №6. – P. 864-869.
161. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Харьков: Издательство ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2004. – 326 с.
162. Zaporozhets O. The interaction of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) ions and their complexes with 1,10-phenanthroline adsorbed on silica gel / O. Zaporozhets, O. Gawer, V. Sukhan // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – Vol. 147, №3. – P. 273-281.
163. Zaporozhets O. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy /

- O. Zaporozhets, L.Ye Tsyukalo // *Talanta*. – 2002. – Vol. 58, №5. – P. 861-868.
164. Амелин В.Г. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ / В.Г. Амелин, О.Б. Ганькова // *Журн. аналит. хим.* – 2007. – Т. 62, №3. – С. 318-323.
165. Амелин В.Г. Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуолом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах / В.Г. Амелин, О.Б. Чернова // *Журн. аналит. хим.* – 2008. – Т. 63, №8. – С. 873-879.
166. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної до споживання людиною : ДСанПіН 2.2.4-171-10. – [Чинний від 2010-07-01] – Київ: Міністерство охорони здоров'я України, 2010. – 89 с.
167. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в водных объектах хозяйственно-бытового и культурно-бытового водопользования : ГН 2.1.5.1315-03 – [Введен 2003-06-15].– М.: СТК «Аякс», 2004. – 154 с.
168. Spectrophotometric detection of heavy metals by doped sol-gel glass detectors / B. Iosefzon-Kuyavskaya, I. Gigozin, M. Ottolenghi, D. Avnir, O. Lev // *J. Non. Cryst. Solids*. – 1992. – V.147-148. – P. 808-812.
169. Highly selective spectrophotometric determination of trace cobalt and development of a reagentless fiber-optic sensor / E.K. Paleologos, M.I. Prodromidis, D.L. Giokas [et al. /] *Anal. Chim. Acta*. – 2002. – Vol. 467, №1-2 – P. 205-215.
170. Лосев С.С. Изучение возможности количественного определения Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} методом твердофазной спектрофотометрии на диатомите / С.С. Лосев // *Методы и объекты химического анализа*. – 2012. – Т. 7, №1. – С. 52-56.

171. Utilization of polyurethane foams in sorption-photometric analysis / S.G. Dmitrienko, O.A. Kosyreva, V.K. Runov, Yu.A. Zolotov // *Mendeleev Commun.* – 1991. – V.1, №2. – P. 75-77.
172. Моросанова Е.И. Индикаторные трубки для экспрессного определения железа в водах / Е.И. Моросанова, Ж.М. Азарова, Ю.А. Золотов // *Завод. лаб.* – 2003. – Т. 69, №7. – С. 3-6.
173. Наджафова О.Ю. Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах / О.Ю. Наджафова, С.В. Лагодзинская, В.В. Сухан // *Журн. аналит. химии.* – 2001. – Т. 56, №2. – С. 201–205.
174. Амелин В.Г. Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуолом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах / В.Г. Амелин, О.Б. Чернова // *Журн. аналит. химии.* – 2008. – Т. 63, №8 – С. 873–879.
175. Аналитические возможности ксерогелей на основе опоки и силикатного клея с иммобилизованным хромазуолом S / Р.К. Чернова, Л.М. Козлова, И.В. Мызникова, Ю.Г. Чуднова // *Журн. аналит. химии.* – 2004– Т.59, №5 – С. 475–479.
176. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods / O.Yu. Nadzhafova, O.A. Zaporozhets, I.V. Rachinska [et al.] // *Talanta.* – 2005. – V. 67. – P. 767-772.
177. Chamjangali M.A. Development and characterization of a copper optical sensor based on immobilization of synthesized 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone on a triacetylcellulose membrane / M.A. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2009. – Vol. 138, №1 – P. 251-259.
178. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. / [Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.]. – М. : Мир, 1975. – 536 с.

