Оптимизация условий спектрофотометрического определения формальдегида с помощью гибридных пленок с иммобилизированным малахитовым зеленым

О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю. И. Шмайденко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина, e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

Поступила: 20 сентября 2009 г./ Принята к публикации: 20 декабря 2009 г.

Исследованы окислительно-восстановительные свойства некоторых основных красителей в присутствие $KBrO_3$ и формальдегида в водных растворах, а также, в составе гибридных пленок (ГП) на основе диоксида кремния и смеси катионнообменных полиэлектролитов. В ряду изученных красителей наиболее прочно удерживается на поверхности ГП и активно вступает в окислительно-восстановительные реакции трифенилметановый краситель малахитовый зеленый (МЗ). Разработана методика определения формальдегида с использованием ГП-МЗ, в основе которой лежит ускоряющее действии формальдегида на процесс окисления иммобилизированного красителя с помощью $KBrO_3$ и последующим спектрофотометрическим детектированием продукта окисления на поверхности ГП. Градуировочный график для определения формальдегида в водном растворе с помощью ГП-МЗ линеен в диапазоне концентраций $5\cdot10^{-5}$–$2\cdot10^{-4}$ моль/л (R^2 > 0,99, S_r = 0,02), предел обнаружения формальдегида $5\cdot10^{-5}$ моль/л.

O.Yu. Tananaiko, A.S. Motorina, Yu.I. Shmaydenko. Optimization of the conditions of the spectrophotometric detection of formaldehyde with the help of hybrid films contained malachite green – *It is investigated the oxidative-reductive properties of some basic dyes in the influence of $KBrO_3$ and formaldehyde in the water solutions as well as in the hybrid films (HF) based on silica and cation exchanging polyelectrolytes. Within the series of the studied dyes the trifenylmethane dye malachite green (MG) is the most strongly hold on the surface of HF and takes part in the oxidative-reductive reactions. The methodic of spectrophotometric determination of formaldehyde with the help of HF-MG is developed. It is based on the oxidation of immobilized dye by $KBrO_3$ which is accelerated by formaldehyde. The oxidation products are determined on the surface of HF. A calibration graph for formaldehyde determination using HF-MG is linear in the range of $5\cdot10^{-5}$–$2\cdot10^{-4}$ mol/l (R^2 > 0,99, S_r = 0,02), limit of detection is $5\cdot10^{-5}$ mol/l.*

Ключевые слова: *малахитовый зеленый, формальдегид, сорбция, гибридные пленки, золь-гель синтез, полиэлектролиты*

Keywords: *malachite green, formaldehyde, sorption, hybrid films, solgel synthesis, polyelectrolytes*

Согласно данным Международного агентства по исследованию рака (МАИР (IARC)) формальдегид является возможным мутагеном и канцерогеном [1]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) формальдегида в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования достаточно низкая и составляет 0,05 мг/л [2]. Известно, что формальдегид, а также, вещества, способные его выделять, широко используются в косметической промышленности, как антисептики и консерванты. В то же время, максимально допустимая концентрация формальдегида в косметических продуктах составляет 0,2% (масс.) [3]. Таким образом, разработка быстрых и чувствительных методик определения данного токсиканта является важной аналитической задачей.

Среди наиболее чувствительных количественных методов для определения формальдегида в водных растворах можно выделить спектрофотометрические (СФ) и люминесцентные, основывающиеся на реакциях окисления-восстановления органических реагентов с дальнейшим детектированием продуктов реакции. Следует отметить СФ методики с использованием пирогаллолового красного [4], фенилгидразина [5], а также хемилюминесцентые с галловой кислотой [6] и люцигенином [7]. Методика СФ определения формальдегида, основанная на окислении фенилгидразина с помощью $K_3[(FeCN)_6]$ и с последующем определе-

нием продукта конденсации гидразона с формальдегидом, характеризуется достаточной чувствительностью (предел обнаружения (ПО) формальдегида составляет 1 мг/л), однако ее выполнение трудоемко и длительно [5].

