

- [279] Escuder-Gilabert L., Martín-Biosca Y., Villanueva-Camañas R.M., Medina-Hernández M.J., Sagrado S. *The chromatographic quantification of hydrophobicity using micellar mobile phases*. **Chromatographia** 50(5-6) (1999) 325-332.
- [280] Medina-Hernandez M.J., Sagrado S. *Chromatographic quantification of hydrophobicity using micellar mobile phases*. **J. Chromatogr. A** 718(2) (1995) 273-282.
- [281] García Alvarez-Coque M.C., Torres Lapasió J.R. *Quantitation of hydrophobicity in micellar liquid chromatography*. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry** 18(8) (1999) 533-543.
- [282] Khaledi M.G., Peuler E., Ngeh-Ngwainbi J. *Retention behavior of homologous series in reversed-phase liquid chromatography using micellar, hydro-organic, and hybrid mobile phases*. **Anal. Chem.** 59(23) (1987) 2738-2747.
- [283] Khaledi M.G. *Hydrophobic selectivity in micellar and hydro-organic reversed-phase liquid chromatography*. **Analytical Chemistry** ® 60(9) (1988) 876-887.
- [284] Amigo J.M., Skov T., Bro R. *ChroMATHography: Solving Chromatographic Issues with Mathematical Models and Intuitive Graphics*. **Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)** 110(8) (2010) 4582-4605.



Бойченко Александр Павлович (1982 г. рождения) изучал химию в Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина и в 2005 г. получил степень магистра. В 2008 г. под руководством проф., д.х.н. Л.П. Логиновой защитил в Харьковском университете кандидатскую диссертацию «Моделирование удерживания и оптимизация разделения в мицеллярной жидкостной хроматографии» по специальности аналитическая химия. С 2004 г. работает на кафедре химической метрологии Харьковского университета. В 2007 г. Проходил стажировку в Университете Клода Бернарда, Лион, Франция, а в 2008 г. в Университете г. Бредфордт, Великобритания. В настоящее время научные интересы Бойченко А.П. включают моделирование процессов распределения и связывания в истинно двухфазных, хроматографических и ультрамикрорегетерогенных системах, количественные зависимости структура-свойство, разработку методов оптимизации хроматографического разделения, создание новых аналитических систем, равновесия в гетерогенных системах, хеометрику и химическую метрологию. Соавтор 2 патентов, 35 статей в украинских и международных журналах, более 80 тезисов докладов, нескольких научно-исследовательских проектов, получивших финансирование украинских и международных организаций.

E-mail: boichenko@univer.kharkov.ua

Web-page: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/staff/boichenko>

Анна Леонидовна Иващенко (



Логинова Лидия Павловна (1950 г. рождения), д.х.н., профессор. Закончила химический факультет Харьковского государственного университета в 1972 г. В 1977 г. под руководством проф., д.х.н. Н.П. Комаря защитила кандидатскую диссертацию «Калибровка рСl- и рF-метрических установок» по специальности аналитическая химия. С 1975 г. работает на кафедре химической метрологии Харьковского университета, с 2002 г. заведует кафедрой. В 2001 г. защитила докторскую диссертацию «Ионометрия в многокомпонентных и организованных растворах: параметры электродного отклика и ионобufferные системы». Научные интересы Логиновой Л.П. включают: применение наноразмерных и наноструктурированных систем в химическом анализе; исследование и моделирование процессов распределения и связывания в истинно двухфазных и

хроматографических системах и лиофильных наноразмерных дисперсиях; химическую метрологию; внедрение концепции неопределенности в химический анализ. Опубликовала свыше 150 научных статей, была соавтором 6 учебно-методических изданий, учебного пособия (2003 г.), монографии (2008 г.), 4 патентов. Руководитель ряда научно-исследовательских проектов, получивших финансирование украинских и международных организаций. Руководитель 9 защищенных кандидатских диссертаций. Член Научного Совета НАН Украины по проблеме „Аналитическая химия”, член редколлегии журналов «Методы и объекты химического анализа», «Вестник ХНУ. Серия Химия», «Фармаком», работает в специализированном научном совете Д 64.051.14. Организатор и руководитель городского научно-практического семинара «Современные проблемы аналитической химии и химической метрологии».

Web-page: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/staff/loginova>

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. Светлова, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени
В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина.

Введение

Алюминий занимает третье место по распространённости в природе. Он встречается в соединениях разных типов и может присутствовать в кислых, нейтральных и щелочных растворах. Концентрация алюминия в поверхностных водах различных регионов находится в довольно широком диапазоне величин, что обусловлено воздействием целого ряда процессов, происходящих в водоемах и водотоках [1]. Еще до недавнего времени алюминий считался инертным и безвредным. Однако после проведения ряда исследований и экспериментов было установлено, что он проявляет токсичность для живых организмов, включая и организм человека. Содержание алюминия в питьевой воде лимитируется¹. Поэтому необходимы надежные методики определения малых содержаний алюминия в различных объектах.

Спектрофотометрия является наиболее распространенным методом определения алюминия (III), реагентами служат: алюминон [2, 6, 7], пирокатехиновый фиолетовый [3, 8], 8-гидроксихинолин [6, 7, 9, 10], хромазуrol S (ХАЗ) [6], эриохромцианин R (ЭХЦ) [7, 9, 10], хромоксановый фиолетовый [6], ксиленоловый оранжевый [6]. После иммобилизации реагентов на сорбентах различной природы получают тест-системы для экспрессного определения Al(III) в объектах окружающей среды [11-20]. Известны тест-системы на основе индикаторной бумаги [13-18], искусственных и натуральных волокон [16-18], ксерогелей [11, 19, 20]. Анионообменник АВ-17, силикагель С₁₈, силохром С-120, микрокристаллическая целлюлоза были использованы для иммобилизации пирокатехинового фиолетового и ЭХЦ с целью дальнейшего определения алюминия и бериллия методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии [21-23].

Для улучшения аналитических свойств адсорбированных реагентов иммобилизацию проводят в присутствии катионных или неионогенных поверхностно-активных веществ [13, 14, 17, 19, 20, 23]. При этом изменение окраски сорбента в процессе комплексообразования становится более контрастным, повышается

¹ Предельно допустимая концентрация (ПДК) иона алюминия по токсикологическим показателям в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,2 мг/л [2, 3], с учетом валового содержания всех форм — 0,5 мг/л [4]; в водных объектах рыбохозяйственного значения с учетом валового содержания всех форм — 0,04 мг/л [4, 5].

селективность реакции, реагенты прочнее удерживаются на носителе, снижается предел обнаружения алюминия.

В ряде случаев в практике анализа более удобными могут быть оптически прозрачные химические чувствительные элементы на основе полимеров. Одним из таких материалов является отвержденный желатиновый гель, нанесенный на подложку, изготовленную из прозрачного полимера на основе эфиров целлюлозы. Наличие в желатине (биополимере) фрагментов аминокислот позволяет не только регулировать степень гидрофильности матрицы и ее набухание в воде, но также исключить возможность ее бактериальной деградации [24]. Желатин — типичный амфолит (изоэлектрическая точка щелочного желатина находится в интервале рН 4.8-5.1 [25]), при рН<5 суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы положительный, а при рН>5 — отрицательный. Желатиновая матрица имеет пористую структуру и высокую степень гидратации: 1 дм³ желатинового геля может удерживать до 38 моль воды; ассоциация или агрегация иммобилизованных реагентов в фазе геля отсутствует; на 1 моль реагента может приходиться более 100 моль воды. В результате высокой «оводнённости» желатинового геля можно ожидать, что поведение реагента в пленке будет подобным его поведению в водных растворах [26]. При выборе оптимальных условий извлечения реагентов в пленку необходимо учитывать их заряд и гидрофобность [26-29]. В отвержденном желатиновом геле были исследованы аналитические реакции комплексообразования 4-(2-пиридилазорезорцина) с ионами металлов Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} [27]; арсеназо III и арсеназо Б с La (III), Th (IV), U (VI), Ca (II) [26]; нитхромазо с Ba^{2+} [26, 29].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей протекания цветной реакции взаимодействия ионов алюминия с эриохромцианином R в среде отвержденного желатинового геля с целью разработки более простых и удобных методик фотометрического и тестового определения малых содержаний алюминия (III) в водах.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы, материалы, оборудование.