179. Навчальний посібник. Лабораторний практикум з аналітичної хімії / [Бугаєвський О.А., Дрозд А.В., Науменко В.А., Юрченко О.І.]. – Харків: ХДУ, 1999. – 140 с.
180. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. – Москва, 1987. – 592 с.
181. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1967. – 390 с.
182. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа : ГОСТ 4011-72. – [Введен 1974-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 6 с.
183. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч. 1 / [Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.]. – Киев: Наукова думка, 1980. – 680 с.
184. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – Vol. 10, №5. – P. 1617-1623.
185. Индикаторные пленки на основе желатинового геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) и SO_4^{2-} / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, Н.А. Никитина, Т.Б. Починок // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192-201.
186. Индикаторные пленки на основе реагентов, иммобилизованных в отвержденном желатиновом геле / Л.П. Логинова, Е.А. Решетняк, О.Ю. Коновалова, Н.А. Никитина, Н.В. Светлова // Экоаналитика-2011: VIII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды и Школа молодых ученых, посвященные 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова, 26 июня-2 июля 2011 г. ; тезисы докл. – Архангельск, 2011. – С. 168.

187. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
188. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films / N.A. Nikitina, E.A. Reshetnyak, N.V. Svetlova, N.O. Mchedlov-Petrosyan // J. Braz. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 22, №5. – P. 857-866.
189. Indicators immobilized in gelatinouse gel as test tools / E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, L.P. Loginova, N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.V. Svetlova // ICAS-2006: International Congress on Analytical Sciences June 25-30, 2006 : abstract. – Moscow, 2006. – P. 336.
190. The protolytic properties of indicators embedded in the gelatinouse gel / N.A. Nikitina, E.A. Reshetnyak, N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.V. Svetlova // Modern physical chemistry for advanced materials (MPC '07): International conference devoted to the 100th anniversary of birth of Professor Nikolai Izmailov, 26-30 June, 2007: abstract. – Kharkov, 2007. – P. 293-295.
191. Investigation on the pH-dependent binding of Eosin Y and bovine serum albumin by spectral methods / D. Gao, Y. Tian, F. Liang [et al.] // J. Lumin. – 2007. – Vol. 127. – P. 515-522.
192. Galat A. Interaction of Rose Bengal with α -chymotrypsin and α -chymotrypsinogen-A / A. Galat // Spectrochim. Acta. – 1986. – Vol. 42A, №3. – P. 199-207.
193. Funasaki N. The dissociation constants of acid-base indicators on the micellar surface of dodecyldimethylamine oxide / N. Funasaki // J. Colloid Interface Sci. – 1977. – Vol. 60, №1. – P. 54-59.
194. Acid-base and solvatochromic indicators in surfactant micellar solutions of various types: is the common electrostatic model valid? / N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, A.V. Timiy [et al.] // Вестник Харьковского национального университета. – 2002. – № 573. Химия. Вып. 9 (32) – С. 171-208.
195. Ивченко Н.В. Количественные характеристики процессов в отвержденном желатиновом геле, прогнозирование и оптимизация

- тестовых определений / Н.В. Ивченко, Е.А. Решетняк // Річна Сесія Наукової Ради з проблеми «Аналітична хімія» НАН України, 3-10 червня 2012 р. : тези доп. – с. Гурзуф, 2012. – С.73.
196. CLINP 2.0 [Электронный ресурс] / Холин Ю. В., Мерный С. А., Коняев Д. С. – Режим доступа: www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html. – Загл. с экрана.
 197. Імобілізовані в желатиновій плівці кислотно-основні та металоіндикатори – реагенти для контролю важких металів, рН, SO_4^{2-} , Al(III) та Fe(III) в водних середовищах / О.О. Решетняк, Н.А. Нікітіна, Н.Н. Німець, Н.В. Светлова // XXII Укр. конф. з орг. хімії, 20-25 вересня 2010 р. : тези доп. – Ужгород, 2010 – С. 368.
 198. Полимерные пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие ксантовые красители / О.Н. Безкровная, Н.О. Мchedlov-Петросян, Н.А. Водолазкая [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 4. – С. 659-666.
 199. рН сенсорные материалы на основе полимерных наноразмерных структур / О.Н. Безкровная, Н.О. Мchedlov-Петросян, Н.А. Водолазкая, П.М. Литвин // Reports of the National Academy of Science of Ukraine. – 2008. – № 7. – Р. 130-135.
 200. Савин С.Б. Поверхностно-активные вещества / Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. – М. : Наука, 1991 – 251 с.
 201. Complexmetric indicators: characteristics and application. International Union of pure and applied chemistry. Analytical chemistry division. Commission on analytical reactions and reagents. Great Britain, 55(7), 1983 – Р. 1137–1230.
 202. Иванов В.М. Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Успехи химии. – 2006 – Т.75, №3. – С. 283-295.
 203. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов. – М. : Наука, 1971. – 268 с.
 204. Пешкова В.М. Оксимы / В.М. Пешкова, В.М. Савостина, Е.К. Иванова. – М. : Наука. – 1977. – 236 с.