Более экспрессными являются кинетические методы определения, в которых формальдегид является катализатором окисления органического реагента. Описан чувствительный хемилюминесцентный метод определения формальдегида, который основан на ускорении окисления родамина 6Ж $KBrO_3$ в присутствии формальдегида (ПО = 0,3 μг/л) [8]. Считается, что формальдегид вступает в реакцию окисления-восстановления с броматионом, в результате чего образуется молекулярный бром, который далее окисляет органический реагент. Недостатком хемилюминесцентных (ХЛ) методик определения формальдегида является их недостаточная избирательность, трудоемкость анализа, а также необходимость специального ХЛ оборудования. Также описана методика СФ определения формальдегида на основе ингибирования реакции малахитового зеленого с сульфитом (ПО = 7 μг/л) [9].

Методика определения формальдегида с использованием чувствительного элемента оптического сенсора на основе пластифицированной мембраны с закрепленным липофильным производным α-нафтилового красного характеризуется невысокой экспрессностью (время отклика чувствительного элемента – 15–20 минут) и чувствительностью (ПО = 9 мг/л) [10].

Органические реагенты, используемые в СФ методиках определения формальдегида, являются перспективными в качестве модификаторов чувствительных элементов оптических сенсоров для его определения.

Известно, что тонкие пленки, синтезированные по золь-гель технологии могут быть с успехом использованы как подложки для чувствительных элементов оптических сенсоров [11]. Гибридные золь-гель пленки (ГП), синтезированные с использованием структурирующих темплатов, а именно, неионных поверхностно-активных веществ (нПАВ), триблок сополимеров и катионнообменных полиэлектролитов (ПЭ), содержащих диссоциированные SO_3^- группы, перспективны для прочного закрепления основных красителей. Такие гибридные материалы позволяют объединить преимущества неорганической составляющей с преимуществами органической компоненты [12]. Ранее нами были синтезированы гибридные пленки с катионообменными ПЭ, которые обладали достаточно высокой сорбционной емкостью и прочно удерживали на поверхности противоположно заряженные молекулы цианинового красителя [13]. Было показано, что варьирование компонентов исходного золя (смеси неионного ПАВ и триблок сополимера, а также катионообменника) позволяет получать ГП, имеющие максимальное сродство к адсорбату, а также обеспечивающие свободный доступ молекул аналита к функциональным группам иммобилизированного красителя.

В данной работе изучена сорбция и окислительно-восстановительные свойства ряда катионных красителей на поверхности ГП, на основе диоксида кремния и органического катионообменника, с целью их аналитического применения как твердофазных реагентов для СФ определения формальдегида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе применяли тетраетоксисилан (ТЕОС) фирмы Aldrich. Как структуро-направляющие агенты использовали нПАВ: аддукт монолаурата сорбитана Tween 20 и триблок сополимер (ТБК) – Pluronic F 127 (PF 127) "Merck".

Водные растворы полиэлектролитов: поливинилсульфокислоты (ПВСК) (4%-ный) и полистиролсульфокислоты (ПССК) (5%-ный) "Aldrich" применяли для получения модифицированных гибридных пленок (ГП). Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду.

Золь-гель синтез пленок, согласно [14], проводили путем кислотного гидролиза ТЕОС в присутствии нПАВ – Tween 20 и PF 127, которые вводили на начальной стадии гидролиза. Для синтеза ГП приготовленный золь перемешивали с растворами соответствующих органических полиэлектролитов. Полученный золь наносили микропипеткой с дозатором на подложку (покровные стекла для микроскопа 24х24 мм), далее стекло помещали на миницентрифугу. Пленки полученные по процедуре spin-coating, высушивали на воздухе. Для удаления несвязанного ПЭ и темплатов все пленки перед работой обрабатывали водно-этанольным 1 моль/л раствором HCl в течении 2,5 часов и промывали водой, согласно [15].

В работе использовали красители, представленные в табл. 1. Растворы этих красителей ($2{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л) после перекристаллизации, а также раствор $KBrO_3$ (0,25 моль/л) (квалификации х.ч.) готовили путем растворения точных навесок в воде.

Исходный раствор формальдегида (H_2CO) (приблизительно 1,0 моль/л) готовили разбавлением 37% раствора "Sigma-Aldrich" водой. Рабочий раствор (0,01 моль/л) готовили разбавлением водой исходного в день эксперимента. Точную концентрацию раствора определяли титриметрически сульфитным методом [16].