В работе использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а., все растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрацию ионов Al^{3+} в исходном растворе нитрата алюминия устанавливали обратным комплексонометрическим титрованием [6]. Водные растворы цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) с молярной концентрацией 0.5 моль/л и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с массовой долей 0.33% готовили по навеске. Раствор эриохромцианина R с массовой концентрацией 0.7 мг/л готовили по следующей методике [2]: 0.35 г сухого эриохромцианина R растворяли в 1 мл концентрированной азотной кислоты, добавляли 30 мл воды и 0.15 г карбамида, раствор оставляли на сутки, а затем разбавляли водой до 500 мл. Полученный раствор был устойчив в

течение трех месяцев. Требуемые значения pH в растворах создавали добавками кислоты HCl или ацетатным буферным раствором, приготовленным из одномолярных растворов уксусной кислоты и щелочи.

Для изготовления чувствительных элементов использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм [25], из которого полностью удаляли галогениды серебра. Образцы пленок размером 2.5×3.5 см были бесцветными и прозрачными. Извлечение реагента в желатиновую матрицу проводили из раствора с pH 5.5, содержащего $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЭХЦ и 0.01 моль/л ЦПХ. Пленки погружали в раствор на 20 мин, затем извлекали из раствора и сушили на воздухе. Равномерно окрашенные в оранжевый цвет образцы хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. В растворах нитрата алюминия поддерживали постоянные значения ионной силы 0.5 моль/л (NaCl), pH 5.5 и $c(\text{ЦПХ})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Пленки с иммобилизованным ЭХЦ после двадцатиминутного выдерживания в растворе алюминия становились синего цвета разной интенсивности, их сушили на воздухе.

Поглощение растворов и желатиновых пленок регистрировали на фотоколориметре КФК-3, закрепляя пленки в держателе непосредственно в кюветном отделении прибора. Пленки с иммобилизованным реагентом фотометрировали против неокрашенного образца, пленки с иммобилизованным комплексом — против образца с реагентом. Растворы фотометрировали в односантиметровых кюветах.

Результаты и их обсуждение

1. Общие сведения о протолитических и комплексообразующих свойствах эриохромцианина R

Эриохромцианин R (2-сульфо-3,3-диметил-4-оксифлуксон-5,5-дикарбоновая кислота) — краситель трифенилметанового ряда, четырехосновная кислота. В зависимости от кислотности среды ЭХЦ может существовать в растворах в разных протонированных формах согласно схемам протолитических равновесий (1, 2) и долевой диаграммы (рис. 1). Первой диссоциирует сульфогруппа, затем карбоксильные группы и последней диссоциирует гидроксильная группа [30]. Равновесия характеризуют константы кислотности [31]: $pK_{a1} < 1.0$, $pK_{a2} = 2.32$, $pK_{a3} = 5.45$, $pK_{a4} = 12.1$ ($I = 0.1$ моль/л). Протонированные формы по-разному окрашены: H_3R^- — оранжево-красная ($\lambda_{max} = 480$ нм, pH 1), H_2R^{2-} — розово-красная ($\lambda_{max} = 515$ нм, pH 3), HR^{3-} — желтая ($\lambda_{max} = 430$ нм, pH 8), R^{4-} — сине-фиолетовая ($\lambda_{max} = 580$ нм, pH 13) [32].

Эриохромцианин с ионами алюминия образует в водных растворах, в основном, комплексы красно-фиолетового цвета состава 1:1. В справочном издании [31] приведены константы устойчивости комплексов: $\lg K(\text{AlR}^-) = 13.66$, $\lg K(\text{AlHR}) = 18.25$, $\lg K(\text{AlH}_2R^+) = 22.29$. Тихонов В.Н. указывает, что при pH 4.1 устойчив комплекс 1:1 ($\lg K_{ycm} = 7.62$), а при pH 6.3 может образовываться комплекс с соотношением

алюминия к реагенту 1:2 [32]. Фотометрическое определение Al(III) в водных объектах ведут при pH 6 и $\lambda_{max}=535$ нм [10] или при pH 5.4 и $\lambda_{max}=536-540$ нм [7].

Схемы протолитических равновесий ЭХЦ в водных растворах

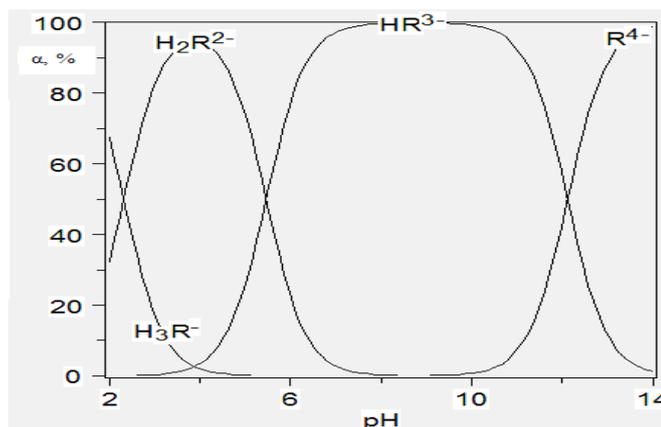
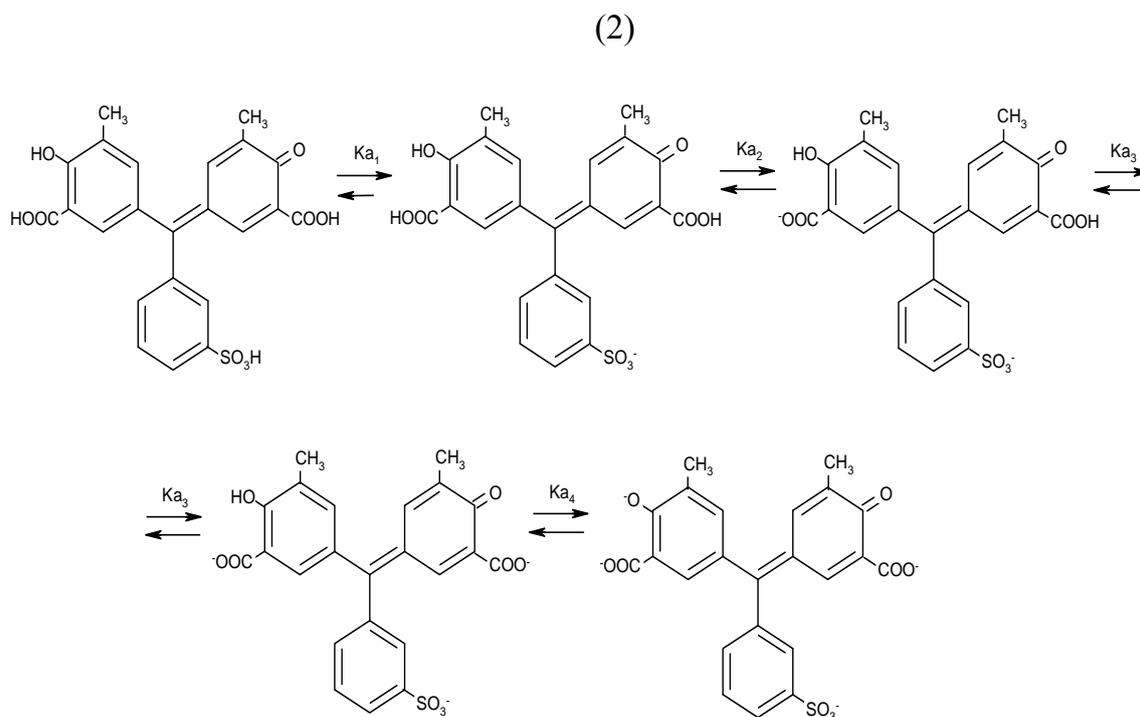
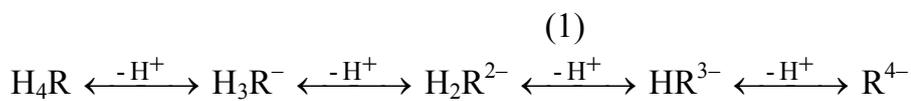