205. Оптические и цветометрические характеристики 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонов кобальта / В.М. Иванов, В.Н. Фигуровская, Н.И. Ершова [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, №4. – С. 364-368.
206. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. – М. : Наука. – 1965. – 260 с.
207. Цветометрические характеристики комплексов железа (II, III) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой / В.М. Иванов, Чинь Тхи Туэт Май, В.Н. Фигуровская, Н.И. Ершова // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, №9. – С. 932-937.
208. Иванов В.М. Оптические и цветометрические характеристики комплекса никеля(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой/ В.М. Иванов, Т.О Самарина, В.Н. Фигуровская // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2011. – Т. 52, №4. – С. 285-290.
209. Иванов В.М. Оптические и цветометрические характеристики комплекса меди(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой/ В.М. Иванов, Т.О Самарина, В.Н. Фигуровская // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2010. – Т. 51, №4. – С. 302-306.
210. Самарина Т.О. Нитрознафтолы в новых аналитических системах спектроскопического определения металлов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд-та хим. наук: спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» / Т.О. Самарина. – Москва, 2012. – 25 с.
211. Кубышев С.С. Комплексообразующие сорбенты на основе оксида алюминия с нековалентно иммобилизованными органическими реагентами для концентрирования ионов металлов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд-та хим. наук: спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» / С.С. Кубышев. – М. , 2010. – 24 с.
212. Решетняк Е.А. Оптически прозрачные твердофазные аналитические реагенты для фотометрического и визуально-тестового определения алюминия / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко // Вісник Харківського національного університету. Сер. «Хімія». – 2012. – № 1026, вип. 21(44). – С. 264-273.

213. Фрумина Н.С. Аналитическая химия бария / Н.С. Фрумина, Н.Н. Горюнова, С.Н. Еременко. – М. : Наука, 1977. – 199 с.
214. Аналитическая химия стронция/ [Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова]. – М. : Наука, 1977. – 199 с.
215. Тихонов В.Н. Комплексообразование алюминия, галлия и индия с пирокатехиновым фиолетовым / В.Н. Тихонов, В.В. Бахтина // Журн. аналит. хим. – 1984. – Т. 39, №12 – С. 2126-2132.
216. Чувствительный элемент на основе отвержденного желатинового геля с иммобилизованным эриохромцианином R для фотометрического и тестового определения алюминия в водных средах / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина // Научное наследие Н.П. Комаря и современные проблемы. – Харьков: ХНУ, 2012. – С. 311-333.
217. Выбор условий тест-реакции Al(III) с эриохромцианином R и Co(II) с нитрозо-R-солью в желатиновой пленке / Н.А. Никитина, Е.А. Решетняк, Н.В. Светлова, Н.Н. Немец // VIII Укр. конф. з аналіт. хімії, 8-12 вересня квітня 2008 р. : тези доп. – Одеса, 2008. – С. 124.
218. Желатиновая пленка с иммобилизованным эриохромцианином R – твердофазный реагент для определения алюминия(III) / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2014. – №1. – С. 170-175.
219. Пат. на корисну модель 64666 Україна. Спосіб визначення алюмінію(III) в водних середовищах з еріохромціаніном-R, іммобілізованим в желатиновій плівці / Решетняк О.А., Івченко Н.В., Шевченко В.М., Нікітіна Н.А.. — № U 2011 05606; заявл. 04.05.2011; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21.
220. Дьяченко Н.А. Сорбция кобальта в виде комплекса с нитрозо-R-солью силикагелем с привитыми трифенилфосфониевыми группами и его последующее определение в фазе сорбента / Н.А. Дьяченко,