© О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю. И. Шмайденко

Сорбцию катионных красителей синтезированными ГП исследовали спектрофотометрически. Для этого стекло с ГП опускали на 40 мин в 5 мл $2{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л нейтрального (pH 6,0) водного раствора красителя, далее стекло вынимали, промывали водой и высушивали на воздухе. Сорбцию красителя контролировали по остатку в водной фазе и на поверхности пленки, измеряя оптическую плотность водного раствора красителя и пленки до и после сорбции при λ_{max} относительно воды (для растворов) или немодифицированной красителем пленки (для поверхности).

Изменение оптической плотности ГП рассчитывали по формуле:

$$\Delta A_{\lambda\ \max} = A_{\lambda\ \max}^{ГП\ -\ крас} - A^{ГП},$$

где $A_{\lambda\max}^{ГП-крас}$ – оптическая плотность ГП, модифицированного красителем, а $A^{ГП}$ – оптическая плотность не модифицированного ГП. Степень вымывания красителей из ГП ($\Delta A_{\lambda max}$,%) оценивали по изменению оптической плотности ГП после контакта водой и рассчитывали по формуле:

$$\Delta A_{,}\% = \frac{\Delta A^{ГП-крас} - \Delta A^{,ГП-крас}}{\Delta A^{ГП-крас}} \cdot 100,$$

где $\Delta A^{ГП\text{-крас}}$ и $\Delta A^{'ГП\text{-крас}}$ – оптическая плотность ГП-краситель до и после контакта с водой при λmax красителя.

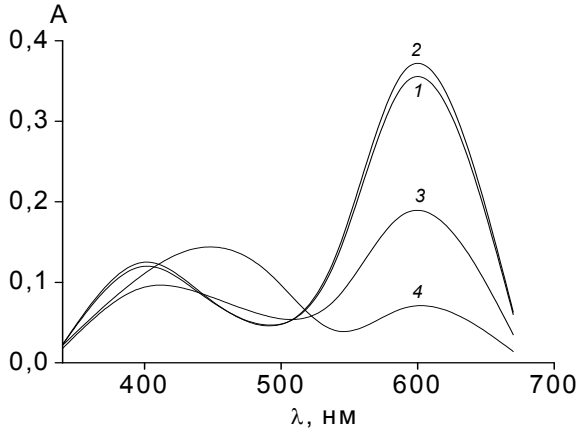


Рис.1. ***Спектры поглощения растворов МЗ в отсутствие (1), а также в присутствии H_2CO (2), $KBrO_3$ (3) и смеси $KBrO_3$ и H_2CO (4). Концентрации, моль/л: МЗ – 5.10^{-5}, $KBrO_3$ – 0,1, H_2CO – 2.10^{-4}, pH 2,0, время контакта 5 мин.***

Степень обесцвечивания красителей на поверхности ГП под действием бромата калия $\Delta A_{\lambda max}$,(%) рассчитывали по приведенной выше формуле, где $\Delta A^{ГП\text{-крас}}$ и $\Delta A^{'ГП\text{-крас}}$ – оптическая плотность ГП-краситель до и после контакта с окислителем при λmax красителя при pH 2,0.

Необходимые значения pH растворов создавали 0,1 моль/л растворами H_2SO_4, HCl и NaOH. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов и пленок, модифицированных красителями, регистрировали на спектрофотометре СФ - 46 и фотоэлектроколориметре КФК - 2МП. Значение pH растворов контролировали иономером И - 130.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

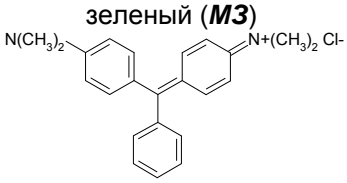
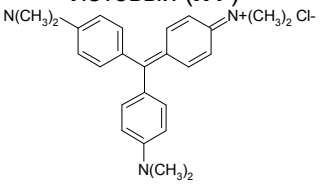
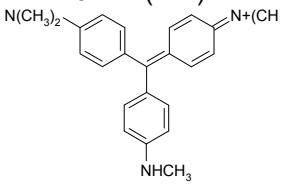
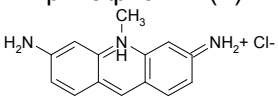
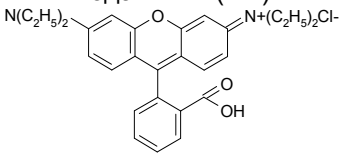
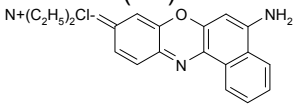
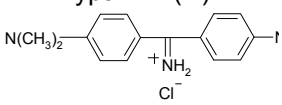
1. Сорбция и окислительно-восстановительные свойства основных красителей на поверхности ГП