Рисунок 1. Долевая диаграмма распределения протонированных форм ЭХЦ в зависимости от pH раствора.

2. Выбор оптимальных условий иммобилизации ЭХЦ и комплекса в желатиновой пленке

В ходе исследования было установлено, что анионные формы реагента извлекаются в пленку только в кислой среде при рН 2.5-4, окрашивая ее в розовый цвет; при $\text{pH} \geq 5$ ЭХЦ и его комплекс с алюминием вымывались из пленки. Такое поведение реагента и комплекса согласуется с электростатической природой взаимодействия заряженных частиц с желатиновой матрицей. При $\text{pH} < 5$ анионные формы реагента удерживаются положительно заряженной желатиновой матрицей, а при $\text{pH} 5.3-6.0$ (в оптимальных условиях комплексообразования) реагент и отрицательно заряженный комплекс вымываются из пленки, т.к. суммарный сеточный заряд желатина в этих условиях отрицательный.

Введение катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида в растворы ЭХЦ и в растворы, содержащие ионы металла, привело к стабилизации реагента и комплекса в желатиновой матрице в нужном диапазоне рН. Концентрации ЭХЦ, ЦПХ и Al^{3+} в растворах выбирали, исходя из визуального восприятия окраски модифицированных пленок. Наиболее удачные, равномерно окрашенные оранжевые пленки получали при рН 5.5, если в растворе для модифицирования пленок концентрации ЭХЦ и ЦПХ были $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и 0.01 моль/л, соответственно. Для растворов алюминия концентрацию ЦПХ выбрали более низкую и равную $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Ацетатным буфером создавали рН 5.5, добавками хлорида натрия — $I=0.1-0.5$ моль/л (при более высоких значениях ионной силы раствора пленки мутнели). Диапазон рабочих концентраций для Al^{3+} составил $(0.4-5.0) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Время модифицирования пленок установили на основании кинетических зависимостей, оно составило 20 мин.

3. Влияние ЦПХ на свойства реагента в растворе и в отвержденном желатиновом геле при рН 5.5

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 [30]:

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

В растворе ЭХЦ при рН 5.5 преобладают и находятся примерно в равных молярных соотношениях две протонированные формы — ионы HR^{3-} и H_2R^{2-} (рис. 1). Спектры поглощения этих форм перекрываются и дают суммарный спектр с размытым максимумом вблизи $\lambda=450$ нм (рис. 2, спектр 1). Присутствие ЦПХ в растворе реагента привело к батохромному сдвигу суммарной полосы поглощения

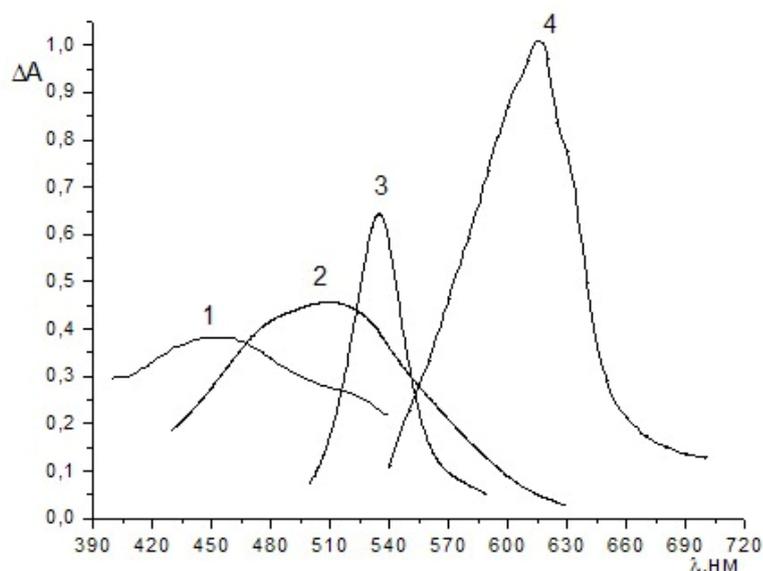


Рисунок 2. Спектры поглощения реагента (1, 2) и комплекса (3, 4) в растворах без ЦПХ (1, 3) и в присутствии ЦПХ (2, 4).

$c(\text{Al}^{3+})=8.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $c(\text{ЭХЦ})=6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c(\text{ЦПХ})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 5.5

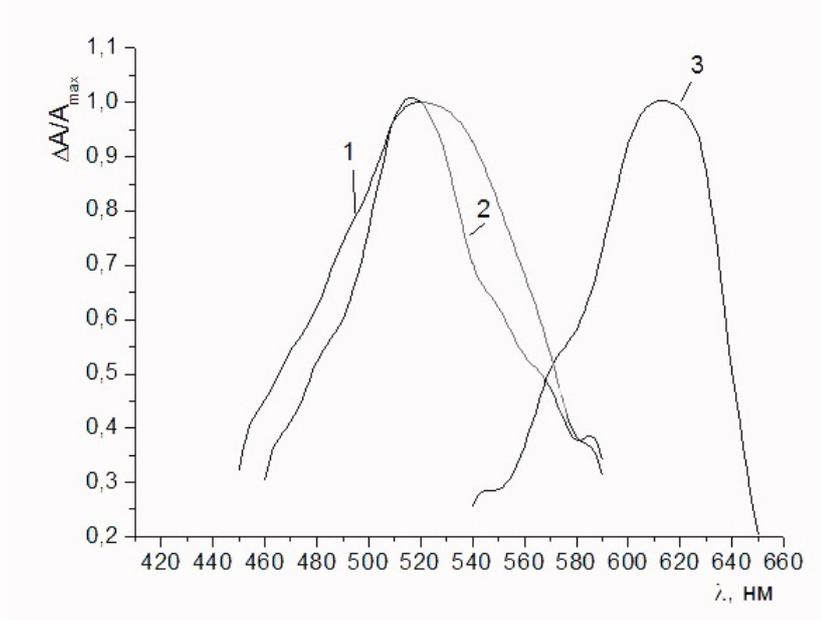


Рисунок 3. Нормированные спектры поглощения реагента (1, 2) и комплекса (3), иммобилизованных в желатиновой пленке.

Состав растворов, в которые погружали пленки:

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

2 — $c(\text{ЭХЦ})=5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{ЦПХ})=0.01$ моль/л, pH 5.5;

3 — $c(\text{ЭХЦ})=5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{Al}^{3+})=1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{ЦПХ})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{NaCl})=0.5$ моль/л, pH 5.5.

