

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В.Н. КАРАЗІНА

ІВЧЕНКО НАТАЛІЯ ВІТАЛІЇВНА

УДК 543.422.3+543.067.5+543:544.344+543.33

**ІНДИКАТОРНІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ ОТВЕРДЛОГО ЖЕЛАТИНОВОГО
ГЕЛЮ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ ГІДРОКСИКАНТЕНОВИМИ
БАРВНИКАМИ І КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИМИ РЕАГЕНТАМИ**

02.00.02 — аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук, доцент
РЕШЕТНЯК ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти
і науки України,
доцент кафедри хімічної метрології

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, доцент
КОСТЕНКО ЄЛИЗАВЕТА ЄВГЕНІВНА
Національний університет харчових
технологій Міністерства освіти і науки
України,
завідувач кафедри аналітичної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
ХУДЯКОВА СВІТЛАНА МИКОЛАЇВНА
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара Міністерства освіти і
науки України,
доцент кафедри аналітичної хімії

Захист відбудеться « 30 » жовтня 2015 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий « 14 » вересня 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент

О.В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розширення асортименту індикаторних засобів є одним із напрямків досліджень, на яких базується розробка нових методик хімічного аналізу, придатних для проведення скринінгу масових проб та аналізу за межами лабораторії — простих експрес-визначень на місці відбору проби без складної пробопідготовки, виявлення та визначення забруднюючих речовин в об'єктах навколишнього середовища, токсичних домішок в продуктах споживання, біологічних рідинах тощо. Зазвичай індикаторні засоби отримують, іммобілізуючи в/на твердих матеріалах аналітичні реагенти, що зарекомендували себе в «мокрій хімії». Матеріали з іммобілізованими реагентами дістали назву твердофазних аналітичних реагентів; властивості останніх, порівняно з розчином, модифікуються впливом середовища матеріалу-носія.

Перспективним і актуальним напрямком створення нових твердофазних аналітичних реагентів для експрес-аналізу є іммобілізація реагентів в оптично прозорі матеріали. Аналітичні ефекти, одержані з прозорими твердофазними реагентами, зручно реєструвати за спектрами поглинання, використовуючи найпоширеніше обладнання для спектрофотометрії та весь досвід обробки даних, що нагромаджено в цій області молекулярної спектроскопії. Прозорі твердофазні реагенти у вигляді плівок придатні також для візуальної колориметрії, можуть стати чутливими елементами сенсорних пристроїв, їх використання дозволяє легко документувати результати аналізу.

До матеріалів, що використовуються для створення оптично прозорих твердофазних реагентів, відносяться желатинові плівки, зокрема, готові шари отверділого желатинового гелю комерційних фотографічних плівок. На цій основі останнім часом запропоновано індикаторні плівки, де желатиновий гель є середовищем для проведення аналітичних реакцій різного типу. Для націленого пошуку нових оптично прозорих твердофазних реагентів та з'ясування їх специфіки актуальними є оцінка ефектів середовища отверділого желатинового гелю і подальше дослідження впливу полімерного середовища желатинової матриці на спектральні, кислотно-основні та комплексоутворюючі властивості іммобілізованих аналітичних реагентів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна відповідно до держбюджетної теми «Фізико-хімічні і евристичні моделі зв'язування органічних речовин самоорганізованими ліофільними нанодисперсіями», номер ДР 0110U006008.

Мета дослідження – поширити асортимент оптично прозорих твердофазних аналітичних реагентів за рахунок іммобілізації в отверділому желатиновому гелі фотоплівки гідроксиксантенових барвників (еозину, етилеозину, децилеозину, децилфлуоресцеїну) та комплексоутворюючих реагентів (нітрато-Р-солі, еріохромціаніна R, пірокатехінового фіолетового, алізаринового червоного S, нітхромазо); на цій основі сформулювати принципи одержання нових оптично

прозорих індикаторних плівок; оцінити можливості використання індикаторних плівок з іммобілізованими комплексоутворюючими реагентами для спектрофотометричного та візуально-тестового визначення металів у водних розчинах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- провести зондування желатинового шару фотоплівки гідроксиксантеновими барвниками еозином (ЕО), етилеозином (ЕЕО), децилеозином (ДЕО), децилфлуоресцеїном (ДФл) і дослідити модифікуючий вплив желатинового середовища на оптичні та кислотно-основні властивості іммобілізованих реагентів; уточнити значення рН в ізоелектричній точці отверділого желатинового гелю;
- обрати умови іммобілізації комплексоутворюючих реагентів нітрозо-Р-солі (НРС), еріохромціаніна R (ЕХЦ), пірокатехінового фіолетового (ПКФ), алізаринового червоного S (АЧ) і нітхромазо в отверділому желатиновому гелі та отримати нові індикаторні плівки на їх основі;
- одержати кількісні характеристики процесу вилучення твердофазними реагентами іонів металів із розчинів: ступінь вилучення, коефіцієнт розподілу, склад і стійкість металокомплексів у середовищі желатинового гелю; Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Ba(II), Sr(II) у водних розчинах з використанням індикаторних плівок;
- розробити способи спектрофотометричного та візуально-тестового визначення визначення Al(III) в водних середовищах з еріохромціаніном R, пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ), алізариновим червоним S, іммобілізованими в желатиновій плівці; Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) з іммобілізованою в плівці нітрозо-Р-сіллю та спосіб визначення сумарного вмісту Ba(II) та Sr(II) в підземних водах високої мінералізації з використанням нітхромазо-плівок.
- оцінити метрологічні характеристики аналітичних визначень з використанням запропонованих індикаторних плівок.

Об'єкт дослідження. Індикаторні реакції в отверділому желатиновому гелі комерційних фотографічних плівок за участю іммобілізованих кислотно-основних і комплексоутворюючих реагентів.

Предмет дослідження. Використання індикаторних плівок з комплексоутворюючими реагентами, іммобілізованими в отверділому желатиновому гелі, як оптично прозорих твердофазних реагентів для фотометричного і візуально-тестового визначення Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Ba(II), Sr(II).

Методи дослідження. Спектрофотометрія (вивчення властивостей іммобілізованих реагентів, вибір оптимальних умов одержання індикаторних плівок і умов проведення випробувань, кількісні визначення з використанням індикаторних плівок); візуальна кольориметрія (напівкількісні визначення з використанням кольірних шкал порівняння), віскозиметрія (визначення значення рН в ізоелектричній точці отверділого желатину); атомно-абсорбційна спектроскопія (референтний метод для визначення Ba(II) і Sr(II) в реальних об'єктах); електронна мікроскопія (вивчення структури фотоплівок і розподілення реагентів в отверділому

желатиновому гелі); потенціометрія (визначення констант гетерофазних рівноваг), методи статистичної обробки експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Зондування желатинової матриці фотоплівки гідроксиксантеновими барвниками ЕО, ЕЕО, ДЕО, ДФл при рН до і після ізоелектричної точки виявило такі ж за знаком ефекти середовища, що і в ультрамікрогетерогенних розчинах ПАР відповідного зарядного типу.

2. Виявлено незвичайно широкий інтервал рН переходу забарвлення індикатору н-децилфлуоресцеїну, іммобілізованого в желатиновому гелі — від 2 до 10, що робить плівки з іммобілізованим ДФл перспективним засобом фотометричного контролю рН у водних середовищах.