При выборе оптимального красителя для последующего сорбционно-фотометрического определения формальдегида были поставлены следующие условия: высокий молярный коэффициент поглощения раствора красителя, что важно для детектирования его микроколичеств на поверхности ГП; прочное закрепление красителя в пленке и его удерживание на поверхности в нейтральной и слабокислой среде; участие сорбированного красителя в реакциях окисления-восстановления в присутствии бромата и формальдегида, что должно сопровождаться заметным изменением окраски модифицированного ГП.

Как окислитель был выбран $KBrO_3$, который имеет достаточно высокий окислительно-восстановительный потенциал в кислой бреде и ранее применялся для определения формальдегида в водных растворах. При действии 0,1 моль/л $KBrO_3$ на $1\cdot10^{-4}$ моль/л водные растворы каждого из изученных реагентов при pH 1,0 за 40 мин заметного изменения окраски или обесцвечивания не наблюдали, кроме растворов МЗ. После добавления в исследуемую систему формальдегида было отмечено значительное ускорение обесцвечивания исследуемых растворов, причем, скорость обесцвечивания красителей значительно возрастала в ряду: *НГ < РВ, Т, А, КФ, МЗ < МФ.* В отсутствие бромата формальдегид практически не оказывал на исследуемые красители никакого эффекта при указанном pH.

Спектры поглощения раствора МЗ при pH 2,0 в отсутствие и присутствии окислителя представлены на рис. 1. В присутствии $KBrO_3$ заметно уменьшение максимума поглощения при λ_{max} = 617 нм. Данный эффект может быть вызван образованием продукта окисления МЗ в результате отщепления двух электронов от молекулы МЗ согласно описанной схемы [17]. Дополнительное введение формальдегида в реакционную смесь приводило к более заметному уменьшению максимума при 617 нм и появлению нового пика при 450 нм (рис. 1)..

Таблица 1. Исследуемые в работе катионные красители

Триарилметановые красители производные ди- и триаминотриарилметана	Малахитовый зеленый (***МЗ***) 	Кристаллический фиолетовый (***КФ***) 	Метиловый фиолетовый (***МФ***) 
	λ_{max}* = 617 нм	λ_{max} = 590 нм	λ_{max} = 585 нм
Акридиновые	***Ксантеновые красители***	***Оксазиновые***	***Диарилметановые***
Трипафлавин (***Т***) 	Родамин В (***РВ***) 	Нильский голубой (***НГ***) 	Аурамин (***А***) 
λ_{max} = 450 нм	λ_{max} = 543 нм	λ_{max} = 640 нм	λ_{max} = 434 нм

*λ_{max} приведены для водного раствора каждого красителя.