ассоциатов на 60 нм (рис. 2, спектр 2, $\lambda_{max}=510$ нм), интенсивность поглощения увеличилась при этом всего на 20%.

В отличие от раствора, в желатиновом геле значения λ_{max} спектров поглощения реагента в отсутствие и в присутствии ЦПХ совпали между собой (рис. 3, спектры 1 и 2) и совпали с λ_{max} суммарного спектра поглощения ассоциатов в растворе. Батохромное смещение λ_{max} спектра поглощения ЭХЦ в пленке при pH 4 по сравнению с раствором является следствием взаимодействия красителя со средой желатинового геля, проявляющего свойства катионного ПАВ при pH<5 [27]. В роли катионов выступают положительно заряженные остатки аминокислот в структуре желатина. Хотя максимумы полос поглощения иммобилизованного ЭХЦ при pH 4 и 5.5 совпали, цвет пленок визуально отличался — пленки были розового и оранжевого цвета, соответственно; интенсивность окраски оранжевых пленок была меньше розовых.

Полоса поглощения ассоциатов ЭХЦ с ЦПХ в пленке (рис. 3, спектр 2) оказалась более узкой и с явно выраженным максимумом по сравнению с полосой суммарного поглощения ассоциатов в растворе (рис. 2, спектр 2). Значение $\lambda_{max}=510$ нм ближе по величине к значению λ_{max} спектра поглощения ассоциата дигидроаниона (505 нм), поэтому можно предположить, что в желатиновой пленке преобладает ассоциат состава $H_2R(ЦП)_2$.

4. Влияние ЦПХ на свойства и состав комплекса ЭХЦ с ионами Al^{3+} в растворе и в отвержденном желатиновом геле при pH 5.5

Введение ЦПХ резко изменило свойства комплекса как в растворе, так и в желатиновой плёнке (рис. 2, 3). В обоих случаях изменился цвет продукта реакции ионов Al^{3+} с ЭХЦ — из сиреневого стал синим. В двух средах максимум спектра поглощения комплекса сместился на 80 нм в длинноволновую область — от 535 до 610 нм. Интенсивность поглощения комплекса в растворе увеличилась почти вдвое после введения ЦПХ (рис. 2, спектры 3 и 4).

Состав трехкомпонентного комплекса Al -ЭХЦ-ЦПХ в водных растворах определяли методами молярных отношений (насыщения) и изомолярных серий [33]. В первом случае определение проводили в два этапа:

- 1) варьировали концентрацию ЭХЦ в диапазоне $(0.4-3.6) \cdot 10^{-5}$ моль/л при постоянных значениях $c(Al^{3+})=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(ЦПХ)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I=0.5$ моль/л и pH 5.5;
- 2) варьировали концентрацию ЦПХ в диапазоне $(0.4-3.6) \cdot 10^{-5}$ моль/л при постоянных значениях $c(Al^{3+})=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(ЭХЦ)=3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $I=0,5$ моль/л и pH 5,5.

На основании кривых насыщения, представленных на рис. 4, установили, что в растворе наиболее устойчив трехкомпонентный комплекс состава $Al : ЭХЦ : ЦП \approx 1 : 2 : 2$. Такой же результат дал и метод изомолярных серий. Увеличение числа координированных лигандов центральным атомом металла в присутствии ПАВ характерно для реакций комплексообразования с участием фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. Это связывают с гидрофобной

гидратацией ассоциата реагента с ЦПХ, которая приводит к ослаблению взаимодействия иона алюминия с молекулами воды, т.е. к разрыхлению гидратной оболочки иона Al^{3+} [30]. При одном и том же значении pH (5.5-6) в отсутствие ПАВ реакционной является гидролизованная форма алюминия $Al(OH)^{2+}$, в то время как в присутствии ПАВ реакционноспособной становится форма Al^{3+} . Тогда состав комплекса в растворе при pH 5.5 можно представить в виде:

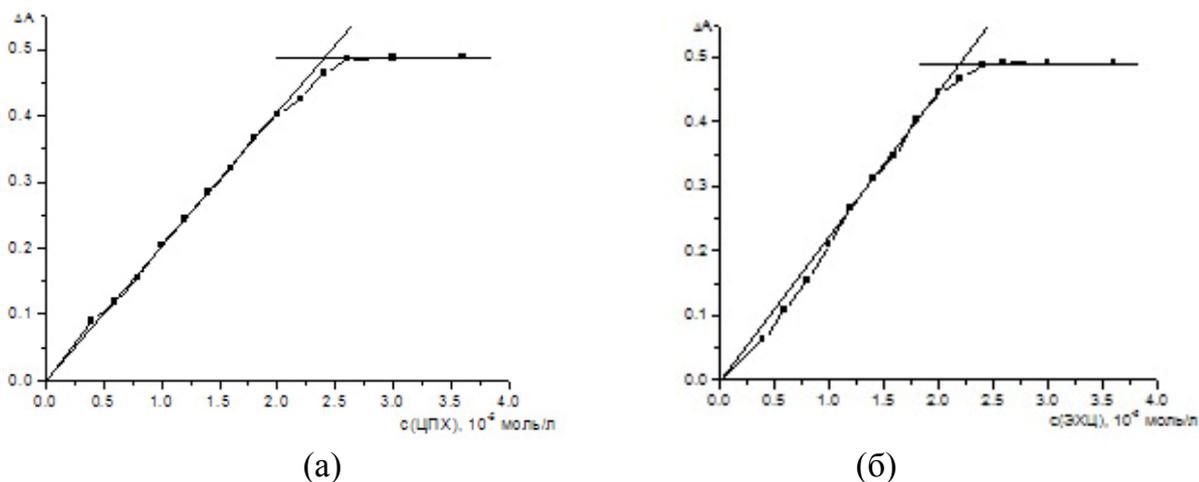
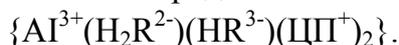


Рисунок 4. Зависимость поглощения комплекса при $\lambda_{\max}=610$ нм в растворе в присутствии ЦПХ от концентрации ЭХЦ (а) и от концентрации ЦПХ (б).

(а) — $c(Al^{3+})=1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(ЦПХ)=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I=0.5$ моль/л, pH 5.5;

(б) — $c(Al^{3+})=1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(ЭХЦ)=3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $I=0.5$ моль/л, pH 5.5.

Увеличение числа лигандов в трехкомпонентных комплексах наблюдали и другие авторы. Методами спектрофотометрии было установлено, что в присутствии ЦПХ или цетилтриметиламмония комплекс алюминия с сульфохромом (СХ) отвечает составу — $Al : СХ : ПАВ = 1 : 3 : 12$ [34]; молярные соотношения $Al : ХАЗ$ в присутствии ЦПХ при pH 5-6 соответствуют 1 : 3 [30, 35], а в присутствии цетилтриметиламмония при pH 5.5-6.3 — 1 : 2 [36]; трехкомпонентный комплекс Ga(III) и In(III) с ЭХЦ и бромидом цетилпиридиния при pH 5.2-6.8 отвечает составу — $M : ЭХЦ : ПАВ = 1 : 2 : 2$ [37].

Состав иммобилизованного комплекса, образующегося при контакте сорбента с раствором металла, изучают обычно теми же методами, что и состав комплекса, образующегося в растворе. Для нековалентно закрепленных реагентов не наблюдается строгой закономерности в изменении состава комплекса в фазе сорбента по сравнению с раствором. Например, в случае иммобилизации комплексов ионов тяжелых металлов с пиридилазорезорцином (ПАР) в желатиновой пленке произошло как уменьшение числа координируемых частиц реагента ионами свинца — $Pb(ПАР)$, так и стабилизация высшего комплекса для ионов меди и кадмия — $Cu(ПАР)_2$ и $Cd(ПАР)_2$ [27].