- А.К. Трофимчук, В.В. Сухан // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т.57, № 11. – С. 1202-1205.
221. Lloyd A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities / A. Currie Lloyd // Pure&Appl. Chem. – 1995. – Vol. 67, №10. – P. 1699-1723.
222. Амелин В.Г. Тест-метод анализа с применением иммобилизованных на бумаге ассоциатов азопроизводных пирокатехина, триоксифлуоронов с цетилпиридином и их хелатов с ионами металлов / В.Г. Амелин, В.М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, №4. – С. 411–418.
223. Посуда хозяйственная стальная эмалированная: ГОСТ 24788-2001. – [Введен 2002-03-14] – М.: Издательство стандартов, 2002. – 14 с. – (Национальный стандарт Российской Федерации).
224. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации алюминия : ГОСТ 18165-81. – [Введен 1991-01-01].– М.: Издательство стандартов, 1990. – 7 с.
225. Посуда и декоративные изделия из стекла : ГОСТ 30407-96. – [Введен 1998-01-01]. – М. : Издательство стандартов, 2002. – 28 с. – (Национальный стандарт Российской Федерации).
226. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами: Гигиенические нормативы 2.3.3.972-00. – [Введен 2008-08-01]. – М. : Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. – 55 с.
227. Ивченко Н.В. Желатиновые пленки с иммобилизованным нитхромазо для фотометрического определения Ba(II), Sr(II) и SO_4^{2-} в водных средах / Н.В. Ивченко, Н.А. Никитина // Менделеев-2012. Аналитическая химия : Шестая Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием, 3-6 апреля 2012 г. : тезисы докл. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 189-191.
228. Швоева О.П. Возможности волокнистых ионообменных материалов при определении сульфат-ионов по цветным реакциям бария с органическими

- реагентами в твердой фазе / О.П. Швоева, В.П. Дедкова, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 7. – С. 683-686.
229. Саввин С.Б. Органические реагенты для определения Ba^{2+} и SO_4^{2-} / С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, Т.Г. Акимова. – М. : Наука, 1971. – 192 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник директора УкрНДІгазу
з наукової роботи

АКТ

впровадження

способу твердофазно-спектрофотометричного визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) в підземних супутньо-пластових водах нафтогазових родовищ, який використовується в науково-дослідній лабораторії екологічних досліджень УкрНДІгазу з січня 2013 року.

Спосіб визначення розроблений на кафедрі хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Решетняк О.О., Івченко Н.В., Німець Н.М.

Розроблений спосіб призначений для експресного фотометричного визначення суми Ba(II) і Sr(II) в пробах підземних супутньо-пластових вод з використанням желатинових плівок з іммобілізованим нітхромом. Зразки індикаторних плівок занурюють на 3 хв в пробу води, що аналізують, фотометрують плівки при довжині хвилі 675 нм відносно контрольної плівки з іммобілізованим нітхромом і розраховують сумарну концентрацію барію(II) і стронцію(II) за градувальним графіком. Градувальні розчини, що використовують для побудови градувальної залежності, містять рівні молярні концентрації іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} . Спосіб передбачає усунення впливу Fe(III), що заважає, шляхом додавання до проби розчину NaF. Методика дозволяє визначати сумарний вміст Ba(II) і Sr(II) в діапазоні концентрацій 2,5–20 ммоль/л.

Розроблений спосіб твердофазно-спектрофотометричного визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) в пробах зворотних супутньо-пластових вод нафтогазових родовищ апробований на реальних об'єктах.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films / Nataliya A. Nikitina, Elena A. Reshetnyak, **Nataliia V. Svetlova**, Nikolay O. Mchedlov-Petrossyan // J. Braz. Chem. Soc. – 2011 – Vol. 22, №5. – P. 857-866.
2. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphtol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / Elena A. Reshetnyak, **Nataliia V. Ivchenko**, Nataliya A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. – 2012 – Vol. 10, №5. – P. 1617-1623.
3. Індикаторні плівки на основі желатинового геля для визначення Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) І SO_4^{2-} / Е.А. Решетняк, **Н.В. Івченко**, Н.А. Никитина, Т.Б. Починок // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192-201.
4. Решетняк Е.А. Оптически прозрачные твердофазные аналитические реагенты для фотометрического и визуально-тестового определения алюминия / Е.А. Решетняк, **Н.В. Івченко** // Вісник Харківського національного університету. Сер. «Хімія». – 2012. – № 1026, вип. 21(44). – С. 264-273.
5. Желатиновая пленка с иммобилизованным эриохромцианином R – твердофазный реагент для определения алюминия(III) / Е.А. Решетняк, **Н.В. Івченко**, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2014. – №1. – С. 170-175.
6. Пат. на корисну модель 64666 Україна. Спосіб визначення алюмінію(III) в водних середовищах з еріохромціаніном-R, іммобілізованим в желатиновій плівці. / Решетняк О.А., **Івченко Н.В.**, Шевченко В.М., Нікітіна Н.А. — № U 2011 05606; заявл. 04.05.2011; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 2.
7. Indicators immobilized in gelatinouse gel as test tools / E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, L.P. Loginova, N.O. Mchedlov-Petrossyan, **N.V. Svetlova** //