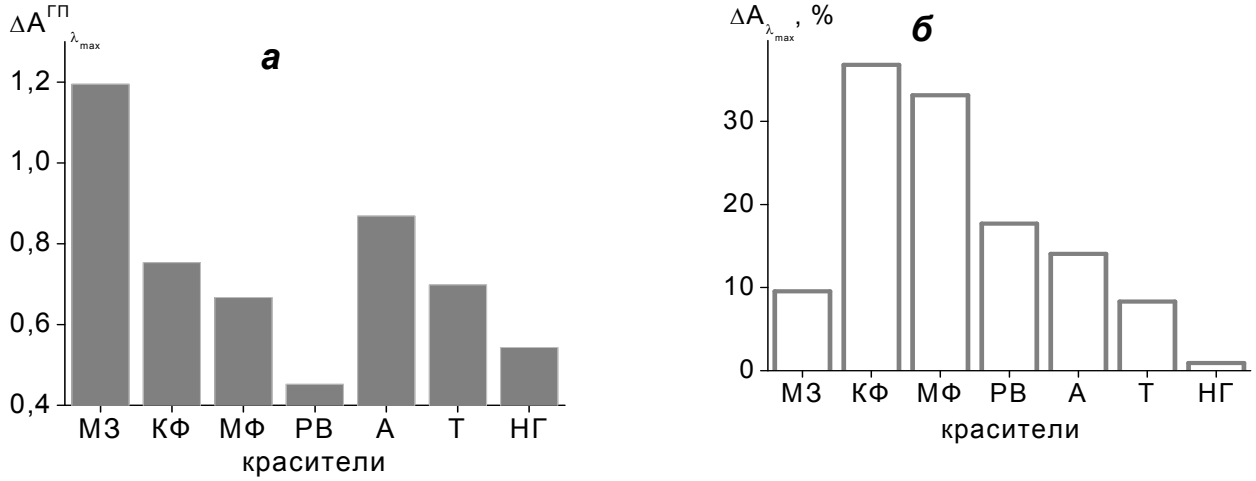


Рис. 2. ***(а) Интенсивность оптической плотности ГП-краситель; (б) степень вымывания красителей с поверхности ГП после 40 мин контакта с водой.***

На рис. 2а приведены значения оптических плотностей ГП, модифицированных красителями (ГП-краситель) при λ_{max} этих красителей, а также степень вымывания красителей из пленок (рис. 2б) при их контакте с водной фазой при pH 2,0.

В ряду изученных веществ наиболее интенсивная сорбция красителей поверхностью ГП наблюдалась для представителей трифенилметанового ряда, в особенности *МЗ*, а также *А* и *Т* (рис 2а).

© О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю. И. Шмайденко

При этом соотношение: интенсивность оптической плотности ГП-краситель / степень вымывания красителя с поверхности при pH 2,0 спадала в ряду: *НГ >> МЗ >> Т > А > РВ ≥ МФ, КФ.*

Более слабое удерживание молекул КФ и МФ пленкой по сравнению с МЗ может быть результатом доминирования двухзарядной протонированной формы этих красителей на поверхности, по сравнению с МЗ при исследуемом pH 2,0, (константа диссоциации протонированных форм в водном растворе для КФ: pK_{a1} = 1,7; pK_{a2} = 2,3; для МЗ pK_{a1} = 1,3.) [18].

Кроме того, известно, что МЗ наименее склонен к агрегации в водных растворах, по сравнению с другими изученными трифенилметановыми красителями. На сорбцию ксантенового красителя РВ, очевидно, оказывает влияние карбоксильная группа, понижающая общий положительный заряд молекулы. На основании полученных данных можно сделать вывод, что при модифицировании ГП основными красителями решающую роль играет ионообменный механизм.

Было изучено действие бромата, формальдегида и их смеси на СФ характеристики ГП, модифицированных красителями: НГ, МЗ, Т и А. Наиболее заметные изменения в спектрах поглощения ГП-краситель при pH 2,0 наблюдались для системы *ГП-МЗ*. Дальнейшие исследования проводили именно с этим красителем.

Сравнение спектров поглощения растворов МЗ и ГП-МЗ при одинаковых условиях показало, что они заметно отличаются. Были исследованы протолитические равновесия МЗ на поверхности ГП.

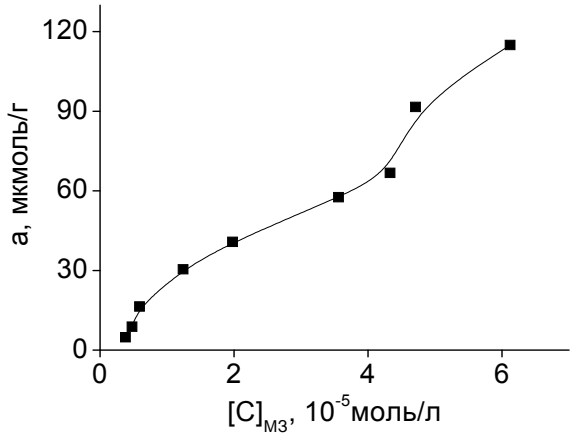


Рис. 3. ***Изотерма сорбции МЗ ГП; pH 6,0, Vв.ф. = 5,0 мл, $m_{пленки}$ = 1мг.***