Для установления состава комплекса алюминия с ЭХЦ в отвержденном желатиновом геле применили метод молярных отношений. Для этого готовили 14 растворов по 25 мл с переменной концентрацией Al^{3+} от $0.7 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и постоянными значениями $c(\text{ЦПХ}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I = 0.5$ моль/л и pH 5.5. Растворы выливали в чашки Петри. В каждый раствор погружали на 20 мин 8-10 образцов пленок с иммобилизованным реагентом. Пленки извлекали из растворов, сушили на воздухе и фотометрировали при $\lambda_{max} = 610$ нм относительно исходной пленки с реагентом.

Общую концентрацию иммобилизованного в каждой пленке ЭХЦ, $\overline{c(R)}$, определяли по уменьшению его концентрации в растворе, в котором модифицировали пленки. Чтобы получить значимо различающиеся значения поглощения растворов до и после иммобилизации реагента, в растворе одновременно выдерживали 20-25 образцов пленок. Концентрацию ЭХЦ в растворе контролировали фотометрически при $\lambda_{max} = 510$ нм. Молярную концентрацию реагента в среде желатинового геля вычисляли по формуле:

$$\overline{c(R)} = \frac{[c_1(R) - c_2(R)] \cdot V}{V_{ж} \cdot k}, \quad (3)$$

где $c_1(R)$ и $c_2(R)$ — концентрации ЭХЦ в растворе до и после погружения в него пленок; $V_{ж}$ — объем желатиновой фазы, рассчитанный из геометрических размеров пленки; k — количество образцов пленок; $V = 25$ мл — объем раствора. В условиях эксперимента получили $\overline{c(R)} = 8.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Общую концентрацию металла в фазе желатинового геля, $\overline{c(Al^{3+})}$, вычисляли по формуле:

$$\overline{c(Al^{3+})} = \frac{[c_1(Al^{3+}) - c_2(Al^{3+})] \cdot V}{V_{ж} \cdot k}, \quad (4)$$

где $c_1(Al^{3+})$ и $c_2(Al^{3+})$ — начальная и остаточная концентрации Al^{3+} в растворе до и после погружения в него пленок с реагентом. Концентрацию $c_2(Al^{3+})$ определяли, добавляя в растворы после извлечения пленок ЭХЦ и фотометрируя растворы при $\lambda_{max} = 610$ нм.

По кривой насыщения, представляющей зависимость поглощения комплекса в пленке от величины $\overline{c(Al^{3+})}$ (рис. 5), нашли значение $\overline{c(Al^{3+})}'$, соответствующее абсциссе точки пересечения касательных к линейным участкам графика и равное $3.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Эта концентрация отвечала максимальной концентрации комплекса, который мог образоваться в выбранных условиях в желатиновой матрице. Соотношение $Al : ЭХЦ$ в составе комплекса приравняли соотношению:

$$Al : ЭХЦ = \overline{c(Al^{3+})}' : \overline{c(R)} = 3.8 \cdot 10^{-3} : 8.1 \cdot 10^{-3} \approx 1 : 2.$$

Таким образом, состав комплексов в растворе и в пленке при pH 5.5 в присутствии ЦПХ совпали. Стабилизацию высших комплексов алюминия с другими представителями фенолкарбоновых кислот — силохромом и хромазуолом S — наблюдали при их иммобилизации на тонкослойных матрицах-тканях (бязи, вискозе, шелке) в присутствии ПАВ при pH 4-6 [16].

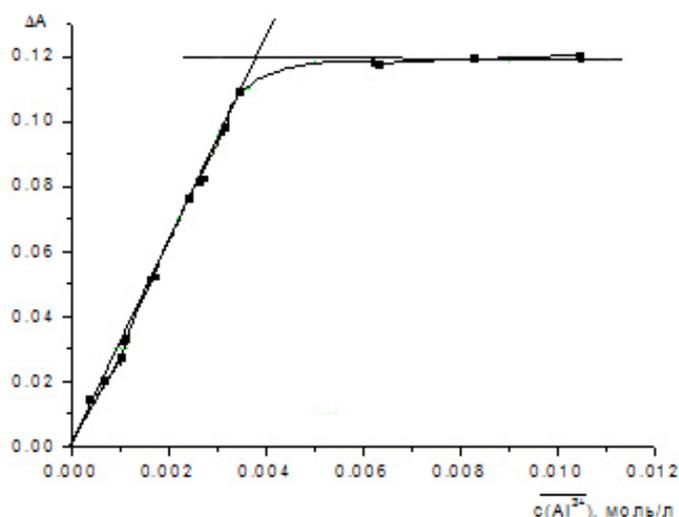


Рисунок 5. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса при $\lambda_{\max}=610$ нм в присутствии ЦПХ от общей концентрации алюминия в желатиновой пленке ($\overline{c(R)}=8.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

На основании экспериментальных данных, полученных для установления состава комплекса, иммобилизованного в желатиновой пленке, оценили **условную константу устойчивости комплекса в двухфазной системе вода/желатиновая пленка**.

Процесс комплексообразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка описывали уравнением (заряд частиц опущен):



Условную константу устойчивости комплекса в желатиновом геле, β' , определяли как:

$$\beta' = \frac{\overline{c(AlR_2)}}{c(Al) \cdot \{c^*(R)\}^2}, \quad (6)$$

где $c(Al)$ — концентрация алюминия в растворе после извлечения пленок с реагентом; $\overline{c(AlR_2)}$ — концентрация комплекса в желатиновой фазе (для наклонного участка кривой насыщения концентрация комплекса совпадает с общей концентрацией металла в фазе желатинового геля, т.е. $\overline{c(AlR_2)} = \overline{c(Al)}$); $c^*(R)$ — концентрация несвязанного в комплекс реагента в желатиновой фазе, которую находили по формуле:

$$c^*(R) = \overline{c(R)} - 2\{\overline{c(AlR_2)}\}. \quad (7)$$

Для вычисления константы по уравнению (6) использовали 8 точек на наклонном участке кривой насыщения (рис. 5) и получили среднее значение логарифма условной константы устойчивости комплекса $Al(ЭХЦ)_2$ — $\lg \beta' = 7.3 \pm 0.3$.

5. Спектрофотометрическое определение $Al(III)$ с использованием ре-агентных растворов и модифицированных желатиновых пленок при рН 5.5.

Стандартное фотометрическое определение $Al(III)$ в водных объектах ведут при рН 6, измеряя поглощение комплекса при $\lambda_{max}=535$ нм относительно раствора ЭХЦ через 20 мин после приготовления раствора [10]. Известно, что водные растворы эриохромцианина R устойчивы лишь при рН<3.5, при переходе красной окраски ЭХЦ в желтую (рН 4-7) устойчивость реагента в растворе может снижаться [32]. Чтобы исключить погрешность, обусловленную нестабильностью раствора сравнения, было предложено фотометрировать все растворы с комплексом при 535 нм через 30 мин после их приготовления относительно воды, а поглощение эриохромцианина R в холостом растворе (через 30 мин после его приготовления) вычитать из поглощения градуировочных и анализируемых растворов [38].

Мы установили, что введение в раствор ЭХЦ катионного ПАВ не повысило стабильность реагента, постоянные значения поглощения ассоциатов наблюдали только через 30 мин после приготовления растворов. Дальнейшие фотометрические измерения проводили по аналогии с [38], измеряя поглощение растворов при 610 нм. Присутствие в растворах ЦПХ привело к увеличению в 1,5 раза крутизны градуировочной зависимости (рис. 6), т.е. повысило чувствительность определения.