3. Сформульовано принципи іммобілізації п'яти комплексоутворюючих реагентів (ЕХЦ, ПКФ, АЧ, НРС, нітхромазо) в отверділому желатиновому гелі комерційних фотоплівок: а) при виборі рН для іммобілізації реагентів слід враховувати заряд переважаючої протолітичної форми реагенту та координати ізоелектричної точки желатину; б) іммобілізація аніонних форм реагентів при рН вище ізоелектричної точки желатину можлива, якщо в розчини реагентів вводити КПАР — катіони ПАР екранують негативно заряджені функціональні групи желатину і нейтралізують заряд сорбатів.

4. Встановлено кількісні характеристики вилучення $Al(III)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Co(II)$ і $Ni(II)$ із розчинів дослідженими твердофазними реагентами: ступінь вилучення, коефіцієнт розподілу, склад і стійкість металокомплексів в середовищі желатинового гелю. Високі значення «умовних» констант стійкості забарвлених іммобілізованих металокомплексів (від $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^8$ л^п·моль^{-п}, де п — число лігандів в комплексі) свідчать про значну реакційну здатність твердофазних комплексоутворюючих реагентів в обраних умовах.

5. Оцінено можливості використання одержаних нових індикаторних плівок з іммобілізованими металоіндикаторами НРС, ЕХЦ, ПКФ, АЧ і нітхромазо у спектрофотометричному і візуально-тестовому аналізі $Al(III)$, $Co(II)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Ba(II)$, $Sr(II)$ і SO_4^{2-} в питних і природних водах.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані відомості про значення рН в ізоелектричній точці отверділого желатинового гелю фотоплівки дозволяють обрати оптимальну кислотність розчинів органічних реагентів для електростатичної іммобілізації іонних форм реагентів у желатиновій матриці.

Одержано оптично прозорі індикаторні плівки, що дозволяють визначати $Al(III)$, $Co(II)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Ba(II)$, $Sr(II)$, SO_4^{2-} методами твердофазної спектрофотометрії і візуального тестування у господарсько-побутових і природних водах на рівні ГДК і вище.

Застосування запропонованих індикаторних плівок сприяє зниженню трудомісткості та підвищенню експресності аналізу в порівнянні з використанням реагентних розчинів, дозволяє проводити випробування поза межами лабораторії.

Оптичні характеристики індикаторних плівок з іммобілізованими реагентами та металокомплексами зберігаються впродовж тривалого часу (один рік та довше). Зразки плівок, що відповідають градувальним розчинам, можна багаторазово використовувати для побудови колірних шкал порівняння і одержання градувальних залежностей, це суттєво здешевлює процедуру аналізу на етапі вимірювання.

Розроблено та захищено патентом України на корисну модель спосіб визначення алюмінію(III) у водних середовищах з еріохромціаніном R, іммобілізованим в желатиновій плівці. Спосіб твердофазно-спектрофотометричного визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) в підземних супутньо-пластових водах нафтогазових родовищ з використанням індикаторних нітхромазо-плівок впроваджений у науково-дослідній лабораторії екологічних досліджень УкрНДІгазу (підтверджено актом впровадження). Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної метрології ХНУ імені В.Н. Каразіна, в спецкурси «Хроматографічні і тестові методи аналізу» і «Тестові методи аналізу».

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних за темою дисертації, проведенні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, участі в написанні наукових статей. Вибір тематики, задач, планування експерименту, аналіз і узагальнення одержаних результатів виконано сумісно з науковим керівником к.х.н., доц. Решетняк О.О. Електронно-мікроскопічні вимірювання проведено спільно зі співробітниками Кубанського та Белгородського державних університетів (Росія). В експериментальній роботі брали участь студенти-дипломники Шевченко В.М., Асмолов В.Є., Плеська О.В. Автор глибоко вдячна д.х.н., проф. Н.О. Мchedlovу-Петросяну за участь в обговоренні результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи було представлено на міжнародному конгресі «International Congress on Analytical Sciences» (Москва, 2006), міжнародній конференції «Modern physical chemistry for advanced materials» (Харків, 2007), VIII Українській конференції з аналітичної хімії (Одеса, 2008), XXII Українській конференції з органічної хімії (Ужгород, 2010), IX Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2011), VIII Всеросійській конференції з аналізу об'єктів навколишнього середовища і Школі молодих вчених, присвячених 300-річчю з дня народження М.В. Ломоносова, «Экоаналитика-2011» (Архангельськ, 2011), VI Всеросійській конференції молодих вчених, аспірантів і студентів «Менделеев-2012. Аналитическая химия» (Санкт-Петербург, 2012), Річній Сесії Наукової Ради з проблеми «Аналітична хімія» НАН України (Гурзуф, 2012), IV Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2012» (Харків, 2012).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 15 робіт, з них 5 статей у наукових фахових виданнях, 1 патент України на корисну модель, 9 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури з 229 джерел, списку авторських публікацій і 1 додатку. Загальний обсяг дисертації складає 160 сторінок; робота містить 48 рисунків, 31 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому розглянуто доцільність використання твердофазних реагентів в хімічному аналізі, способи їх отримання та особливості використання в залежності від природи сорбенту. Наведено загальну характеристику отверділого желатинового гелю як середовища для іммобілізації аналітичних реагентів. Систематизовано літературні дані стосовно використання желатинових плівок для отримання твердофазних аналітичних реагентів.

У **другому розділі** описано використані реактиви, обладнання та сорбент — фотоплівка для офсетного друку фірми AGFA, з якої попередньо було видалено галогеніди срібла за допомогою комерційних розчинів Agfa Graphics NV (Belgium). В методичній частині розділу описано методику визначення рН в ізоелектричній точці отверділого желатинового гелю фотоплівки; наведено методики іммобілізації реагентів і металокомплексів в желатиновій плівці, дослідження кислотно-основних і комплексоутворюючих властивостей іммобілізованих реагентів, оцінки метрологічних характеристик аналітичних визначень з використанням індикаторних плівок.

У **третьому розділі** досліджено властивості отверділого желатинового гелю фотоплівок. Методом віскозіметрії уточнено значення рН в ізоелектричній точці желатинового гелю — $pI=4.5\pm0.1$. Це значення рН відповідало мінімальній в'язкості 0.3%-ових розчинів желатину, приготованих з отверділого желатинового гелю після механічного зняття желатинового шару з поверхні фотоплівок. Встановлене значення рІ виявилось близьким до діапазону рН 4.7–5.1, що відповідає значенням рІ водних розчинів лужного желатина.

З використанням інвертованого оптичного мікроскопу Nikon Digital Eclipse Ti-E в режимі 60-ти кратного збільшення було досліджено мікроструктуру фотоплівок до та після введення барвників. Дослідження показали, що іммобілізація реагентів-модифікаторів не впливає на морфологію отверділого желатинового гелю. Шляхом поперечного сканування фотоплівок за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-7500F було підтверджено, що всі вивчені реагенти в процесі іммобілізації розподіляються лише у желатиновому шарі фотоплівки, товщина якого дорівнює 20-25 мкм.

Для дослідження модифікуючого впливу середовища желатинового гелю на оптичні та кислотно-основні властивості іммобілізованих реагентів було проведено зондування желатинового шару гідроксиксантеновими барвниками: еозином, етилеозином, децилеозином і децилфлуоресцеїном. Умови іммобілізації барвників у

желатиновому середовищі обирали, враховуючи значення pI та електростатичні взаємодії заряджених форм індикаторів з желатиною матрицею.