2. Кислотно-основные равновесия МЗ в водном растворе и на поверхности ГП

Образование протонированной двухзарядной и депротонированнной однозрядной форм МЗ ($НМЗ^{2+}$ и $МЗ^{+}$) сопровождается изменениями в спектрах поглощения красителя ($\lambda_{макс}$ = 450 и 590 нм соответственно), поэтому нами использован СФ метод Очевидно, окисление МЗ на поверхности проходит через промежуточные стадии, что можно описать схемой:

Влияние концентрации бромата на исследуемую реакцию было изучено в диапазоне концентраций 0,01–0,2 моль/л в присутствии формальдегида и без него (холостой опыт) (рис. 5).

расчета условной константы диссоциации (pK_a') $НМЗ^{2+}$ в растворе и на поверхности ГП [19]. Показано, что для раствора МЗ pK_a' = 1,3 ± 0,1, что согласуется с литературными данными [17], тогда как в пленке pK_a' = 2,2 ± 0,3. Исходя из полученных данных следует, что в условиях эксперимента (при pH = 2,0) в пленке присутствует как двухзарядная протонированная форма красителя $НМЗ^{2+}$, так и однозарядная форма $МЗ^{+}$.

Частичное подавление диссоциации протонированной формы красителя $НМЗ^{2+}$ в пленке может быть вызвано его взаимодействием с сульфогруппами ПЭ.

3. Изотерма сорбции МЗ ГП

$$HM3^{2+}(\mathrm{Red}) \xrightarrow{+KBrO_3} M3(Ox_1) \xrightarrow{+KBrO_3} M3(Ox_2)$$

Время установления равновесия сорбции красителя на ГП, составляет 60 мин. Изотерму сорбции МЗ синтезированными ГП (рис. 3), можно отнести к L_3 типу [20]. В дальнейшем сорбцию красителя ГП проводили из растворов с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Краситель, сорбированный ГП, практически не вымывался водой при pH 5–6, в то же время при pH 2,0 наблюдалось частичное вымывание МЗ, вследствие увеличения положительного заряда. В дальнейшем ГП после сорбции красителя предварительно выдерживали в воде 40 мин при необходимом pH. При этом оптическая плотность ГП-МЗ приобретала постоянное значение.

4. Окислительно-восстановительные характеристики ГП-МЗ

Спектры поглощения МЗ на поверхности после контакта с окислителем отличаются от спектров красителя в растворе при прочих одинаковых условиях реакции. Сразу после контакта ГП-МЗ с растворами бромат-иона или смеси бромата с формальдегидом на поверхности ГП фиксируется появление длинноволнового максимума при λ_{max} = 590 нм, который со временем уменьшается (рис. 4) как и в случае окисления МЗ в растворе.

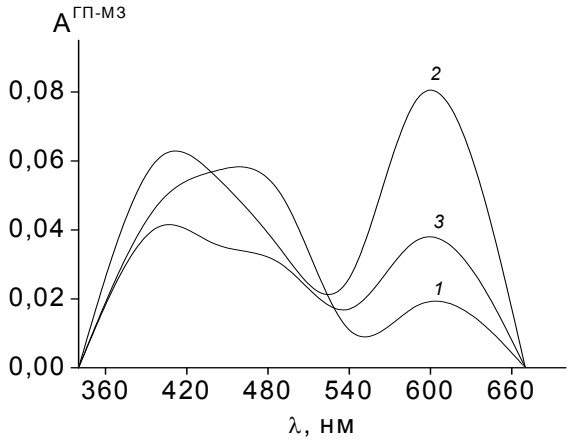


Рис.4. ***Спектры поглощения ГП-МЗ до (1) и после контакта с растворами $KBrO_3$ (2) и $KBrO_3$ и H_2CO (3). Концентрации, моль/л: $KBrO_3$ – 0,1, H_2CO – 2.10^{-4}, t = 26 ± 2°C, pH 2,0, время контакта 15 мин.***