Как указывалось выше, модифицированные желатиновые пленки с реагентом после погружения в растворы, содержащие Al^{3+} , ЦПХ, NaCl и ацетатный буфер, из оранжевых становились синими разной интенсивности. Фотометрируя пленки, мы убедились, что поглощение иммобилизованного комплекса линейно зависит от концентрации алюминия в растворе в диапазоне $(0.3-4.0) \cdot 10^{-5}$ моль/л (табл. 1). Этот диапазон концентраций оказался на порядок выше по сравнению с фотометрированием реагентных растворов. Однако применение индикаторных пленок вместо градуировочных растворов имеет несомненное преимущество — пленки можно хранить и многократно использовать для градуировки.

Оценку предела определения (c_{lim}) и предела обнаружения (c_{min}) ионов Al^{3+} с использованием линейной градуировочной зависимости для фотометрических методик на основе реагентных растворов и индикаторных пленок проводили согласно рекомендациям IUPAC [39]. Вычисленные значения пределов приведены в табл. 1.

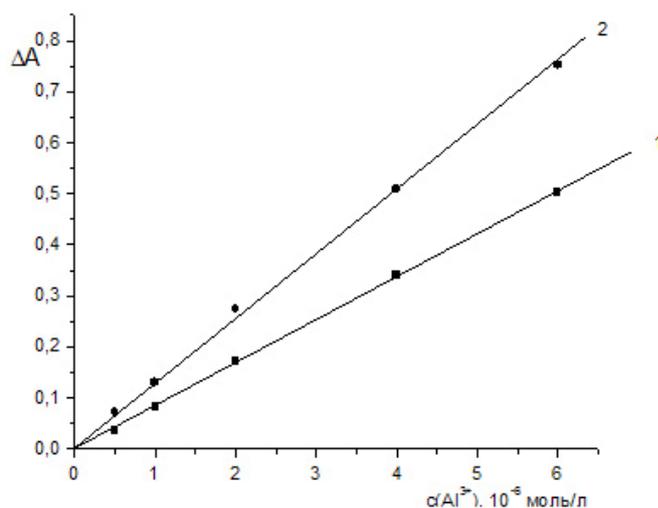


Рисунок 6. Градуировочные зависимости для спектрофотометрического определения Al(III) с ЭХЦ в растворах без ЦПХ (1) и с ЦПХ (2).

1 — $c(\text{ЭХЦ})=3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 6, $\lambda_{\text{max}}=535$ нм;

2 — $c(\text{ЭХЦ})=6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{ЦПХ})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{NaCl})=0.5$ моль/л, pH 5.5, $\lambda_{\text{max}}=610$ нм.

Таблица 1. Метрологические характеристики методик определения Al(III) с ЭХЦ в присутствии ЦПХ при pH 5.5

Характеристики		Спектрофотометрическое определение		Тест-определение с визуальной индикацией
		Реагентные растворы	Желатиновые пленки	
Диапазон определяемого содержания	моль/л	$(0.5-6.0) \cdot 10^{-6}$	$(0.3-4.0) \cdot 10^{-5}$	$(0.5-4.0) \cdot 10^{-5}$
	мг/л	0.013-0.165	0.080-1.10	0.130-1.10
Уравнение градуировочной зависимости		$A=(0.014 \pm 0.008) + (1.24 \pm 0.02) \cdot 10^5 c$ ($N=6, r=0,999$)	$A=(3.69 \pm 0.13) \cdot 10^3 c$ ($N=8, r=0,989$)	Цветовая шкала
c_{lim} , моль/л (мг/л)		$2.9 \cdot 10^{-7}$ (0.0062)	$1.5 \cdot 10^{-6}$ (0.040)	$4.2 \cdot 10^{-6}$ (0.110)
c_{min} , моль/л (мг/л)		$2.0 \cdot 10^{-7}$ (0.0059)	$1.3 \cdot 10^{-6}$ (0.035)	$3.2 \cdot 10^{-6}$ (0.087)

6. Метрологические характеристики визуальной тестовой методики с использованием модифицированных желатиновых пленок.

Интервал ненадежности, предел определения и предел обнаружения Al^{3+} с помощью модифицированных желатиновых пленок оценивали согласно методикам, ранее использованным для различных тест-систем [15, 40-42]. Диапазон концентраций алюминия, в котором имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений появления синей окраски иммобилизованного комплекса на фоне оранжевого реагента, выявили с помощью группы независимых наблюдателей. Интервал ненадежности оказался достаточно широким и охватывал диапазон концентраций $(1.1-3.1) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Для оценки предела определения алюминия приготовили цветовую шкалу сравнения, соответствующую содержанию Al^{3+} в растворе: 0, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и тест-образец, отвечающий раствору с концентрацией $4.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. По цветовой шкале 17 наблюдателей оценили концентрацию Al^{3+} в растворе. Эксперимент повторили трижды. Из 50 результатов определений вычислили стандартное отклонение искомой концентрации $s_c = 1.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а затем предел определения, равный утроенному стандартному отклонению $c_{lim} = 3s_c = 4.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Для оценки предела обнаружения алюминия выявленный интервал ненадежности разбили на 10 уровней концентраций Al^{3+} (c_k) с шагом $\Delta c = 0.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для каждого значения концентрации получили 50 результатов трех серий наблюдений. Серия от серии отличалась повторением эксперимента для получения окрашенных тест-образцов, используя новые порции растворов. Вычислили частоты обнаружения Al^{3+} в каждой серии: $P(c_k) = n_k/N_k$, где n_k — число положительных наблюдений, N_k — общее число испытаний для концентрации c_k в серии. Значения частот усреднили по сериям, вычисляя $\overline{P(c_k)}$ и стандартные отклонения частот. Проверили соответствие зависимости $\overline{P(c_k)}$ функциям известных распределений, используя статистические критерии, и установили, что эту 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.

Найденные значения c_{lim} и c_{min} для тестовой методики в 3 раза выше по сравнению с фотометрированием желатиновых пленок (табл. 2) и сопоставимы с метрологическими характеристиками тест-методик определения $Al(III)$ с использованием различных модифицированных сорбентов без предварительного концентрирования анализируемого раствора (табл. 2).

Таблица 2. Метрологические характеристики методик определения Al(III) с использованием модифицированных сорбентов

Реагент	Метод определения	Сорбент	Условия определения	Диапазон определяемого содержания, мг/л	c_{lim} (c_{min}), мг/л	Литература
ЭХЦ	СДО* и цветометрия	Микрокристаллическая целлюлоза	pH 5.9-6.2	0.004-0.4	0.004	[22]
ХАЗ	Визуальное тестирование	Ткани (бязь, шелк, вискоза)	pH 2.5-3 (HCl); гидроксил-амин	0.005-1.0 (концентрирование)	$8 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-4}$)	[16], [17]
		Тканевые тест-полосы		0.1-100		
ХАЗ	СДО; визуальное тестирование	Хроматографич. бумага	НПАВ ОП-10, уротропин, фенантролин	0.05-0.6		[14]
ХАЗ	Визуальное тестирование	Ксерогели из опоки (индикат. порошок)	pH 5, НПАВ ОП-10,	0.3-300		[20]
Пирока-техино-вый фиоле-товый	СДО и цветометрия	Силохром С-120	pH 6.5, КПАВ, концентрирование		$c_{min} = 8 \cdot 10^{-5}$ (СДО); $5.5 \cdot 10^{-4}$ (цветом.)	[23]
Тиазо-лилазо-пиро-катехин	Визуальное тестирование	бумага	pH 3-5 КПАВ, концентрирование	0.01-0.5		[13]
Алю-минон	Визуальное тестирование	реагентн. индикат. бумага	pH 5.0, концентрирование	0.010-0.160	0.0037 (0.0031)	[15]

СДО* — спектроскопия диффузного отражения

Правильность методики тест-определения алюминия с помощью индикаторных пленок установили на стандартных растворах методом «введено-найдено» (табл. 3). В каждый раствор погружали по две пленки с иммобилизованным реагентом, определение вели 5 наблюдателей. Из десяти результатов тестирования вычислили средний результат. Для каждого среднего значения привели доверительный интервал — интервал разброса 10 результатов определения, ограниченный реперными точками соответствующего концентрационного интервала цветовой шкалы сравнения.