Аніонні форми ЕО, ЕЕО, ДЕО і нейтральна форма ДФл ефективно сорбувалися желатиновими плівками при $pH < 4.5$, коли переважає позитивний заряд макромолекул желатину. Аніонні форми ДЕО і ДФл утримувалися в плівках на всьому досліджуваному діапазоні pH завдяки наявності в їх структурі довгого вуглеводного радикалу, що відповідає за гідрофобні взаємодії барвників з незарядженими фрагментами макромолекул желатина. Максимуми поглинання кислоти та основної форм індикаторів зсунилися порівняно з водними розчинами (рис. 1, табл. 1). Зміна спектральних характеристик індикаторів при іммобілізації в плівках є доказом міжмолекулярних взаємодій барвників з середовищем желатинового гелю. В той самий час, невеликі значення $\Delta\lambda_{\max}$ (10-25 нм) свідчать

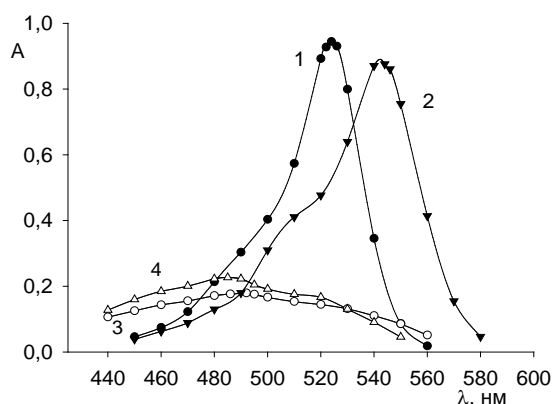


Рис 1. Спектри поглинання форми R^- (1, 2) і форми HR (3, 4) етилеозину в розчинах $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЕЕО (1, 3) і в плівці (2, 4).

про подібність стану реагентів у розчинах і гідратованому желатиновому середовищі.

«Уявні» константи іонізації іммобілізованих індикаторів K_a^{ac} визначали спектрофотометричним методом і розраховували за формулою: $pK_a^{ac} = pH + \lg((A_R - A)/(A - A_{HR}))$, де A_R і A_{HR} — поглинання форм R та HR у плівках, що містять лише форму R або HR відповідно; A — сумарне поглинання форм R та HR , іммобілізованих в плівці. В табл. 1 зіставлено значення pK_a індикаторів у плівці та у водному розчині.

Таблиця 1

Значення λ_{\max} та pK_a^{ac} індикаторів та ефекти середовища ($\Delta pK_a = pK_a^{ac} - pK_a^w$)

Індикатор	$\lambda_{\max}^{\text{желатин}} (\lambda_{\max}^{H_2O})$		pK_a^{ac} (желатин)	ΔpK_a	
	Кисла форма	Основна форма		Желатин	Міцели ЦПХ ¹
ЕО (HR^-)	~535 (518)	534 (518)	4.48 ± 0.16	0.84	-0.82
ЕО (H_2R)	безбарвна	~535 (518)	2.54 ± 0.17	-0.23	-2.17
ЕЕО (HR)	482 (492)	543 (520)	1.66 ± 0.09	-0.24	-1.9
ДЕО (HR)	~ 480 (490)	545 (520)	2.23 ± 0.08		
ДФл (HR)	460 (445)	515 (495)	3.7 – 8.9		

¹Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Харьков: Издательство ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.

Для індикаторів ЕЕО і ЕО, що дисоціюють при $pH < pI$, показники констант зменшилися порівняно з водними розчинами, а константи при цьому збільшилися приблизно вдвічі. Цей ефект корелює з ефектами середовища, які спостерігали для

цих індикаторів у міцелярних розчинах КПАР, і узгоджується з рівнянням, що використовують при дослідженні протолітичних рівноваг індикаторів у ліофільних гетерогенних системах¹: $pK_a^{ac} \approx pK_a^w - \psi F / 2.3RT$. Значення pK_a повинне знижуватися у випадку позитивного електричного потенціалу поверхні желатину (ψ).

Збільшення значення pK_{a2} для ЕО пояснюється близькістю досліджуваного діапазону рН до значення рІ, і, в даному випадку, вплив желатинової матриці подібний до впливу середовища неіоногенних ПАР.

Індикаторне відношення іммобілізованого індикатору ДФл залежало від сумарного заряду желатинових ланцюгів (рис. 2), значення pK_a зменшувалось при $pH < 4.5$ та збільшувалось при $pH > 4.5$.

Колір ДФл-плівок поступово змінювався з жовто-оранжевого до рожевого в діапазоні рН 2-10, що робить плівки з іммобілізованим ДФл перспективним засобом фотометричного контролю рН у водних середовищах.

На відміну від ДФл, для ДЕО такого ефекту не спостерігали, що, ймовірно, пов'язано з віддаленістю значення pK_a індикатору ДЕО від ізоелектричної точки желатину.

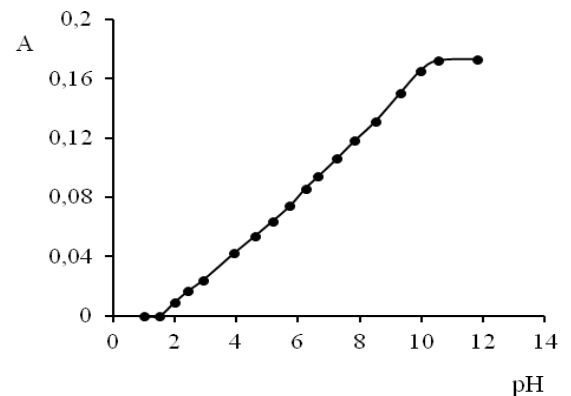


Рис. 2. Залежність поглинання ДФл, іммобілізованого в желатиновій плівці, від рН розчину при $\lambda=515$ нм ($I=0.05$ моль/л).

Четвертий розділ присвячено створенню оптично прозорих твердофазних комплексоутворюючих реагентів на основі металоіндикаторів нітрозно-R-солі, нітхромазо, еріохромціаніну R, алізаринового червоного S, пірокатехінового фіолетового, іммобілізованих в отверділому желатиновому гелі фотоплівок, і дослідженню процесів вилучення іонів металів із розчинів з використанням одержаних твердофазних реагентів. Умови іммобілізації реагентів і металокомплексів (табл. 2) обирали, виходячи з досліджених властивостей желатинового гелю, а також враховуючи оптимальні умови реакцій комплексоутворення за участю реагентів у розчинах.

Аніонні форми реагентів НРС, АЧ і нітхромазо вилучали в плівку в кислому середовищі при $pH < 4.5$. Для іммобілізації ЕХЦ і ПКФ в умовах, що відповідають оптимальному комплексоутворенню реагентів з $Al(III)$ (pH 5-6), додавали у розчини реагентів катіонну ПАР цетилпіридиній хлорид (катіони $ЦП^+$ екранують негативно заряджені функціональні групи желатину та нейтралізують заряд сорбатів). Додавання ПАР призвело не лише до стабілізації реагентів і їх комплексів з $Al(III)$ в желатиновій матриці, а й до суттєвого збільшення контрастності індикаторних реакцій. При переході з розчинів у плівку оптичні характеристики індикаторів і комплексів змінилися незначно: зміщення максимумів поглинання або було відсутнє, або не перевищувало 10 нм. Оптимальний час іммобілізації реагентів і

металокомплексів встановлювали за залежностями поглинання модифікованих плівок від часу їх витримування у розчинах реагентів.