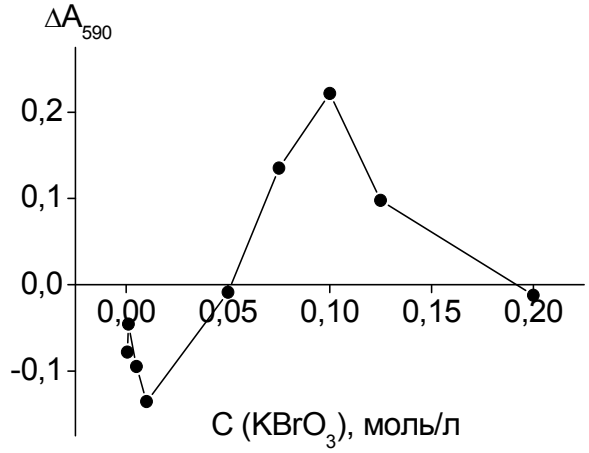


Рис.5. ***Изменение оптической плотности ГП-МЗ после контакта с растворами $KBrO_3$(A1) и $KBrO_3$+ H_2CO (A2) от концентрации $KBrO_3$ в растворе, где ΔA_{590} = A1 – A2. C (H_2CO) = 7.10^{-5} моль/л, t= 26 ± 2°C, pH 2,0, время контакта 5 мин.***

В присутствии формальдегида изменения в спектрах ГП-МЗ более заметны.

Реакция достигает равновесия за 15 мин. За пять минут окисление МЗ проходит на 95%. В дальнейшем контроль реакции осуществляли, фиксируя изменение оптической плотности ГП-МЗ при λ = 590 нм через 5 минут контакта.

Такое изменение в спектрах поглощения МЗ может свидетельствовать о более сложном механизме окисления красителя на поверхности ГП.

При концентрации бромата в диапазоне 0,01–0,05 моль/л прирост длинноволнового максимума поглощения ГП-МЗ при λ_{max} = 590 нм больший в присутствии формальдегида, чем в его отсутствие. При дальнейшем увеличении концентрации бромата 0,05–0,2 моль/л наблюдается обратный эффект.

При концентрации бромата более 0,2 моль/л формальдегид практически не влияет на спектры красителя. Полученные результаты могут свидетельствовать, что при концентрации бромат-иона менее 0,05 моль/л формальдегид ускоряет образование на поверхности ГП-МЗ окисленной формы МЗ (Ox_1) (λ_{max} = 590 нм). При концентрации бромата 0,05–0,2 моль/л окисление МЗ проходит далее по предложенной схеме с образованием продукта МЗ (Ox_2) (λ_{max} = 400 нм). Оптимальной была выбрана концентрация $KBrO_3$ 0,1 моль/л.

Существенное влияние на процесс окисления красителя в присутствии исследуемых соединений имеет pH среды. Наиболее заметным являлось изменение оптической плотности ГП-МЗ при pH 1,5–2,0.

Влияние температуры на скорость протекания реакции на поверхности ГП изучали в диапазоне 16–26°C. Наиболее воспроизводимые данные были получены при t = 26 ± 2°C.

5. Аналитические параметры системы ГП-МЗ

При оптимальных условиях, а именно: концентрация $KBrO_3$ – 0,1 моль/л, pH = 2,0, t = 26 ± 2°C, время контакта 5 мин был получен градуировочный график (ГГ) для определения формальдегида с использованием ГП-МЗ. Уравнение ГГ имеет вид: ΔA_{590},(%) = -1,05 + 0,99·C(·10^5, моль/л) (R^2 = 0,99). График линеен в диапазоне концентраций формальдегида $5 \cdot 10^{-5}$–$2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Предел обнаружения по 3S критерию – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Относительное стандартное отклонение трех параллельных анализов (C (H_2CO) = $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) составляет 1,2% (S_r = 0,02). Определению $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л формальдегида не мешает 150-кратный избыток NaCl, 10-кратный избыток фосфат-иона, глюкозы; мешают эквивалентные количества мочевины, этилового спирта и глицерина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Показано, что из серии исследуемых основных красителей малахитовый зеленый наиболее интенсивно сорбируется и прочно удерживается гибридной пленкой (ГП), а также вступает в окислительно-восстановительную реакцию с броматом калия на поверхности ГП;

© О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю. И. Шмайденко

• Введение в реакционную смесь помимо $KBrO_3$ формальдегида способствует более интенсивному окислению красителя, что было использовано для разработки методики определения формальдегида с помощью ГП, модифицированных малахитовым зеленым;

• Оптимизированы условия реакции окисления-восстановления и получен градуировочный график для спектрофотометрического определения формальдегида в водных растворах с помощью синтезированных ГП.