- ICAS-2006: International Congress on Analytical Sciences, June 25-30, 2006 : abstract. – Moscow, 2006. – P. 336.
8. The protolytic properties of indicators embedded in the gelatinous gel / N.A. Nikitina, E.A. Reshetnyak, N.O. Mchedlov-Petrosyan, **N.V. Svetlova** // Modern physical chemistry for advanced materials (MPC '07): International conference devoted to the 100th anniversary of birth of Professor Nikolai Izmailov, 26-30 June, 2007: abstract. – Kharkov, 2007. – P. 293-295.
 9. Выбор условий тест-реакции Al(III) с эриохромцианином R и Co(II) с нитрозо-R-солью в желатиновой пленке / Н.А. Никитина, Е.А. Решетняк, **Н.В. Светлова**, Н.Н. Немец // VIII Укр. конф. з аналіт. хімії, 8-12 вересня 2008 р.: тези доп. – Одеса, 2008. – С. 124.
 10. Імобілізовані в желатиновій плівці кислотно-основні та металоіндикатори – реагенти для контролю важких металів, рН, SO_4^{2-} , Al(III) та Fe(III) в водних середовищах / О.О. Решетняк, Н.А. Нікітіна, Н.Н. Німець, **Н.В. Світлова** // XXII Укр. конф. з орг. хімії, 20-25 вересня 2010 р. : тези доп. – Ужгород, 2010. – С. 368.
 11. Ивченко Н.В., Тест-образцы на основе отвержденного желатинового геля с иммобилизованными металлоиндикаторами / **Н.В. Ивченко**, Н.А. Никитина, Е.А. Решетняк // IX Всеукр. конф. молодых ученых та студентів з актуальних питань хімії, 30 травня-2 червня 2011 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 67.
 12. Индикаторные пленки на основе реагентов, иммобилизованных в отвержденном желатиновом геле / Л.П. Логинова, Е.А. Решетняк, О.Ю. Коновалова, Н.А. Никитина, **Н.В. Светлова** // Экоаналитика-2011: VIII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды и Школа молодых ученых, посвященные 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова, 26 червня-2 липня 2011 р.; тези доп. – Архангельск, 2011. – С. 168.
 13. Ивченко Н.В. Желатиновые пленки с иммобилизованным нитхромазо для фотометрического определения Ba(II), Sr(II) и SO_4^{2-} в водных средах /

- Н.В. Ивченко**, Н.А. Никитина // Менделеев-2012. Аналитическая химия : VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием, 3-6 квітня 2012 р. : тези доп. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 189-191.
14. Индикаторные пленки для фотометрического и визуально-тестового определения $Al(III)$ в водных средах // П.М. Загrevский, Е.В. Плесская, **Н.В. Ивченко**, Е.А. Решетняк // Хімічні Каразінські читання–2012: IV Всеукр. наукова конф. студентів та аспірантів, 23-26 квітня 2012 р. : тези доп. – Харків, 2012. – С. 104-105.
15. Ивченко Н.В. Количественные характеристики процессов в отвержденном желатиновом геле, прогнозирование и оптимизация тестовых определений / **Н.В. Ивченко**, Е.А. Решетняк // Річна Сесія Наукової Ради з проблеми «Аналітична хімія» НАН України, 3-10 червня 2012 р. : тези доп. – с. Гурзуф, 2012. – С. 73.