Таблиця 2

Умови іммобілізації реагентів і металокомплексів у желатиновій плівці

Реагент	$c(R), 10^{-3}$ моль/л	pH	Форма, що переважає	t, хв	Колір плівки	M	pH	t, хв	Колір плівки
НРС	1.5	2.0	HR^{2-}	20	жовтий	Co(II)	2.0	20	червоно-коричневий
						Fe(III)	2.0	20	зелений
						Cu(II)	2.0	20	жовто-коричневий
						Ni(II)	2.0	20	жовто-коричневий
ЕХЦ (ЦПХ)	0.5	5.5	H_2R^{2-}, HR^{3-}	20	оранжевий	Al(III)	5.5	20	синій
ПКФ (ЦПХ)	0.5	6.0	H_3R^-	20	світло-зелений	Al(III)	6.0	20	синьо-зелений
АЧ	0.5	2.0	H_2R^-	20	оранжевий	Al(III)	3.5	20	червоний
Нітхро-мазо	0.3	1.5	H_2R^{4-}	30	синій	Ba(II), Sr(II)	3.5	3	бірюзовий

Кількісні характеристики процесів вилучення іонів металів твердофазними комплексоутворюючими реагентами визначали за залежностями світлопоглинання індикаторних плівок від загальної концентрації металів в середовищі желатинового гелю (рис. 3). Молярну концентрацію іммобілізованого реагенту знаходили як: $\overline{c(R)} = [c_1(R) - c_2(R)] \cdot V / [V_{ж} \cdot k]$, де $c_1(R)$, $c_2(R)$ — молярні концентрації реагенту у розчині до та після занурення плівок; V — об'єм розчину; $V_{ж}$ — об'єм желатинової фази (дм³), k — кількість зразків плівок, що занурювали в розчин. Загальну концентрацію металу, вилученого в середовище желатинового гелю, знаходили як: $\overline{c(M)} = [c_1(M) - c_2(M)] \cdot V / [V_{ж} \cdot k]$, де $c_1(M)$ і $c_2(M)$ — початкова та остаточна молярні концентрації металу в розчині. Виходячи з отриманих кривих насичення, встановили співвідношення метал : реагент у складі іммобілізованих комплексів, оцінили значення коефіцієнту розподілу (D) іонів металів у двофазній системі вода/желатинова плівка, значення ступеню вилучення металу (R) одним зразком індикаторної плівки площею ~ 9 см²

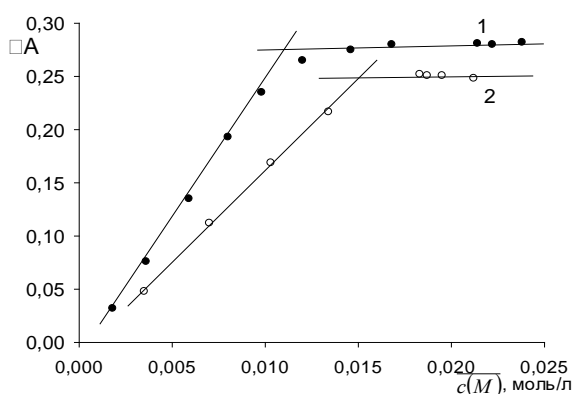


Рис. 3. Залежність поглинання іммобілізованих комплексів НРС з Fe(III) (1) при $\lambda=720$ нм і Cu(II) (2) при $\lambda=495$ нм від загальної концентрації металів в желатиновій плівці; $\overline{c(R)}=0.03$ моль/л.

($V_{ж} \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3$) з 25 мл розчину та «умовну» константу рівноваги комплексоутворення в гетерогенній системі вода/желатинова плівка ($M + n\bar{R} \rightleftharpoons \overline{MR_n}$) (табл. 3). Константу розраховували як: $\beta' = \overline{c(MR_n)} / \{c(M) \cdot \{c^*(R)\}^n\}$, де $\overline{c(MR_n)}$, $c^*(R)$ — концентрації іммобілізованого комплексу і незв'язаного в комплекс реагенту в фазі желатинового гелю (моль/дм³), $c^*(R) = \overline{c(R)} - n\{\overline{c(MR_n)}\}$. Значення коефіцієнту розподілу іонів металів і ступеню вилучення одним зразком індикаторної плівки знаходили як: $D = \overline{c(M)} / c(M)$, $R = D / (D + 1/r)$, де $r = V_{ж} / V_{p-ну}$. Одержані значення D і R корелюють зі стійкістю іммобілізованих металокомплексів (табл. 3): так, стійкість іммобілізованих комплексів Al(III) з індикаторами змінюється в ряду АЧ < ПКФ < ЕХЦ, при цьому частка Al(III), що вилучається з 25 мл розчину одним зразком ЕХЦ-плівки складає 8%, ПКФ-плівки — 3%, АЧ-плівки — 2%. Аналогічна закономірність спостерігається для комплексів нітритно-Р-солі з металами: Ni(II) < Co(II) < Fe(III).

Високі значення β' доводять здатність іммобілізованих у плівці реагентів зв'язувати іони металів, що свідчить про перспективність використання індикаторних плівок як твердофазних комплексоутворюючих реагентів.

Таблиця 3

**Кількісні характеристики процесів комплексоутворення
в гетерогенній системі вода/желатинова плівка**

Реагент	М	М : R		рН	$\lg \beta'_{\text{(плівка)}}$ (n=8–14, P=0.95)	D* (n=8–14, P=0.95)	R**, % (n=8–14, P=0.95)
		визначено	прийнято				
НРС	Co(II)	1 : 3.17	1 : 3	2	6.7 ± 0.3	65 ± 8	4.4 ± 0.5
	Fe(III)	1 : 3.03	1 : 3		8.6 ± 0.3	117 ± 15	7.1 ± 0.9
	Cu(II)	1 : 1.98	1 : 2		5.3 ± 0.2	126 ± 14	8.3 ± 0.9
	Ni(II)	1 : 3.11	1 : 3		6.4 ± 0.3	37 ± 5	2.6 ± 0.3
ЕХЦ (ЦПХ)	Al(III)	1 : 2.13	1 : 2	5.5	7.3 ± 0.3	128 ± 13	8.4 ± 0.8
ПКФ (ЦПХ)		1 : 1.89	1 : 2	6.0	6.2 ± 0.2	41 ± 4	2.8 ± 0.3
АЧ		1 : 2.08	1 : 2	3.5	4.7 ± 0.4	26 ± 3	1.8 ± 0.2

*D — коефіцієнту розподілу іонів металів у двофазній системі вода/желатинова плівка;

**R — ступінь вилучення металу одним зразком індикаторної плівки площею $\sim 9 \text{ см}^2$ з 25 мл розчину.

У п'ятому розділі досліджено можливості визначення металів у водних середовищах із застосуванням одержаних твердофазних реагентів. Вміст Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) відноситься до показників якості питних та природних вод, що підлягає обов'язковому аналітичному контролю. Інтенсивність поглинання світла індикаторними плівками після реакції з розчинами, що містять іони металів, пропорційно збільшувалася з ростом концентрації металу у розчинах (рис. 4), що дозволило використати їх для твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) і візуально-тестового (ВТ) визначення у водах різних типів: Al(III) за допомогою індикаторних плівок з іммобілізованими ЕХЦ, ПКФ і АЧ; Co(II),

Fe(III), Cu(II), Ni(II) та їх сумарного вмісту — за допомогою індикаторних НРС-плівок.