Таблица 3. Результаты тестового определения алюминия(III) в стандартных растворах с использованием индикаторных пленок

Цветовая шкала сравнения ($c(\text{Al}^{3+})$, 10^{-5} моль/л): 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0.

$c(\text{Al}^{3+})$, 10^{-5} моль/л		
введено	найдено ($N=10$)	доверительный интервал
0.55	0.58	0.5—1.0
1.2	1.8	1.0—2.0
2.5	2.2	2.0—4.0

Селективность определения. Установили, что определению алюминия с использованием индикаторных пленок не мешают следующие ионы при их кратном молярном избытке: K^+ (20000), Na^+ (20000), NH_4^+ (500), Mg^{2+} (500), Ca^{2+} (100), Co^{2+} (500), Pb^{2+} (200), Zn^{2+} (200), Cd^{2+} (200), Cl^- (20000), NO_3^- (20000), SO_4^{2-} (2000), HPO_4^{2-} (200), CO_3^{2-} (100). Введение в пробы исследуемой воды аскорбиновой кислоты и тиосульфата натрия устраняет существенное влияние железа(III), марганца(II) и меди(II). Кислотное разложение пробы воды позволяет разрушить растворимые органические соединения и удалить фториды.

7. Аналитическое применение

Было проанализировано по три параллельных пробы водопроводной воды, отобранной из колодца в Орджоникидзевском районе г. Харькова, и природной подземной воды, отобранной с глубины 3700 метров в районе Борисовского газоконденсатного месторождения. Анализ вели фотометрическим и визуально-тестовым методами. Правильность определения проверяли независимым методом с использованием алюминона в качестве реагента [2].

Природная подземная вода, пробы которой анализировали, относится к сульфатно-гидрокарбонатному типу с высокой минерализацией, содержит до 50 мг/л растворимых нефтепродуктов. Фосфаты в ней практически отсутствуют, основными химическими формами алюминия являются фторидные и гидроксокомплексы [43]. Перед определением алюминия проводили разложение проб воды с персульфатом аммония. Пробоподготовку вели в соответствии с [10]: 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, ЭХЦ (в случае дальнейшего фотометрирования) и доводили общий объем растворов до метки буферным раствором с рН 5.5; либо добавляли алюминон и доводили общий объем растворов до метки буферным раствором с рН 5. Для каждой пробы воды (после разложения матрицы и концентрирования пробы в 10 раз) использовали два тест-образца, концентрацию алюминия по шкале оценивали два наблюдателя.

Анализ водопроводной воды вели без предварительного разложения, во все пробы добавляли аскорбиновую кислоту и тиосульфат натрия. В случае использования модифицированных желатиновых пленок пробу воды упаривали в 10 раз.

Результаты определений представлены в табл. 4. Значимого различия между средними значениями массовой концентрации алюминия, оцененной разными методами, не выявлено.

Таблица 4. Результаты определения алюминия(III) в пробах водопроводной и подземной воды

Объект анализа	$c(\text{Al(III)}), \text{мкг/л}$			
	Спектрофотометрия ($N=3, P=0.95$)			Визуальное тестирование (доверительный интервал, мкг/л, $N=12$)
	Реагентные растворы		Индикаторные пленки	
	эриохромцианин R	алюминон		
Водопроводная вода	71 ± 4	68 ± 3	77 ± 9	75 (54—108)
Подземная вода	13.0 ± 0.6	12.8 ± 0.6	12.5 ± 1.0	12 (7—20)

Выводы

Для фотометрического и визуального определения алюминия(III) в водных средах предложен новый чувствительный элемент с иммобилизованным эриохромцианином R в отвержденном желатиновом геле фотографической пленки. Доказано, что тест-реакцию нужно проводить при рН 5.5 в присутствии катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида, при этом комплекс не вымывается из желатиновой матрицы. Методами спектрофотометрии установлено, что состав продукта

комплексообразования Al(III) с ЭХЦ в пленке идентичен продукту реакции в водном растворе. Реакция отличается большой контрастностью ($\Delta\lambda=100$ нм) и высокой чувствительностью ($\varepsilon_{610, \text{раств.}}=1.2 \cdot 10^5$, $\varepsilon'_{610, \text{пленка}}=3.7 \cdot 10^3$). Оценена условная константа устойчивости комплекса Al(ЭХЦ)₂ в двухфазной системе вода/желатиновая пленка, $\lg \beta' = 7.3 \pm 0.3$. Оптимизированы условия получения тест-средств и проведения испытаний. Оценены метрологические характеристики методик с использованием индикаторных пленок: предел фотометрического определения Al(III) — 0.04 мг/л, с использованием цветовой шкалы сравнения — 0.11 мг/л. Мешающее действие Fe(III), Mn(II), Cu(II) при тестировании алюминия устраняется введением аскорбиновой кислоты и Na₂S₂O₃, влияние фторидов и органической матрицы — предварительным разложением пробы с (NH₄)₂S₂O₈.

Литература

[1] Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. *О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гумусовыми веществами. Методы и объекты химического анализа.* 4(1) (2009) 73-84.

[2] *Вода питна. Нормативні документи: довідник у 2 т.* За ред. Іванова В.І. Львів: НТЦ «Леонорм-стандарт», Т. 1. (2001) 260.

[3] Фомин Г.С. *Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам.* Энциклопедический справочник. Москва: Госстандарт России, (1995) 618.

[4] *Контроль химических и биологических параметров окружающей среды.* Под ред. Исаева Л.К. СПб, Эколого-аналитический информационный центр «Союз», (1998) 896.

[5] Васюков А.Е., Бланк А.Б. *Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов.* Харьков: «Институт монокристаллов» (2007) 256

[6] Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. *Комплексные соединения в аналитической химии.* Москва: Мир, (1975) 536.

[7] Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Часть 1.* Киев: Наукова думка, (1980) 680.

[8] Иванов В.М., Кочелаева Г.А. *Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах.* *Успехи химии.* 75(3) (2006) 283-295.

[9] Лурье Ю.Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод.* Москва: Химия, (1984) 448.

[10] *Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы.* Москва, (1987) 592.