ЛИТЕРАТУРА

1. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human / Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxy-2-propanol. Lyon, France, 2006. – V.-88,478p.

2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования = Maximum allowable concentrations (MACs) of chemicals in the water of water objects used for drinking and domestic-recreation purposes. – Взамен ГН 2.1.5.585а-96, ГН 2.1.5.689-98, СП 2.1.5.761-99, ГН 2.1.5.963а-00, ГН 2.1.5.1093-02; Введ. 15.06.03. – Минздрав РФ, Москва.

3. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М.: Химия, 1990. – 272 с.

4. Ensafi A., Nazemi Z. Determination of Formaldehyde by its Catalytic Effect on the Oxidation of Pyrogallol Red by Bromate Using Flow Injection Spectrofotometric Detection // Журн. Аналит. Химии. – 2007. – т. – 62. – № 19. – С. 1096 –1100.

5. Лурьє Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

6. Maeda Y., Hu X., Iton S., Kitano M., Takenaka N., Bandow H., Munemori M. Continuous Determination of Gaseous Formaldehyde by a Chemiluminescence Method // Analyst. – 1994. – V. 119. – I. 10. – P. 2237–2240.

7. Lu X., Lu M., Yin F. Determination of Formaldehyde in Waste Water by Lucigenin Chemilummescence // Analyt. Lett. – 1992. – V. 25. – I. 11. – P. 2073–2081.

8. Li B., Liu M., Zhang Z., Xu Ch. Flow-Injection Chemiluminescence Determination of Formaldehyde with a Bromate-Rhodamine 6G System // Analyt. Sciences. – 2003. – 19. – P. 1643–1646.

9. Afkhami A., Rezaei M. Sensitive Spectrophotometric Determination of Formaldehyde by Inhibition of the Malachite Green–Sulfite Reaction // Microchem. J. 1999. – 63. M P. 243–249.

10. Mohr G. New Chromoreactands for the Detection of Aldehydes, Amines and Alcohols // Sensors and Actuators B. – 2003. – 90. – P. 31–36.

11. Jerónimo P., Araújo A., M., Montenegro Conceiçäo. Optical Sensors and Biosensors Based on Sol–Gel Films // Talanta. – 2007. – 72. M P. 13–27.

12. Schulz-Ekloff G., Wöhrle D., Duffel B., Schoonheydt R. Chromophores in Porous Silicas and Minerals: Preparation and Optical Properties // Micropor. and Mesopor. Mat. – 2002. – 51. – P. 91–138.

13. Моторіна А., Наджафова О., Мазьєр М. Сорбція фосфоровмісних похідних ціанінових барвників плівковими покриттями на основі діоксиду силіцію та катіонообмінних поліелектролітів // Вісн. Київ. ун-ту. Київський університет. – 2008. – 47. – С. 21–23.

14. Brinker C.I., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – San Diego Academic Press, 1990. – 260 p.

15. Fan Y., Y. Feng, Shi Z., Wang J. Ordered Mesoporous Silica Coated Capillary for in-tube Solid Phase Microextraction Coupled to High Performance Liquid Chromatography // Analyt. Chim. Acta.–2005.– 543.– P.1–8.

16. Уокер Дж. Формальдегид. – Госхимиздат, 1957. – 608 с.

17. Органическая электрохимия // Под ред. Брейзера М. и Лунда Х. – М.: Химия, 1988. – 462 с.

18. Jessop J., Goldie S., Scranton A., Blanchard G., Rangarajan Bh., Capodieci L., Subramanian R., Templeton M. Characterizing Acid Mobility in Chemically Amplified Resists via Spectroscopic Methods // Proc. SPIE. – 1999. – 3678. – P. 914-922.

19. Булатов М. И., Калинкин И. П. // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

20. Giles C., MacEwan T., Nakhwa S., Smith D. System of Classification of Solution Adsorption Isoterms, and its Use in Measurement of Specific Surface Areas of Solids // Studies In Adsorption. – 1960. – 11. – P. 3973–3993.