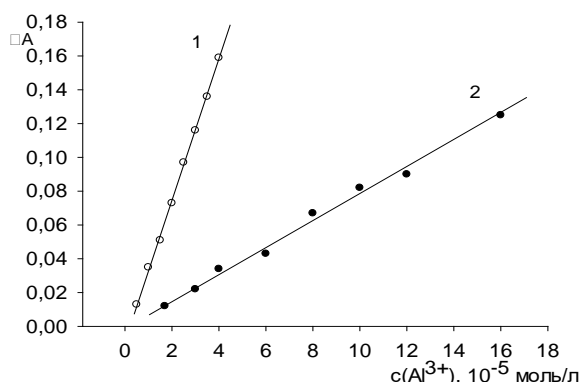


Рис. 4. Залежність поглинання комплексів Al(III) з ЕХЦ (1) і ПКФ (2) в желатиновій плівці від концентрації Al(III) в розчині; 1 – $\lambda=610$ нм, рН 5.5, 2 – $\lambda=680$ нм, рН 6.0.

Потреба в розробці індикаторних плівок на Ba(II) та Sr(II) виникла у зв'язку з необхідністю експрес-контролю цих металів в підземних супутньо-пластових водах високої мінералізації. Низька контрастність кольорового переходу при комплексоутворенні Ba(II) та Sr(II) з іммобілізованим нітхромазо (від синього до бірюзового, $\Delta\lambda_{\max}=30-35$ нм), ідентичність спектральних характеристик комплексів, а також неможливість повного відокремлення

Ba(II) від Sr(II) у вигляді осаду BaCrO_4 не дозволили використовувати індикаторні нітхромазо-плівки для роздільного визначення Ba(II) і Sr(II). Індикаторні плівки можуть бути використані лише для спектрофотометричного визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II).

У табл. 4 наведено метрологічні характеристики фотометричних і візуально-тестових визначень металів з використанням індикаторних плівок. Запропоновані способи визначення за метрологічними характеристиками не поступаються відомим ТСФ- і тест-методикам з використанням твердофазних реагентів (якщо методики не передбачають попереднє значне концентрування аналітів на сорбенті).

Таблиця 4

Метрологічні характеристики визначення металів з використанням індикаторних плівок

Реагент	Аналіт	ТСФ			ВТ	
		Діапазон вмісту, що визначається, мг/л	* c_{lim} , мг/л	c_{min} , мг/л	c_{lim} , мг/л	* c_{min} , мг/л
НРС	Co(II)	0.3 – 5.8	0.26	0.13	0.24	0.19
	Fe(III)	0.3 – 5.6	0.28	0.13	0.30	0.23
	Cu(II)	0.5 – 9.5	0.42	0.17	0.37	0.21
	Ni(II)	0.5 – 15	0.44	0.19	0.40	0.31
ЕХЦ (ЦПХ)	Al(III)	0.14 – 1.0	0.09	0.05	0.11	0.09
ПКФ (ЦПХ)		0.5 – 4.3	0.41	0.19	0.59	0.49
АЧ		0.4 – 32.0	0.35	0.16	0.30	0.24
Нітхромазо	Ba(II)	130 – 2700	119	66	—	—
	Sr(II)	400 – 3500	359	207	—	—
	Ba(II), Sr(II)	2.5 – 20 ммоль/л	2.40 ммоль/л	1.43 ммоль/л	—	—

* c_{lim} — межа визначення, * c_{min} — межа виявлення.

На результати визначень досліджуваних аналітів, крім Ba(II) і Sr(II), заважаючий вплив найчастіше присутніх в природних водах іонів K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} починав виявлятися при їх 2000-4000-кратному мольному надлишку, іонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} — при 200-500-кратному надлишку. На індикаторну реакцію Ba(II) і Sr(II) з нітхромазо вплив іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ проявлявся при їх 10-15-кратному надлишку, іонів K^+ , Na^+ , $H_2PO_4^-$ при 150-200-кратному надлишку. Істотний заважаючий вплив на сигнал індикаторних плівок з ЕХЦ, ПКФ і АЧ мали іони Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , тому при визначенні Al(III) з використанням відповідних твердофазних реагентів у розчини додавали маскуючі компоненти (аскорбінову кислоту, NaF, тіомочевину, $Na_2S_2O_3$).

В табл. 5 наведено результати визначення Al(III) у водних об'єктах довкілля та оцтовокислих витяжках ($c_{HAc} = 0.7$ моль/л), що контактували добу з алюмінієвим посудом. Проби попередньо концентрували в 5-15 разів шляхом випарювання. При аналізі проби підземної супутньо-пластової води, відібраної з глибини 3700 м в районі Борисівського газоконденсатного родовища, проводили кислотний розклад з використанням $Na_2S_2O_8$.

Правильність визначень перевіряли методом добавок і зіставленням з результатами відомого фотометричного методу (з алюміноном). Видно, що результати аналізу, отримані з використанням індикаторних плівок, характеризуються задовільними правильністю та відтворюваністю.

Таблиця 5

Результати визначення Al(III) у водах різного типу

Об'єкт аналізу	с(Al(III)), мг/л				
	Введено	Знайдено			Контрольний метод (n=3, P=0.95)
		Індикаторні плівки			
		ВТ (інтервальне значення, n=18)	ТСФ (n=6, P=0.95)	S _r , (ТСФ)	
Водопр- відна вода		ЕХЦ			
	—	0.075 (0.055–0.110)	0.077 ± 0.019	0.10	0.068 ± 0.008
	0.060	0.128 (0.110–0.220)	0.142 ± 0.018	0.05	—
Підземна вода	—	0.013 (0.009–0.018)	0.012 ± 0.004	0.13	0.0128 ± 0.0015
	0.010	0.029 (0.018–0.036)	0.024 ± 0.005	0.08	—
Оцтово- кислі витяжки		АЧ			
	—	0.54 (0.43–0.86)	0.48 ± 0.09	0.07	0.58 ± 0.07
	0.50	1.2 (1.1–2.2)	1.06 ± 0.12	0.04	—
		ПКФ			
	—	0.62 (0.43–0.86)	0.55 ± 0.11	0.08	0.58 ± 0.07
	0.50	1.3 (1.1–2.2)	1.13 ± 0.15	0.05	—

Желатинові плівки з іммобілізованою НРС були використані для роздільного спектрофотометричного визначення Co(II), Cu(II), Ni(II) і Fe(III) при їх одночасній присутності в пробі. Спектри поглинання комплексів Co(II), Cu(II) і Ni(II) не перекриваються зі спектром поглинання комплексу Fe(III) у довгохвильовій області (рис. 5), що дозволило визначати вміст Fe(III) в присутності решти металів при

$\lambda_{\max}=720$ нм. Концентрації інших металів визначали за відповідними градувальними залежностями. Маскуючи у розчині Cu(II) і Fe(III), проводили двокомпонентний аналіз Co(II) і Ni(II) при двох довжинах хвиль — 430 і 470 нм; концентрацію Cu(II) оцінювали як різницю сумарної концентрації металів, визначеної при $\lambda_{\max}=490$ нм, і знайдених концентрацій Co(II), Ni(II) і Fe(III).