- [11] Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. *Химические тест-методы анализа*. Москва: Изд. «Эдиториал УРСС», (2002) 302.
- [12] Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. *Вода. Индикаторные системы*. Москва, (2002) 226.
- [13] Амелин В.Г., Иванов В.М. *Тест-метод анализа с применением иммобилизованных на бумаге ассоциатов азопроизводных пирокатехина, триоксифлуоронов с цетилпиридинием и их хелатов с ионами металлов*. **Журн. аналит. химии**. 55(4) (2000) 411–418.
- [14] Наджафова О.Ю., Лагодзинская С.В., Сухан В.В. *Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах*. **Журн. аналит. химии**. 56(2) (2001) 201–205.
- [15] Островская В.М., Решетняк Е.А., Немец Н.Н., Шевченко В.Н. *Определение алюминия в природных водах тест-полосами на основе алюминона*. **Методы и объекты химического анализа**. 4(1) (2009) 85-91.
- [16] Амелин В.Г., Чернова О.Б. *Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуолом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах*. **Журн. аналит. химии**. 63(8) (2008) 873–879.
- [17] Амелин В.Г., Ганькова О.Б. *Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ*. **Журн. аналит. химии**. 62(3) (2007) 318–323.
- [18] Амелин В.Г., Алешин Н.С. *Твердофазная флуоресценция в химических тест-методах анализа, основанных на принципах планарной хроматографии*. **Журн. аналит. химии**. 64(11) (2009) 1217–1220.
- [19] Козлова Л.М., Мызникова И.В., Моисейкина Н.А. *Тест-определение алюминия(III) в природных водах с сульфохромом, иммобилизованным на ксерогеле кремниевой кислоты*. I Всерос. Симпозиум «Тест-методы химического анализа, Москва (2001) 39.
- [20] Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Чуднова Ю.Г. *Аналитические возможности ксерогелей на основе опоки и силикатного клея с иммобилизованным хромазуолом S*. **Журн. аналит. химии**. 59(5) (2004) 475–479.
- [21] Ershova N.I., Ivanov V.M. *Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminum with Eriochrome cyanine R by diffuse reflection spectroscopy*. **Anal. Chim. Acta**. 408 (2000) 145.
- [22] Иванов В.М., Ершова Н.И. *Определение алюминия и бериллия методом спектроскопии диффузного отражения с использованием цветометрических функций*. **Журн. аналит. химии**. 56(12) (2001) 1257–1262.
- [23] Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Симонова Е.Н. *Пирокатехиновый фиолетовый в новых оптических методах определения алюминия*. **Журн. аналит. химии**. 63(4) (2008) 376–382.

[24] Савин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. *Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей*. **Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)**. 52(2) (2008) 7-16.

[25] Джеймс Т. *Теория фотографического процесса*. Ленинград: Химия, (1980) 672.

[26] Кузнецов В.В., Шереметьев С.В. Аналитические реакции комплексообразования органических реагентов с ионами металлов в отвержденном желатиновом геле. **Журн. аналит. химии**. 64(9) (2009) 910-919.

[27] Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Мчедлов-Петросян Н.О., Светлова Н.В. *Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля*. **Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия**. 13(36) № 669 (2005) 67-82.

[28] Коновалова О.Ю., Логинова Л.П. *Особенности протекания индикаторной реакции на первичные ароматические амины в желатиновой пленке*. **Методы и объекты хим. анализа**. 3(2) (2008) 147-156.

[29] Решетняк Е.А., Асмолов В.Е., Немец Н.Н., Никитина Н.А. *Оптический сенсор на основе отвержденного желатинового геля для фотометрического определения сульфатов в водных средах*. **Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия**. 18(41) № 895 (2010) 74-81.

[30] Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. *Поверхностно-активные вещества*. Москва: Наука, (1991) 251.

[31] *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) 1137–1230.

[32] Тихонов В.Н. *Аналитическая химия алюминия*. Москва: Наука, (1971) 268.

[33] Булатов М.И., Калинин И.П. *Практическое руководство по фотометрическим методам анализа*. Ленинград: Химия, (1986) 432.

[34] Савин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В., Сухова Л.К., Штыков С.Н. *О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системах органический реагент—ион металла—ПАВ*. **Журн аналит. химии**. 33(8) (1978) 1473-1480.

[35] Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. *Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Си, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ*. **Журн. аналит. химии**. 47(9) (1992) 1613-1617.

[36] Тихонов В.Н., Данилова С.Г. *Трехкомпонентные комплексы элементов третьей группы периодической системы с хромазуолом S и цетилтриметиламмонием*. **Журн. аналит. химии**. 35(7) (1980) 1264-1272.

[37] Ганаго Л.И., Ищенко Н.Н. *О комплексах галлия и индия с эриохромцианином R и бромидом цетилпиридиния*. **Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук**. 4 (1982) 20-24.

[38] Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Харченко О.В. *Определение различных форм соединений алюминия в почвах.* **Вестн. Харьк. ун-та. Сер. Химия.** 3(26) № 437 (1999) 87–93.

[39] Lloyd A. Currie. *Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities.* **Pure&Appl. Chem.** 67(10) (1995) 1699-1723.

[40] Холин Ю.В., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Решетняк Е.А., Бугаевский А.А., Логинова Л.П. *Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом.* Харьков: Тимченко, (2008) 128.

[41] Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В.М. *О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа.* **Вестн. Харьк. нац. ун-та. Сер. Химия.** 10(33) № 596 (2003) 90–97.

[42] Никитина Н.А. *Тест-методы химического анализа с визуальной индикацией: метрологическое обеспечение, новые тест-системы.* Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / ХНУ им. В.Н. Каразина. Харьков, (2006) 140.

[43] Суярко В.Г. *Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена.* Харьков, (2004) 296.



Решетняк Елена Александровна (1954 г. рождения) окончила Харьковский государственный университет имени А.М. Горького (ныне ХНУ имени В.Н. Каразина) и с 1977 г. работает на кафедре химической метрологии, в настоящее время является доцентом кафедры. В 1989 г. под руководством Л.П. Логиновой защитила кандидатскую диссертацию «Влияние ионной среды на результаты ионометрии многокомпонентных систем». В настоящее время научные интересы Решетняк Е.А. включают метрологическое обеспечение визуального

тестового анализа, приготовление образцов сравнения для бинарного тестирования загрязнителей в водах сложного состава, построение цветовых шкал сравнения, оценку аддитивности и селективности политестов, изучение тест-реакций в отвержденном желатиновом геле, создание новых тест-систем; сорбционно-спектроскопические методы анализа, цветометрию. Под руководством Е.А. Решетняк защищена одна кандидатская диссертация. Соавтор монографии, 27 статей, патента, 6 научно-методических изданий кафедры, более 60 тезисов докладов.

Web-page: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/staff/reshetnyak>



Наталья Александровна Никитина (1980 г. рождения) в 2002 г. окончила химический факультет Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. В 2006 г. под руководством доц., к.х.н. Е.А. Решетняк защитила кандидатскую диссертацию «Тест-методы химического анализа с визуальной индикацией: метрологическое обеспечение, новые тест-системы». С 2003 г. работает на кафедре химической метрологии ХНУ, старший научный сотрудник, доцент. В настоящее время научные интересы Никитиной Н.А. включают визуальный

тестовый анализ, цветометрию, инверсионную вольтамперометрию. Соавтор 10 статей, более 15 тезисов докладов, монографии, молодежного научно-исследовательского проекта, получившего финансирование Харьковского университета. Член жюри III этапа ученических олимпиад по химии.

Web-page: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/staff/nikitina>



Наталья Витальевна Светлова (1984 г. рождения) изучала химию в Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина и в 2006 г. получила степень магистра. С 2006 г. работает в санитарно-гигиенической лаборатории Орджоникидзевской районной СЭС, выполняет химические исследования объектов окружающей среды и продуктов питания методами газовой и жидкостной хроматографии. С 2007 г. под руководством Е.А. Решетняк выполняет диссертационную работу «Количественные характеристики процессов в желатиновом геле, прогнозирование и оптимизация тестовых определений». Соавтор 2 статей, 5 тезисов докладов.



Шевченко Валерий Николаевич (1985 г. рождения) изучал химию в Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина и в 2007 г. получил степень магистра. С 2007 г. работает экспертом в научно-исследовательском экспертно-криминалистическом центре при ГУМВД Украины в Харьковской обл. С 2009 г. под руководством Е.А. Решетняк выполняет диссертационную работу «Метрологическое обеспечение визуального тестового анализа: построение цветовых шкал, оценка аддитивности и селективности политестов». Соавтор одной статьи, двух тезисов докладов