Індикаторні НРС-плівки було застосовано для визначення вмісту Fe(III) у водопровідній воді і вмісту металів в оцтовокислих розчинах ($c_{\text{HAc}} = 0.7$ моль/л), що контактували добу з емальованим і скляним посудом. Результат ТСФ-визначення Fe(III) у водопровідній воді склав 0.32 ± 0.07 мг/л ($n=3$, $P=0.95$), візуально-тестового — 0.34 мг/л з інтервальним значенням $0.17-0.51$ мг/л ($n=18$), що добре узгоджується з результатом фотометричного визначення Fe(III) з використанням о-фенантроліну — 0.28 ± 0.03 мг/л ($n=3$, $P=0.95$).

Результати аналізу оцтовокислих витяжок представлено в табл. 6. Проби води і витяжок попередньо концентрували в 20 разів шляхом випарювання. Правильність результатів визначення підтверджена методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС).

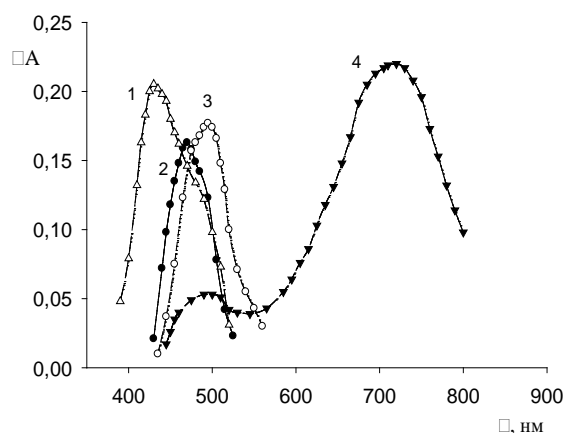


Рис. 5. Спектри поглинання при рН 2 іммобілізованих в желатиновій плівці комплексів іонів металів з НРС: 1 – Co(II), 2 – Ni(II), 3 – Cu(II), 4 – Fe(III) (в розчинах $c(\text{Cu}^{2+})=c(\text{Ni}^{2+})=c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{Co}^{2+})=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Таблиця 6

Результати визначення металів в оцтовокислих витяжках, що контактували добу з харчовим посудом

Аналіт	с(М), мг/л				ГДК*, мг/л
	ТСФ (n=6, P=0.95)		ААС (n=3, P=0.95)		
	емаль	скло	емаль	скло	
Fe(III)	0.23 ± 0.04	< 0.03	0.22 ± 0.02	0.023 ± 0.004	0.30
Ni(II)	< 0.04	< 0.04	< 0.005	0.026 ± 0.005	0.10
Cu(II)	< 0.04	< 0.04	0.0025± 0.0006	0.0064 ± 0.0011	1.00
Co(II)	< 0.03	< 0.03	< 0.005	< 0.005	0.10

*Гигиенические нормативы 2.3.3.972-00. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. – 55 с.

В табл. 7 наведено результати ТСФ-визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) в пробах підземної супутньо-пластової води нафтогазових родовищ з використанням індикаторних нітхромазо-плівок (відомо, що у природних водах такого типу масова концентрація Ba(II) і Sr(II) може досягати 1-2 г/л). Попередньо проби №1 і №2 розбавляли в 5-10 разів. Правильність визначень підтверджена методом атомно-емісійної спектроскопії та методом добавок. Використання

індикаторних плівок дозволяє проводити масовий скринінг проб підземної води з високим вмістом Ba(II) і Sr(II).

Індикаторні нітхромazo-плівки були застосовані для непрямого фотометричного визначення сульфат-іонів. До водно-етанольних розчинів з об'ємною часткою 5% і pH 1.5 (HCl), що містили $(1.6-9.4) \cdot 10^{-5}$ моль/л іонів SO_4^{2-} , додавали розчин BaCl_2 , створюючи $c(\text{Ba}^{2+}) = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, після чого розчини витримували протягом години. Паралельно готували розчин порівняння, в якому іони SO_4^{2-} були відсутні.

В розчин порівняння та в розчини з надлишковою концентрацією Ba(II) занурювали на 15 хв плівки з нітхромazo, плівки сушили на повітрі і фотометрували при $\lambda = 675$ нм відносно безбарвної плівки. Знаходили різницю світлопоглинань, віднімаючи від максимальної величини поглинання комплексу в плівці, витриманій розчині порівняння, значення поглинання комплексу в плівках, витриманих у градувальних розчинах: $\Delta A_i = A_{\text{BaR,max}} - A_{\text{BaR,i}}$ (рис. 6). Межа визначення іонів SO_4^{2-} становить 1.0 мг/л. Результати визначення вмісту сульфат-іонів в пробах підземної

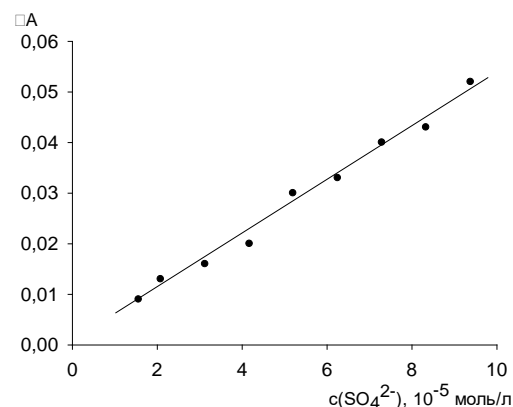


Рис. 6 Залежність поглинання іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Ba(II) з нітхромazo від концентрації SO_4^{2-} у водно-етанольному розчині при pH 1.5 і $\lambda = 675$ нм.

води з застосуванням індикаторних плівок узгоджуються з результатами, отриманими за відомою фотометричною методикою з нітхромazo (табл. 7). Правильність результатів визначень підтвердили методом добавок.

Таблиця 7

Результати визначення сульфат-іонів і сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) в пробах підземної супутньо-пластової води нафтогазових родовищ, відібраних з глибини 3700-4200 м

Проба води*	Аналіт	Введено, ммоль/л	Знайдено, ммоль/л		Sr (ТСФ)
			Контрольний метод (n=3, P=0.95)	ТСФ ($\lambda=675$ нм, n=6, P=0.95)	
№1	Ba(II) і Sr(II)	—	50 ± 6	51 ± 9	0.07
		50	—	96 ± 13	0.05
№2		—	23 ± 3	20 ± 4	0.08
		20	—	46 ± 9	0.08
№3		—	2.2 ± 0.3	2.4 ± 0.6	0.10
		2.0	—	4.3 ± 0.8	0.07
№4	SO_4^{2-}	—	0.88 ± 0.11	0.83 ± 0.18	0.08
		1.0	—	2.0 ± 0.3	0.06
№5		—	14.4 ± 0.8	14.3 ± 1.8	0.05
		10	—	23 ± 4	0.07

*Газонафтові свердловини Полтавській обл. (№1 — Бельська, №2 — Яблунівська, №4 — Богатойська, №5 — Вишневська) і Харківської обл. (№3 — Березівська).

Визначення з індикаторними плівками, при дещо вищому рівні випадкових похибок (5-15% при ТСФ-визначеннях), мають переваги — зразки індикаторних плівок, витримані в стандартних розчинах, можуть бути багаторазово використані для побудови градувальних залежностей (або кольорних шкал порівняння), що спрощує процедуру аналізу, виключає стадію повторного приготування градувальних розчинів, тобто зменшує витрати реагентів. Плівки зручніше зберігати та утилізувати після використання, ніж розчини реагентів; результати аналізу можуть бути перевірені або підтверджені.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано актуальну задачу поширення асортименту оптично прозорих твердофазних аналітичних реагентів за рахунок використання отверділого желатинового гелю комерційної фотографічної плівки для іммобілізації гідроксисантенових барвників (ЕО, ЕЕО, ДЕО, ДФл) та комплексоутворюючих реагентів (ЕХЦ, ПКФ, АЧ, НРС і нітхромазо), що дало можливість сформулювати принципи одержання нових індикаторних плівок; оцінено можливості використання індикаторних плівок з іммобілізованими комплексоутворюючими реагентами для спектрофотометричного та візуально-тестового визначення Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) і SO_4^{2-} у водних середовищах.

1. На основі зондування желатинового шару фотоплівки гідроксисантеновими барвниками (ЕО, ЕЕО, ДФл) при рН до і після ізоелектричної точки ($pI=4.5$) виявили такі ж за знаком ефекти середовища, що і в ультрамікрогетерогенних розчинах ПАР відповідного зарядного типу. Перехід забарвлення іммобілізованого індикатору ДФл відбувається в інтервалі рН від 2 до 10, що робить ДФл-плівки перспективним засобом фотометричного контролю рН у водних середовищах.

2. Для одержання індикаторних плівок: а) аніонні форми ЕО, ЕЕО, ДЕО, НРС, АЧ, нітхромазо та нейтральну форму ДФл слід вводити в отверділий желатиновий гель при $pH < 4.5$; б) аніонні форми металоіндикаторів ЕХЦ, ПКФ та їх комплексів з Al(III) — при $pH > 4.5$ в присутності катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду.

3. Іммобілізовані в желатиновій плівці забарвлені комплекси Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) з НРС при рН 2; Al(III) з ЕХЦ та ПКФ при рН 5.5-6; Al(III) з АК при рН 3.5 характеризуються високими значеннями «умовних» констант стійкості (від $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^8 \text{ л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$, де n — число лігандів в комплексі), що свідчить про значну реакційну здатність твердофазних комплексоутворюючих реагентів в обраних умовах і дозволяє застосовувати індикаторні плівки для спектрофотометричного і візуально-тестового визначення Al(III) , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Ba(II) , Sr(II) у водних середовищах.

4. Індикаторні плівки з іммобілізованими ЕХЦ, ПКФ і АЧ придатні для твердофазно-спектрофотометричного і візуально-тестового визначення в питних і природних водах Al(III) ($c_{\text{lim}}=0.1 \text{ мг/л}$ (ЕХЦ), 2 мг/л (ПКФ), 1 мг/л (АЧ)), спосіб визначення Al(III) з іммобілізованим ЕХЦ захищено патентом України на корисну модель. Індикаторні плівки з НРС придатні для визначення Co(II) , Fe(III) , Cu(II) ,

Ni(II) та їх суми ($c_{\text{lim}}=0.4-0.8$ мг/л) в водних середовищах. Індикаторні плівки, що містять нітхромазо, можна застосовувати для фотометричного визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) ($c_{\text{lim}}=2.4$ ммоль/л) та непрямого фотометричного визначення SO_4^{2-} ($c_{\text{lim}}=1$ мг/л) в природних водах.

5. Використання оптично прозорих індикаторних плівок для твердофазно-спектрофотометричного визначення Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Ba(II), Sr(II), SO_4^{2-} у водних середовищах з реєстрацією спектрів поглинання забезпечує правильні та достатньо прецизійні результати ($s_r \leq 15\%$). За метрологічними характеристиками твердофазно-спектрофотометричних і візуально-тестових визначень індикаторні плівки не поступаються відомим твердофазним реагентам, що застосовуються в статичному режимі з реєстрацією спектрів дифузного відбиття або для тест-визначень.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films / Nataliya A. Nikitina, Elena A. Reshetnyak, **Nataliia V. Svetlova**, Nikolay O. Mchedlov-Petrosyan // J. Braz. Chem. Soc. – 2011 – Vol. 22, №5. – P. 857-866. *Здобувач виконала експериментальне дослідження властивостей гідроксиксантенових барвників, іммобілізованих в желатинових плівках, взяла участь в узагальненні результатів та формулюванні висновків.*

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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження із визначення рН в ізоелектричній точці отверділого желатинового гелю, застосування індикаторних плівок для визначення металів в водних середовищах, взяла участь в узагальненні результатів, формулюванні висновків і написанні статті.*

3. 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 // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192-201. *Здобувач виконала експериментальні дослідження із випробування індикаторних плівок при аналізі водних середовищ, взяла участь у формулюванні висновків та написанні статті.*

4. 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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження із випробування індикаторних плівок при аналізі водних середовищ, взяла участь у формулюванні висновків та написанні статті.*

5. 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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження з вибору оптимальних умов застосування індикаторних плівок, взяла участь в узагальненні результатів.*

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.О. — № U 2011 05606; заявл. 04.05.2011; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 2. *Здобувач виконала експериментальні дослідження з вибору оптимальних умов застосування індикаторних плівок, взяла участь в узагальненні результатів і формулюванні основних положень.*

7. Indicators immobilized in gelatinous 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. *Здобувач виконала експериментальне дослідження властивостей гідроксиксантенових барвників, іммобілізованих в желатинових плівках.*

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. *Здобувач виконала експериментальне дослідження кислотно-основних властивостей гідроксиксантенових барвників, іммобілізованих в желатинових плівках.*

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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження з вибору оптимальних умов іммобілізації реагентів і металокомплексів в желатиновій плівці.*

10. Іммобілізовані 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.О. Нікітіна, Н.М. Німець, **Н.В. Светлова** // XXII Укр. конф. з орг. хімії, 20-25 вересня 2010 р. : тези доп. – Ужгород, 2010. – С. 368. *Здобувач виконала експериментальні дослідження з вибору оптимальних умов застосування індикаторних плівок.*

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 студентов с актуальных вопросов химии, 30 травня-2 червня 2011 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 67. *Здобувач виконала експериментальні дослідження із випробування індикаторних плівок при аналізі водних середовищ, взяла участь в узагальненні результатів і формулюванні висновків.*

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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження із визначення рН в ізоелектричній точці отверділого желатинового гелю.*

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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження з вибору оптимальних умов застосування індикаторних плівок, взяла участь в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків.*

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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження із випробування індикаторних плівок при аналізі водних середовищ, взяла участь в узагальненні результатів і формулюванні висновків.*

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. *Здобувач виконала експериментальні дослідження з вибору умов одержання і аналітичного застосування індикаторних плівок, взяла участь в узагальненні результатів, формулюванні основних положень та висновків.*

АНОТАЦІЯ

Івченко Н.В. Індикаторні плівки на основі отверділого желатинового гелю з іммобілізованими гідроксиксантеновими барвниками і комплексоутворюючими реагентами. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2015.

Дисертацію присвячено дослідженню характеристик отверділого желатинового гелю як реакційного середовища і створенню на цій основі принципів одержання нових оптично прозорих індикаторних плівок з іммобілізованими комплексоутворюючими реагентами нітрузо-Р-сіллю (НРС), еріохроціаніном R (ЕХЦ), пірокатехіновим фіолетовим (ПКФ), алізариновим червоним S (АЧ) і нітхромазо для спектрофотометричного і візуально-тестового визначення металів у водних розчинах.

Зондування желатинової матриці фотоплівки гідроксиксантеновими барвниками еозином, етилеозином, н-децилеозином, н-децилфлуоресцеїном при рН до і після ізоелектричної точки виявило такі ж за знаком ефекти середовища, що і в ультрамікрогетерогенних розчинах ПАР відповідного зарядного типу.

Сформульовано принципи іммобілізації комплексоутворюючих реагентів (ЕХЦ, ПКФ, АЧ, НРС, нітхромазо) в отверділому желатиновому гелі комерційної фотоплівки. Встановлено кількісні характеристики вилучення Al(III) , Fe(III) , Cu(II) , Co(II) і Ni(II) дослідженими твердофазними реагентами. Високі значення «умовних» констант стійкості забарвлених іммобілізованих в плівці металокомплексів свідчать про значну реакційну здатність твердофазних комплексоутворюючих реагентів в обраних умовах.

Встановлена можливість використання індикаторних плівок з ЕХЦ, ПКФ, АЧ для твердофазно-спектрофотометричного і візуально-тестового визначення Al(III) , плівок з НРС – для визначення Co(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) та їх суми в водних середовищах. Індикаторні плівки з нітхромазо можуть бути застосовані для фотометричного визначення сумарного вмісту Ba(II) і Sr(II) і непрямого визначення SO_4^{2-} в природних водах.

Ключові слова: індикаторна плівка, отверділий желатиновий гель, гідроксиксантенові барвники, твердофазний комплексоутворюючий реагент, нітрозно-Р-сіль, еріохроціанін R, пірокатехіновий фіолетовий, алізариновий червоний S, нітхромазо, твердофазна спектрофотометрія, візуально-тестове визначення.

АННОТАЦИЯ

Ивченко Н.В. Индикаторные пленки на основе отвержденного желатинового геля с иммобилизованными гидроксиксантеновыми красителями и комплексообразующими реагентами. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена исследованию характеристик отвержденного желатинового геля как реакционной среды и созданию на этой основе принципов получения новых оптически прозрачных индикаторных пленок с иммобилизованными комплексообразующими реагентами нитрозно-Р-солью (НРС), эриохромцианином R (ЭХЦ), пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ), алizarиновым красным S (АК) и нитхромазо для пектрофотометрического и визуально-тестового определения металлов в водных растворах.

Изоэлектрическая точка отвержденного желатинового геля фотопленки, как показал эксперимент, наблюдается при рН 4.5, что согласуется со значениями рН водных растворов щелочного желатина. Зондирование желатиновой матрицы фотопленки гидроксиксантеновыми красителями эозином, этилэозином, н-дециэозином, н-децилфлуоресцеином (ДФл) при рН до и после изоэлектрической

точки выявило такие же по знаку эффекты среды, что и в ультрамикрорегетерогенных растворах ПАВ соответствующего зарядного типа. 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. Выявлен необычно широкий интервал pH перехода окраски индикатора децилфлуоресцеина, иммобилизованного в желатиновом геле — от 2 до 10, что делает ДФл-пленки перспективным средством для фотометрического контроля pH в водных средах.

Сформулированы принципы иммобилизации комплексообразующих реагентов (ЭХЦ, ПКФ, АЧ, НРС, нитхромазо) в отвержденном желатиновом геле коммерческой фотопленки: 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 pH выше изоэлектрической точки желатина возможна, если в растворы реагентов вводить КПАВ — катионы ПАВ экранируют отрицательно заряженные функциональные группы желатина и нейтрализуют заряд сорбатов. Оценены количественные характеристики извлечения Al(III), Fe(III), Cu(II), Co(II) и Ni(II) полученными твердофазными реагентами. Высокие значения «условных» констант устойчивости иммобилизованных в пленке металлокомплексов (от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^8$ лⁿ·моль⁻ⁿ, где n — число лигандов в комплексе) свидетельствуют о значительной реакционной способности твердофазных реагентов в выбранных условиях. Оптические характеристики реагентов и металлокомплексов, иммобилизованных в отвержденном желатиновом геле, подобны их характеристикам в водных растворах.

Показано, что индикаторные пленки с иммобилизованными ЭХЦ, ПКФ и АК могут быть использованы 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)); индикаторные пленки с НРС — для определения Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и их суммы ($c_{\text{lim}}=0.4-0.8$ мг/л). Нитхромазо-пленки можно применять для фотометрического определения суммарного содержания Ba(II) и Sr(II) ($c_{\text{lim}}=2.4$ ммоль/л) и косвенного определения SO_4^{2-} ($c_{\text{lim}}=1$ мг/л) в природных водах. Относительное стандартное отклонение результатов определения не превышает 15%. Правильность спектрофотометрических и тестовых определений с использованием предложенных индикаторных пленок доказана методом «введено - найдено», методом добавок и сопоставлением с результатами, полученными независимым методом. По метрологическим характеристикам индикаторные пленки не уступают известным твердофазным реагентам, используемым в статическом режиме с регистрацией спектров диффузного отражения или для тест-определений.

Оптические характеристики индикаторных пленок с иммобилизованными реагентами и металлокомплексами сохраняются в течение длительного времени. Образцы пленок, соответствующие градуировочным растворам, могут многократно использоваться для построения цветовых шкал 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.

Ключевые слова: индикаторная пленка, отвержденный желатиновый гель, гидроксиксантеновые красители, твердофазный комплексообразующий реагент, нитрозо-Р-соль, эриохромцианин R, пирокатехиновый фиолетовый, ализариновый красный S, нитхромазо, твердофазная спектрофотометрия, визуально-тестовое определение.

SUMMARY

Ivchenko N.V. Indicator films based on hardened gelatin gel with immobilized hydroxyxanthene dyes and complexing reagents. – Manuscript copyright.

The thesis for a scientific degree of the Candidate of science in chemistry in speciality 02.00.02 – Analytical chemistry. – V.N. Karazin Kharkiv National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to the investigation of characteristics of hardened gelatin gel as reaction medium and the creation of the principles of obtaining the new optical transparent indicator films with immobilized complexing reagents nitroso-R-salt (NRS), eriochrome cyanine R (EChC), pyrocatechol violet (PCV), alizarin red S (AR) and nitchromazo for the spectrophotometric and visual-test determination of the metals in aqueous mediums.

The probe of gelatin matrix of photo film with hydroxyxanthene dyes eosin, ethyleosin, n-decyleosin, n-decylfluorescein at pH before and after isoelectric point revealed of the same sign medium effects as in ultramicroheterogeneous SAS solutions with corresponding type of charge.

The principles of immobilization of complexing reagents (NRS, EChC, PCV, AR, nitchromazo) in hardened gelatin gel of commercial photo film were stated. The quantitative characteristics of extraction of Al(III), Fe(III), Cu(II), Co(II) and Ni(II) by the investigated solid-phase reagents were estimated. The high values of «conditional» stability constants of coloured immobilized metal complexes are evidence of significant reaction ability of solid-phase complexing reagents in choosen conditions.

The possibilities of using indicator films with EchC, PCV, AR for the solid-phase spectrophotometric and visual-test Al(III) determination, the films with nitroso-R-salt – for Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) and their sum determination in aqueous mediums were estimated. Indicator films with nitchromazo can be applied for the photometric determination of the sum of Ba(II) and Sr(II) and indirect determination of SO_4^{2-} in natural waters.

Keywords: indicator film, hardened gelatin gel, hydroxyxanthene dyes, solid-phase complexing reagent, nitroso-R-salt, eriochrome cyanine R, pyrocatechol violet, alizarin red S, nitchromazo, solid-phase spectrophotometry, visual-test determination.